



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103189372 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

---

(21) 申请号 201180052755. 0 *C07D 317/20* (2006. 01)  
(22) 申请日 2011. 11. 11 *C07D 319/06* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C08L 67/04* (2006. 01)  
61/412, 699 2010. 11. 11 US *C08L 27/06* (2006. 01)  
*C09D 167/04* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C09D 127/06* (2006. 01)  
2013. 05. 03  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2011/060452 2011. 11. 11  
(87) PCT申请的公布数据  
W02012/065116 EN 2012. 05. 18  
(71) 申请人 赛格提斯公司  
地址 美国明尼苏达州  
(72) 发明人 B·D·马伦 M·D·斯考特  
C·M·雷毕格 M·J·特乔沙  
D·J·扬特兹  
(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所  
11313  
代理人 孟锐  
(51) Int. Cl.  
*C07D 407/12* (2006. 01)

权利要求书8页 说明书36页

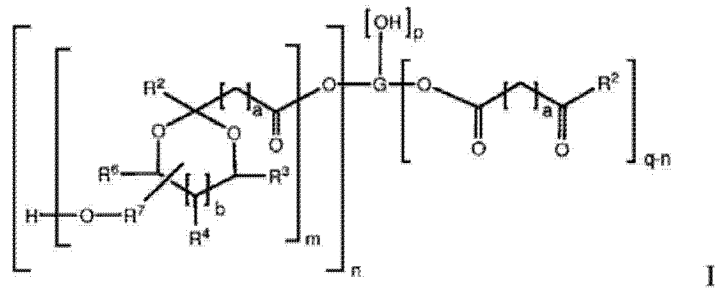
---

(54) 发明名称  
多羟基缩酮酯加合物、其制造方法和用途

(57) 摘要

本文公开了通过在烃多元醇和至少 1.5 当量的酮基羧基之间形成酯以生产中间体酮基羧酸酯而获得的多羟基缩酮加合物。然后, 中间体聚酮基羧酸酯被缩酮化以生产多羟基缩酮加合物, 该多羟基缩酮加合物可以用于提供聚合物组合物。

1. 一种用于制造多羟基缩酮加合物 I 的方法



其中

G 是聚酯、聚醚、聚碳酸酯、或具有 t 的化合价的 C2-32 亚烃基, 其中 t=2-12,

每个 R<sup>2</sup> 独立地是 C1-6 烷基,

每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢、C1-6 烷基、其中 R<sup>8</sup> 是 C1-4 烷基的 -OR<sup>8</sup>、或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-4 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup>,

每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基、或被一个其中 R<sup>8</sup> 是 C1-3 烷基的 -OR<sup>8</sup> 基团或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-2 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup> 取代的 C1-6 亚烷基,

每个 a 独立地 =0-3,

每个 b 独立地 =0-1,

每个 m 独立地 =1-50,

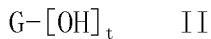
p=0-11,

q-n=0-10, 且

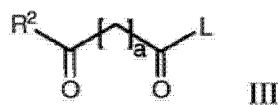
n=1-12, 条件是 p+n ≥ 2, q ≥ n, 且 p+(q-n)+n=t, 其中 t=2-12, 且是 G 的化合价,

所述方法包括:

(a) 使多元醇 II,

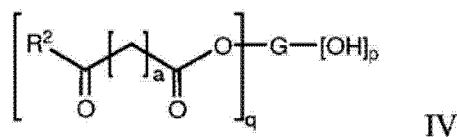


与酮基羧基化合物 III 在酯化催化剂的存在下进行酯化



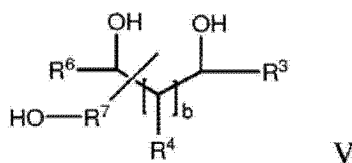
其中 L 是羟基、卤化物、-OC(=O)R<sup>11</sup>、或其中 R<sup>11</sup> 是 C1-3 烷基的 -OR<sup>11</sup>, 以形成酮基羧酸酯

IV



其中 p=0-11, 且 q=1-12, 条件是 p+q ≥ 2, 且 p+q=t ; 和

(b) 使酮基羧酸酯 IV 与过量的多元醇 V



在缩酮化催化剂的存在下进行缩酮化, 以提供所述缩酮加合物 I。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述酯化催化剂是硫酸、芳基磺酸、芳基磺酸水合物、对甲苯磺酸一水合物、甲烷磺酸、樟脑磺酸、十二烷基苯磺酸、高氯酸、氢溴酸、或盐酸酯化催化剂、或包含前述催化剂中的至少一种的混合物、或四醇钛、三醇铝、醇锡(II)、羧酸锡、有机锡醇盐、有机锡羧酸盐、或包含前述催化剂中的至少一种的组合。

3. 根据权利要求 1-2 所述的方法,其中所述酯化催化剂是多相的。

4. 根据权利要求 1-3 所述的方法,其中所述多元醇 II 与所述酮基羧基化合物 III 的所述酯化是在约 100 至约 260°C 的温度下和在大气压下或在约 10 至小于 760 托的真空下进行的。

5. 根据权利要求 1-4 所述的方法,其中所述酮基羧酸酯 IV 在所述缩酮化之前不被分离。

6. 根据权利要求 1-4 所述的方法,其中所述酮基羧酸酯 IV 在所述缩酮化之前被分离。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述分离是通过洗涤或结晶以产生分离的、结晶的酮基羧酸酯 IV。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述分离的、结晶的酮基羧酸酯 IV 在缩酮化之前被重结晶。

9. 根据权利要求 1-8 所述的方法,其中所述缩酮化催化剂是樟脑磺酸或多相阳离子交换树脂。

10. 根据权利要求 1-8 所述的方法,其中所述缩酮化催化剂与所述酯化催化剂相同。

11. 根据权利要求 1-10 所述的方法,其中所述酮基羧酸酯 IV 与所述多元醇 V 的所述缩酮化是在约 60 至约 200°C 的温度下在真空下或在惰性气体吹扫下进行的。

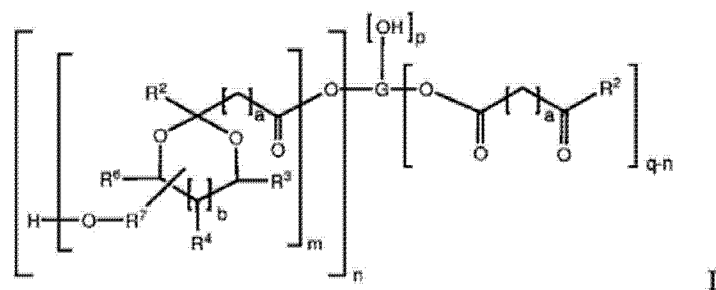
12. 根据权利要求 1-10 所述的方法,其中通过酮基羧酸酯 IV 的结晶从包含缩酮加合物 I 的所述缩酮化混合物分离过量的酮基羧酸酯 IV。

13. 根据权利要求 1-10 所述的方法,包括从包含缩酮加合物 I 的所述缩酮化混合物倾析过量的多元醇 V。

14. 一种组合物,包含:

基本上没有过渡金属;和

多羟基缩酮加合物 I



其中

G 是聚酯、聚醚、聚碳酸酯或 C2-32 亚烷基,每个具有 t 的化合价,其中 t=2-12,

每个 R<sup>2</sup> 独立地是 C1-6 烷基,

每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢、C1-6 烷基、其中 R<sup>8</sup> 是 C1-4 烷基的 -OR<sup>8</sup>、或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-4 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup>,

每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基、或被一个其中 R<sup>8</sup> 是 C1-3 烷基的 -OR<sup>8</sup> 基团或其中 R<sup>9</sup> 是

C1-2 烷基的  $-C(O)R^9$  取代的 C1-6 亚烷基,

每个 a 独立地 =0-3,

每个 b 独立地 =0-1,

每个 m 独立地 =1-50,

$p=0-11$ ,

$q-n=0-10$ , 且

$n=1-12$ , 条件是  $p+n \geq 2$ ,  $q \geq n$ , 且  $p+(q-n)+n=t$ 。

15. 根据权利要求 1-14 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-32 亚烷基、C2-32 亚烯基、C4-8 环亚烷基、C5-8 环亚烯基、C6-12 亚芳基或 C2-32- $(R^{12})_uR^{12}-$ , 其中每个  $R^{12}$  是亚甲基、亚乙基、1, 3- 亚丙基或 1, 2- 亚丙基, 且  $u=1-31$ ,

每个  $R^2$  独立地是 C1-3 烷基,

每个  $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^6$  各自独立地是氢或 C1-3 烷基,

每个  $R^7$  独立地是 C1-6 亚烷基,

每个 a 独立地 =0-3,

每个 b 独立地 =0-1,

每个 m 独立地 =1-40,

$p=0-11$ ,

$q-n=0-10$ , 且

$n=1-12$ , 条件是  $p+n \geq 2$ ,  $q \geq n$ , 且  $p+(q-n)+n=t$ 。

16. 根据权利要求 1-15 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-8 亚烷基、C2-8 亚烯基、C6-12 亚芳基或 C4-16- $(R^{12})_uR^{12}-$ , 其中每个  $R^{12}$  独立地是亚乙基、1, 3- 亚丙基或 1, 2- 亚丙基, 且  $u=1-7$ ,

每个  $R^2$  独立地是 C1-3 烷基,

每个  $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^6$  独立地是氢或 C1-3 烷基,

每个  $R^7$  独立地是 C1-6 亚烷基,

每个 a 独立地 =0-3,

每个 b 独立地 =0-1,

每个 m 独立地是 1-30,

$p=0-11$ ,

$q-n=0-10$ , 且

$n=1-12$ , 条件是  $p+n \geq 2$ ,  $q \geq n$ , 且  $p+(q-n)+n=t$ 。

17. 根据权利要求 1-16 所述的方法或组合物, 其中

$p=0-9$ ,

$q-n=1-8$ , 且

$n=1-10$ , 条件是  $p+n \geq 2$ ,  $q \geq n$ , 且  $p+(q-n)+n=t$ 。

18. 根据权利要求 1-17 所述的方法或组合物, 其中

$p=0-7$ ,

$q-n=1-6$ , 且

$n=1-8$ , 条件是  $p+n \geq 2$ ,  $q \geq n$ , 且  $p+(q-n)+n=t$ 。

19. 根据权利要求 1-18 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-6 亚烷基或  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$ ,

m=1 至 5, 且

或者 n=1 且 p=1, 或者 n=2 且 p=0。

20. 根据权利要求 1-16 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-8 亚烷基或 C4-9- $(\text{R}^{12}\text{O})_u\text{R}^{12}-$ , 其中每个  $\text{R}^{12}$  独立地是亚乙基、1, 3- 亚丙基或 1, 2- 亚丙基, 且 u=1-2,

每个  $\text{R}^2$  独立地是 C1-3 烷基,

每个  $\text{R}^4$  独立地是氢或 C1-3 烷基,

每个  $\text{R}^7$  独立地是 C1-6 亚烷基,

每个 a 独立地是 1-2,

每个 b 独立地 =0-1,

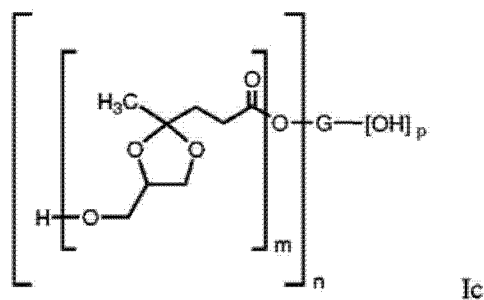
每个 m 独立地 =1-20,

p=0-11,

q-n=0-10, 且

n=1-12, 条件是  $p+n \geq 2$ , 且  $p+n=t$ 。

21. 根据权利要求 1-20 所述的方法或组合物, 其中多羟基缩酮加合物 I 是



其中

G 是 C2-32 亚烷基、C2-32 亚烯基、C4-8 环亚烷基、C5-8 环亚烯基、C6-12 亚芳基或 C1-32- $(\text{R}^{12}\text{O})_u\text{R}^{12}-$ , 其中每个  $\text{R}^{12}$  独立地是亚甲基、亚乙基、1, 3- 亚丙基或 1, 2- 亚丙基, 且 u=1-31,

每个 m 独立地 =1-50,

n=1-5, 且

p=0-5, 条件是  $p+n=2-6$ 。

22. 根据权利要求 21 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-16 亚烷基、C2-16 亚烯基、C6-12 亚芳基或 C2-16- $(\text{R}^{12}\text{O})_u\text{R}^{12}-$ , 其中  $\text{R}^{12}$  是亚乙基或 1, 3- 亚丙基, 且 u=1-15,

每个 m 独立地 =1-40,

p=0-4, 且

n=1-5, 条件是  $p+n=2-5$ 。

23. 根据权利要求 21-22 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-6 亚烷基或 C4-12- $(\text{R}^{12}\text{O})_u\text{R}^{12}-$ , 其中  $\text{R}^{12}$  是亚乙基或 1, 3- 亚丙基, 且 u=1-5,

每个 m 独立地 =1-30,

p=0-3, 且

n=1-4, 条件是 n+p=2-4。

24. 根据权利要求 21-23 所述的方法或组合物, 其中

G 是 C2-6 亚烷基或 C4-10-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基, 且 u=1-4,

每个 m 独立地是 1-20,

p=0-2, 且

n=1-3, 条件是 n+p=2-3。

25. 根据权利要求 21-24 所述的方法或组合物, 其中

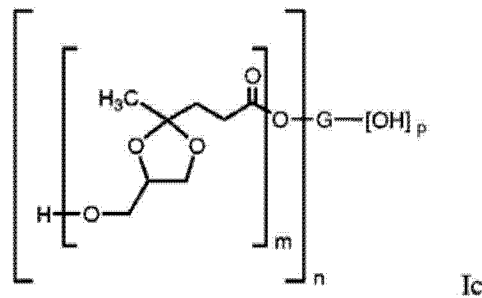
G 是 C2-6 亚烷基或 C4-10-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基, 且 u=1-4,

每个 m 独立地 =1-10,

p=0, 且

n=1-3。

26. 根据权利要求 1-19 所述的方法或组合物, 其中多羟基缩酮加合物 I 是



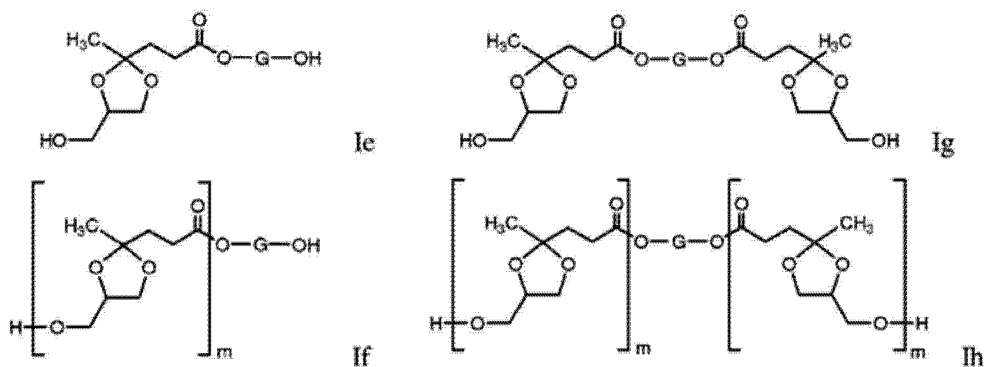
其中

G 是 C2-6 亚烷基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-,

每个 m 独立地 =1 至 10, 且

n=1 且 p=1, 或 n=2 且 p=0。

27. 根据权利要求 16 所述的方法或组合物, 其中多羟基缩酮加合物 I 是

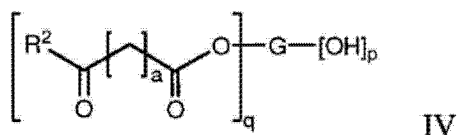


其中

G 是 C2-6 亚烷基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-, 且

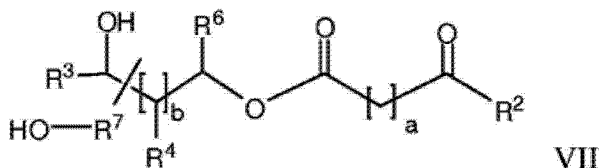
每个 m 独立地 =1 至 50。

28. 根据权利要求 1-27 所述的方法或组合物, 还包括酮基羧酸酯 (IV),



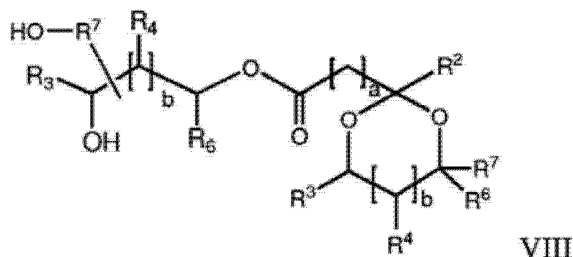
IV

羟基酮基酯 (VII),



VII

或羟基缩酮酯 (VIII),



VIII

或包括前述中的至少一种的组合,其中

每个  $R^2$  独立地是 C1-6 烷基,

每个  $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^6$  各自独立地是氢、C1-6 烷基、其中  $R^8$  是 C1-4 烷基的  $-OR^8$ 、或其中  $R^9$  是 C1-4 烷基的  $-C(O)R^9$ ,

每个  $R^7$  独立地是 C1-6 亚烷基、或被一个其中  $R^8$  是 C1-3 烷基的  $-OR^8$  基团或其中  $R^9$  是 C1-2 烷基的  $-C(O)R^9$  取代的 C1-6 亚烷基,

每个 a 独立地 =0-3,

每个 b 独立地 =0-1,

$p=0-11$ , 且

$q=0-11$ ,

$p=0-11$ , 且

$q=1-12$ , 条件是  $p+q \geq 2$ , 且  $q+p$  是 G 的化合价。

29. 根据权利要求 28 所述的方法或组合物,其中酮基羧酸酯 IV、羟基酮基酯 VII 或羟基缩酮酯 VIII 中的至少一种以基于所述组合物的总重量的 0-10wt% 的量存在。

30. 一种聚合物组合物,包含:

聚合物;和

权利要求 1-32 所述的多羟基缩酮酯加合物 I 或组合物。

31. 根据权利要求 30 所述的聚合物组合物,其中所述聚合物是热塑性的。

32. 根据权利要求 30 所述的聚合物组合物,其中所述聚合物是聚乳酸、聚氯乙烯、聚缩醛、聚烯烃、聚硅氧烷、聚丙烯酸、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、多芳基化合物、聚芳基砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚苯并噁唑、聚苯酐、聚缩醛、聚酞、聚乙烯醚、聚乙烯基硫醚、聚乙烯醇、聚乙烯酮、聚卤乙烯、聚乙烯腈、聚乙烯酯、多磺酸盐、聚硫化物、聚硫酯、聚砜、聚磺酰胺、聚脲、聚磷腈、聚硅氮烷、或包括前述有机聚合物中的至少一种的组合。

33. 根据权利要求 30 所述的聚合物组合物,还包括添加剂,其中所述添加剂是抗氧化剂、抗臭氧剂、热稳定剂、脱模剂、染料、颜料、抗菌剂、食用香料、香料分子、芳香族化合物、碱化剂、pH 缓冲液、调节剂、螯合剂、溶剂、表面活性剂、乳化剂、泡沫促进剂、助水溶物、增溶剂、悬浮剂、湿润剂、促进剂、紫外线吸收剂、或包括前述添加剂中的至少一种的组合。

34. 一种聚酯,包括衍生自羧二酸与权利要求 1-29 的所述多羟基缩酮加合物 I 或组合物的聚合的酯单元。

35. 一种聚碳酸酯,包括衍生自碳酸酯前体与权利要求 1-29 的所述多羟基缩酮加合物 I 或组合物的聚合的碳酸酯单元。

36. 一种组合物,包含氨基树脂与权利要求 1-29 的所述多羟基缩酮加合物 I 或所述组合物的反应产物。

37. 根据权利要求 36 所述的组合物,其中所述氨基树脂是三聚氰胺-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、苯并胍胺-甲醛树脂、甘脲-甲醛树脂、甲基化三聚氰胺-甲醛树脂、丁基化三聚氰胺-甲醛树脂、甲基化脲-甲醛树脂、或其组合。

38. 一种聚氨酯或聚脲,包括衍生自聚异氰酸酯与权利要求 1-32 的所述多羟基缩酮加合物 I 或所述组合物的聚合的氨基甲酸乙酯单元,且任选地还包括脲单元。

39. 根据权利要求 38 所述的聚氨酯或聚脲,其中所述聚氨酯或聚脲是刚性固体。

40. 根据权利要求 38 所述的聚氨酯或聚脲,其中所述聚氨酯或聚脲是柔性固体。

41. 根据权利要求 38 所述的聚氨酯或聚脲,其中所述聚氨酯或聚脲是刚性泡沫。

42. 根据权利要求 38 所述的聚氨酯或聚脲,其中所述聚氨酯或聚脲是半刚性泡沫。

43. 根据权利要求 38 所述的聚氨酯或聚脲,其中所述聚氨酯或聚脲是柔性泡沫。

44. 根据权利要求 38 所述的聚氨酯或聚脲,其中所述聚氨酯或聚脲是粘弹性泡沫。

45. 一种多元醇制剂,包含:

权利要求 1-29 的所述多羟基缩酮加合物 I 或所述组合物;

水;和

添加剂。

46. 根据权利要求 45 所述的多元醇制剂,其中所述添加剂是催化剂、发泡剂、阻燃剂和表面活性剂中的至少一种。

47. 一种包覆基材,包括:

具有表面的基材;和

涂层,其布置在所述表面上,其中所述涂层包含:

聚合物粘合剂,其包含权利要求 1-29 的多羟基缩酮加合物 I 的反应产物;和  
任选的颜料或染料。

48. 根据权利要求 47 所述的包覆基材,其中所述涂层是干膜。

49. 一种包覆基材的方法,包括:

使包含以下的涂层组合物:

聚合物粘合剂,其包含权利要求 1-29 的多羟基缩酮加合物 I 的反应产物,  
载体相,和

任选的颜料或染料,

与所述基材的表面进行接触以形成涂层;和

干燥所述涂层。

## 多羟基缩酮酯加合物、其制造方法和用途

[0001] 背景

[0002] 本公开内容涉及多羟基缩酮加合物、它们的制造方法以及其用途。

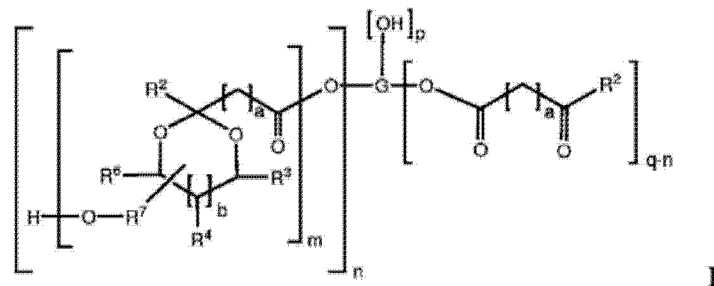
[0003] 目前许多已知的化学产品例如表面活性剂、增塑剂、溶剂和聚合物是通过不可再生的、昂贵的、石油源性或天然气源性原料化合物制造的。原材料成本高以及未来供应的不确定性需要发现和开发可以从廉价的可再生的生物质源性原料以及通过简单化学方法制备的表面活性剂、增塑剂、溶剂和聚合物。

[0004] 概述

[0005] 发明人于此已经发现用于制造用于聚合物制剂中以及用于生产聚合物的化学添加剂、尤其是缩酮多元醇加合物的方法。该方法利用生物源性原料，尤其是多元醇和氧代羧酸例如丙酮酸、乙酰乙酸和乙酰丙酸以及它们的相关衍生物。这些化合物可以来源于能够以工业规模制备的可再生的、非石油原料。由这两种类型的材料生产的化学产品可以满足对不基于石油或其他不可再生资源的廉价的、可再生的消费品和工业产品的需求。

[0006] 因此，本文公开了一种用于制造聚缩酮加合物 I 的方法

[0007]



[0008] 其中

[0009] G 是聚酯、聚醚、聚碳酸酯、或具有 t 的化合价的 C2-32 亚烃基，其中 t=2-12，

[0010] 每个 R<sup>2</sup> 独立地是 C1-6 烷基，

[0011] 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢、C1-6 烷基、其中 R<sup>8</sup> 是 C1-4 烷基的 -OR<sup>8</sup>、或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-4 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup>，

[0012] 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基、或被一个其中 R<sup>8</sup> 是 C1-3 烷基的 -OR<sup>8</sup> 基团或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-2 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup> 取代的 C1-6 亚烷基，

[0013] 每个 a 独立地 =0-3，

[0014] 每个 b 独立地 =0-1，

[0015] 每个 m 独立地 =1-50，

[0016] p=0-11，

[0017] q-n=0-10，且

[0018] n=1-12，条件是 p+n ≥ 2，q ≥ n，且 p+(q-n)+n=t，其中 t=2-12，且是 G 的化合价，

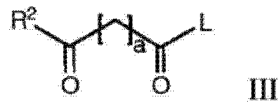
[0019] 所述方法包括：

[0020] (a) 使多元醇 II，

[0021] G-[OH]<sub>t</sub> II

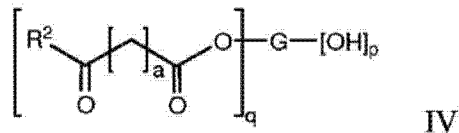
[0022] 与酮基羧基化合物 III 在酯化催化剂的存在下进行酯化

[0023]



[0024] 其中 L 是羟基、卤化物、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^{11}$ 、或其中  $\text{R}^{11}$  是 C1-4 烷基的  $-\text{OR}^{11}$ ，以形成酮基羧酸酯 IV

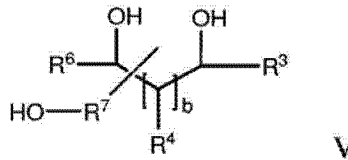
[0025]



[0026] 其中  $p=0-11$ ，且  $q=1-12$ ，条件是  $p+q \geq 2$ ，且  $p+q=t$ ；和

[0027] (b) 使酮基羧酸酯 IV 与过量的多元醇 V

[0028]



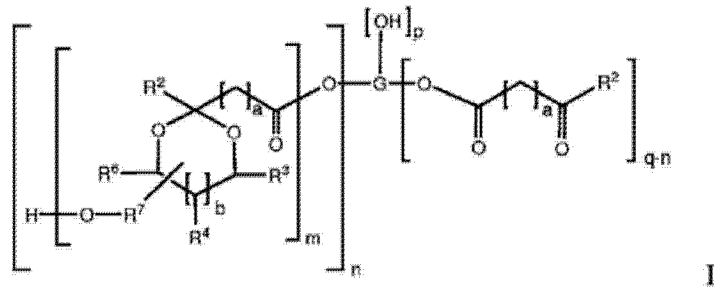
[0029] 在缩酮化催化剂的存在下进行缩酮化，以提供所述缩酮加合物 I。

[0030] 还公开一种组合物，该组合物包含：

[0031] 基本上没有过渡金属；和

[0032] 多羟基缩酮加合物 I

[0033]



[0034] 其中

[0035] G 是聚酯、聚醚、聚碳酸酯或 C2-32 亚烷基，每个具有 t 的化合价，其中  $t=2-12$ ，

[0036] 每个  $\text{R}^2$  独立地是 C1-6 烷基，

[0037] 每个  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $\text{R}^6$  各自独立地是氢、C1-6 烷基、其中  $\text{R}^8$  是 C1-4 烷基的  $-\text{OR}^8$ 、或其中  $\text{R}^9$  是 C1-4 烷基的  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ ，

[0038] 每个  $\text{R}^7$  独立地是 C1-6 亚烷基、或被一个其中  $\text{R}^8$  是 C1-3 烷基的  $-\text{OR}^8$  基团或其中  $\text{R}^9$  是 C1-2 烷基的  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$  取代的 C1-6 亚烷基，

[0039] 每个 a 独立地 =0-3，

[0040] 每个 b 独立地 =0-1，

[0041] 每个 m 独立地 =1-50，

[0042]  $q-n=0-10$ , 且

[0043]  $n=1-12$ , 条件是  $p+n \geq 2$ ,  $q \geq n$ , 且  $p+(q-n)+n=t$ 。

[0044] 在另一个方面, 聚合物组合物包括聚合物; 和如上所述的多羟基缩酮酯加合物 I 或组合物。

[0045] 在还另一个方面, 聚酯包括衍生自羧二酸与如上所述的多羟基缩酮酯加合物 I 或组合物的聚合的酯单元。

[0046] 在另一个方面, 聚碳酸酯包括衍生自碳酸酯前体与如上所述的多羟基缩酮加合物 I 或组合物的聚合的碳酸酯单元。

[0047] 在另一个方面, 聚氨酯包括衍生自聚异氰酸酯与如上所述的多羟基缩酮加合物 I 或组合物的聚合的氨基甲酸乙酯单元。

[0048] 还公开了包括聚合物制剂的制品。

[0049] 在一个方面, 涂层组合物包含聚合物粘合剂; 水相; 和多羟基缩酮加合物 I。制备涂层组合物的方法包括将聚合物粘合剂、权利要求 1-29 的多羟基缩酮加合物 I 或组合物与水相进行组合。

[0050] 在另一个方面, 包覆基材包括具有表面的基材; 和布置在表面上的涂层, 其中涂层包含聚合物粘合剂; 任选的颜料或染料; 和多羟基缩酮酯加合物 I。涂层可以是例如油漆、油墨、染色剂、生石灰和清漆。一种包覆基材的方法包括使包含多羟基缩酮酯加合物 I 的涂层组合物与基材的表面进行接触以形成涂层; 和干燥涂层。

[0051] 详细描述

[0052] 发明人于此已经发现, 多羟基缩酮酯加合物 I 可以通过以下工艺来有效地生产: 其中使多元醇 II 与酮基羧酸 (或其衍生物) 进行酯化以产生酮基羧酸酯, 酮基羧酸酯然后被缩酮化以产生多羟基缩酮酯加合物 I。在特别有利的方面, 羟多元醇和酮基羧基两者可以是生物源性。在另一个方面, 多羟基缩酮酯加合物 I 可以经济地大量合成。还另外的优点是可以制造高纯度的加合物。

[0053] 在该工艺的具体的实施方案中, 使二醇与酮基羧酸进行单酯化以产生单酮基羧酸酯, 且在另一个实施方案中, 使三醇与酮基羧酸进行二酯化以产生二酮基羧酸酯。可以使用具有不同酯化度的高级多元醇。酮基然后被缩酮化以产生多羟基缩酮酯加合物 I。在一个实施方案中, 每个酮基被缩酮化。有利地, 多元醇例如二醇或三醇、和 / 或酮基羧酸可以是生物源性。在另一个有利的方面, 工艺可以连续地进行, 而不需分离中间体酮基羧酸酯。在另一个有利的特征中, 可以获得高纯度例如具有较少量的低聚物质的多羟基缩酮酯加合物 I。

[0054] 用于制造多羟基缩酮加合物 I 的方法包括酯化多元醇 II,

[0055]  $G-[OH]_t$  II

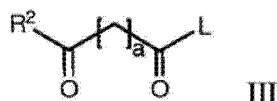
[0056] 其中 G 是具有至少两个碳和 t 的化合价的亚烷基, 其中  $t=2-12$ 。在一个实施方案中, G 是聚合多元醇, 在一些实施方案中是二醇, 包括 2 个或更多个酯、碳酸酯或醚重复单元, 例如 2-1,000、5-500 或 10-100 个重复单元。本领域已知的多元醇包括在通过引用以其整体并入本文的 Szycher's Handbook of Polyurethanes, Michael Szycher (CRC Press LLC1999) 中描述的那些。示例性的聚酯多元醇包括用于制造例如聚酯和聚氨酯的那些, 且包括脂族聚酯多元醇、聚己酸内酯多元醇和芳族聚酯多元醇、邻苯二甲酸二乙二醇酯多

元醇,例如由 INVISTA™ Company of Wichita, KS 以商标名称 **Terate®** 生产的那些。示例性的聚碳酸酯多元醇包括用于制造例如聚碳酸酯的那些,且包括具有联苯单元、尤其是双酚 A 单元的那些。其他聚碳酸酯多元醇包括衍生自脂族聚碳酸酯的那些,脂族聚碳酸酯包括碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯、碳酸丁二醇酯和碳酸己二醇酯单元。示例性的聚醚多元醇包括用于制造的聚酯或聚氨酯的那些,其中醚可以包含例如, C1-6 直链或支链的亚烷基,包括其混合物。前述多元醇是商购的且可以通过已知的技术来制备。商购的多元醇包括衍生自以下的聚酯二醇:己二酸与丁二醇、琥珀酸与不同分子量的二乙二醇,例如从 **Bayer®** Corporation (Pittsburg, PA) 商购的 Desmophen。可以使用其他聚酯二醇,例如衍生自 1,3 丙二醇的那些,例如从 **DuPont®** Corporation (Wilmington, DE) 商购的 CERENOL。商购的多元醇还包括从 Asahi Kasei Corporation (Tokyo, Japan) 商购的具有不同分子量例如 L467m、L600m 和 L565m 的聚碳酸酯二醇;基于乙二醇的聚醚多元醇,例如 **CARBOWAX®** 聚乙二醇(从 **Dow®** Chemical Company of Midland, MI 商购),基于丙二醇或者乙二醇和丙二醇的组的聚醚二醇和多元醇,例如诸如由 **Dow®** Chemical Company of Midland, MI 以商标名称 VORANOL 销售的那些,和聚醚二醇例如由 INVISTA™ Company of Wichita, KS 以商标名称 **TERETHANE®** 生产的那些;和基于羟基化植物油的多元醇,例如以商标名称 **BioOH®** 销售,从 Cargill Company of Wayzata, MN 商购的那些;和在由 Carey, M. A. 等人“Rapid Method for Measuring the Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols”的 Union Carbide Company (South Charleston, WV) 出版物(公布在因特网 [http://www.polyurethane.org/s\\_api/doc\\_paper.asp?CE="](http://www.polyurethane.org/s_api/doc_paper.asp?CE=)1044&DID=4060, 于 2010 年 11 月 9 日访问)中采用的多元醇。

[0057] G 还可以是 C2-32 亚烷基、C2-32 亚烯基、C4-8 环亚烷基、C5-8 环亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C2-32-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 是亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚丙基且 u=1-31;特别地 C2-8 亚烷基、C2-8 亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C4-16-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 独立地是亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚丙基,且 u=1-7;或更特别地 C2-8 亚烷基或 C4-9-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 独立地是亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚丙基,且 u=1-2;或更特别地 C2-6 亚烷基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-;或更特别地 C2-16 亚烷基、C2-16 亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C2-16-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基或 1,3-亚丙基,且 u=1-15;或更特别地 C2-6 亚烷基或 C4-12-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基或 1,3-亚丙基,且 q=1-5;或更特别地 C2-6 亚烷基或 C4-10-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基,且 u=1-4。

[0058] 使烃多元醇 II 与酮基羧基化合物 III 进行酯化

[0059]

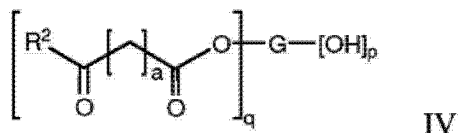


[0060] 其中可以使用不同酮基羧基化合物 III 的组合。在式 III 中, L 可以是羟基、卤化物、-OC(=O)R<sup>11</sup>、或其中 R<sup>11</sup> 是 C1-4 烷基的 -OR<sup>11</sup>。此外, R<sup>2</sup> 是 C1-6 烷基,特别地 C1-4 烷基、C1-3 烷基,更特别地 C1-2 烷基,甚至更特别地甲基。还在式 III 中, a=0-3,更特别地 1-2,还更特别地 2。当 a 是 0 时,单键连接两个羰基。还在式 III 中, L 是羟基、卤化物、或其中

$R^{11}$  是  $C_1$ - $C_3$  烷基的  $-OR^{11}$ 。在具体的实施方案中,  $L$  是羟基。

[0061] 如果  $L$  是卤化物, 则酯化在没有加入的催化剂(酮基羧基化合物 III 可以起催化作用)、酸酯化催化剂、或碱下发生, 如下面进一步详细地描述的。酯化产生聚酮基羧酸酯 IV

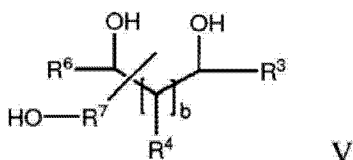
[0062]



[0063] 其中  $R^2$  和  $a$  如在酮基羧基化合物 III 中的,  $p+q=t$ , 其中  $t$  是烃多元醇 II 中的  $G$  的化合价, 且  $q \geq p$ 。在一些实施方案中,  $q=t$ , 即, 多元醇 I 中的所有羟基已经被酯化。在其他实施方案中,  $q$  的值小于  $t$  的值, 即, 一个、两个、三个或更多个羟基保持是未反应的。多元醇 II 的反应性、酯化中使用的酮基羧基化合物 III 的当量、以及酯化条件可以被选择为实现所需的  $q$  值, 即,  $q=1-12$  (取决于  $t$  的值), 特别地  $1-10$ , 或  $1-8$ , 或  $1-6$ ,  $1-5$ , 或  $1-4$ , 或  $1-3$ , 或  $2$ , 或  $1$ 。如下面描述的, 该产物可以如合成样被使用或被进一步纯化。

[0064] 酯化之后是使酮基羧酸酯 IV 与摩尔过量的多元醇 V 进行缩酮化

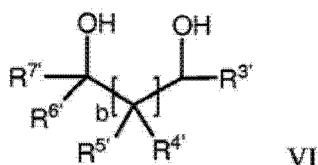
[0065]



[0066] 其中可以使用两种或更多种不同多元醇 V 的组合。在一个实施方案中, 使用相同的(即, 一种)类型的多元醇 V。在式 V 中, 每个  $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^6$  可以独立地是氢、 $C_1$ - $6$  烷基、其中  $R^8$  是  $C_1$ - $4$  烷基的  $-OR^8$ 、或其中  $R^9$  是  $C_1$ - $4$  烷基的  $-C(O)R^9$ ; 或每个  $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^6$  独立地是氢或  $C_1$ - $3$  烷基。每个  $R^7$  独立地是  $C_1$ - $6$  亚烷基、或被一个其中  $R^8$  是  $C_1$ - $3$  烷基的  $-OR^8$  基团或其中  $R^9$  是  $C_1$ - $2$  烷基的  $-C(O)R^9$  取代的  $C_1$ - $6$  亚烷基; 或每个  $R^7$  独立地是  $C_1$ - $6$  亚烷基。并且, 式 V 中的  $b$  可以是  $0-1$ , 特别地  $0$ 。当  $b$  是  $0$  时, 带有  $R^6$  的碳直接键合至带有  $R^3$  的碳。具体的多元醇 V 包括甘油和三羟甲基丙烷 (TMP)。

[0067] 还可以与前述多元醇组合使用二醇。多元醇 V 和二醇 VI 的组合的使用允许调节缩酮 I 中的羟基端基的数量, 即, 羟基端基的数量可以通过使用较高比例的多元醇 V 对二醇来减少。这样的二醇可以是具有式 VI

[0068]



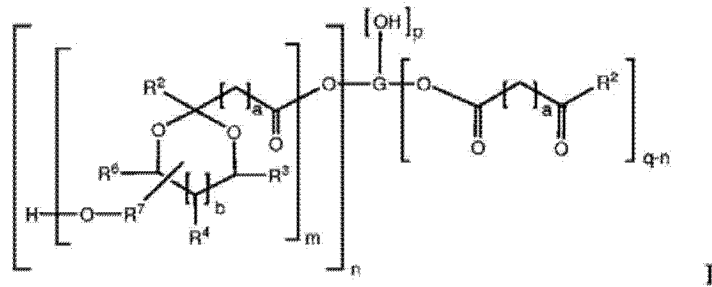
[0069] 其中可以使用不同二醇 VI 的组合。在一个实施方案中, 使用相同的二醇 VI。

[0070] 在式 VI 中,  $b$  是  $0$  或  $1$ 。当  $b$  是  $0$  时, 带有  $R^3'$  的碳直接键合至带有  $R^6'$  和  $R^7'$  的碳。式 VI 中的  $R^3'$  是氢或  $C_1$ - $6$  烷基, 特别地氢或  $C_1$ - $3$  烷基, 更特别地氢。式 VI 中的  $R^4'$  和  $R^5'$  各自独立地是氢或  $C_1$ - $6$  烷基, 特别地氢或  $C_1$ - $3$  烷基。式 VI 中的  $R^6'$  是氢或  $C_1$ - $6$  烷基, 特

别地氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基。此外, R<sup>3'</sup> 和 R<sup>6'</sup> 连同它们的直接连接的碳可以形成具有总共 5-6 个碳原子或 4-5 个碳原子和 1-2 个氧原子的稠合的脂环族的或芳族的环, 特别地具有总共 5-6 个原子的稠合的脂环族的或芳族的环。式 VI 中的 R<sup>7'</sup> 是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基, 或 R<sup>7'</sup> 是任选地被环中的氧取代且还任选地被 OR<sup>10</sup> 取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 环烷基, 其中 R<sup>10</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基。在具体的实施方案中, R<sup>7'</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 更特别地氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基, 还更特别地甲基。

[0071] 任选地在缩酮化催化剂的存在下用多元醇 (V) 进行缩酮化, 提供多羟基缩酮加合物 I

[0072]



[0073] 其中 G、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup>、a 和 b 中的每个如式 II、式 III、式 IV 和式 V 中所定义。在式 I 中, p+n+(q-n)=p+q=t, 其中 t 是 G 的化合价, 即, 2-12。在一个实施方案中, p=0-11, q-n=0 至 10, 且 n=1-12, 特别地 p=0-10, q-n=0 至 9, 且 n=1-11, 更特别地 p=0-9, q-n=0 至 8, 且 n=1-10, 或 p=0-7, q-n=0 至 6, 且 n=1-8, 条件是 p+n ≥ 2, 且 q ≥ n。

[0074] 在具体的实施方案中, 酮基羧基酯基团的酮基完全被缩酮化, 即, q=n。

[0075] 在另一个具体的实施方案中, 多元醇 II 的所有羟基被酯化, 即, p=0。

[0076] 在还另一个具体的实施方案中, 酮基羧基酯基团的所有酮基完全被缩酮化, 且多元醇 II 的所有羟基被酯化, 即, p=0 且 q=n。

[0077] 在具体的实施方案中, 关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 I 中的每个, G 是具有 1-1,000 个重复单元或 C2-32 亚烷基的直链的或支链的聚醚、聚酯或聚碳酸酯多元醇, 每个 R<sup>2</sup> 独立地是 C1-6 烷基, 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢、C1-6 烷基、其中 R<sup>8</sup> 是 C1-4 烷基的 -OR<sup>8</sup>、或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-4 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup>, 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基、或被一个其中 R<sup>8</sup> 是 C1-3 烷基的 -OR<sup>8</sup> 基团或其中 R<sup>9</sup> 是 C1-2 烷基的 -C(O)R<sup>9</sup> 取代的 C1-6 亚烷基, 每个 a 独立地 =0-3, 每个 b 独立地 =0-1, 每个 m 独立地 =1-50, p=0-11, 且 q-n=0-10, 且 n=1-12, 条件是 p+n ≥ 2, q ≥ n, 且 p+(q-n)+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0078] 在另一个具体的实施方案中, 关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 I 中的每个, G 是 C2-32 亚烷基、C2-32 亚烯基、C4-8 环亚烷基、C5-8 环亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C2-32-(R<sup>12</sup>)<sub>p</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 是亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚丙基, 且 u=1-31, 每个 R<sup>2</sup> 独立地是 C1-3 烷基, 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢或 C1-3 烷基, 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基, 每个 a 独立地 =0-3, 每个 b 独立地 =0-1, 每个 m 独立地 =1-40, p=0-11, 且 q-n=1-10, 且 n=1-12, 条件是 p+n ≥ 2, q ≥ n, 且 p+(q-n)+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

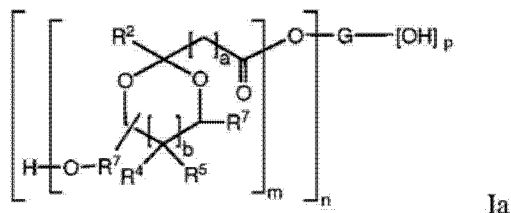
[0079] 在另一个具体的实施方案中,关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 I 中的每个, G 是 C2-8 亚烷基、C2-8 亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C4-16-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 独立地是亚乙基、1, 3- 亚丙基或 1, 2- 亚丙基, 且 u=1-7, 每个 R<sup>2</sup> 独立地是 C1-3 烷基, 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 独立地是氢或 C1-3 烷基, 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基, 每个 a 独立地 =0-3, 每个 b 独立地 =0-1, 每个 m 独立地是 1-30, p=0-11, 且 q-n=0-10, 且 n=1-12, 条件是 p+n ≥ 2, q ≥ n, 且 p+(q-n)+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0080] 在又一个具体的实施方案中,关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 I 中的每个, p=0-9, 且 q-n=1-8, 且 n=1-10, 条件是 p+n ≥ 2, q ≥ n, 且 p+(q-n)+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12 或 2-6。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0081] 在又一个具体的实施方案中,关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 I 中的每个, p=0-7, 且 q-n=1-6, 且 n=1-8, 条件是 p+n ≥ 2, q ≥ n, 且 p+(q-n)+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12 或 2-6。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0082] 在具体的实施方案中, 多羟基缩酮酯加合物 I 完全被缩酮化, 使得 q-n=0, 且加合物具有式 Ia

[0083]

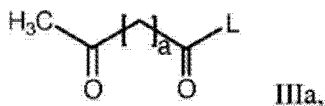


[0084] 其中 G 是 C2-8 亚烷基或 C4-9-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 独立地是亚乙基、1, 3- 亚丙基或 1, 2- 亚丙基, 且 u=1-2, R<sup>2</sup> 是 C1-3 烷基, 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢或 C1-3 烷基, 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基, 每个 a 独立地 =1-2, 每个 b 独立地 =0-1, 每个 m 独立地 =1-20, p=0-11, 且 n=1-12, 条件是 p+n ≥ 2, 且 p+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12 或 2-6。

[0085] 在另一个具体的实施方案中,关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 Ia 中的每个, G 是 C2-6 亚烷基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-, R<sup>2</sup> 是甲基, 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢或 C1-3 烷基, 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基, m=1 至 5, 且或者 n=1 且 p=1, 或者 n=2 且 p=0。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

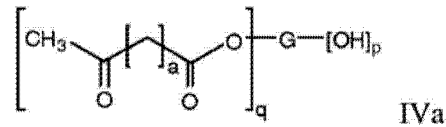
[0086] 当使用乙酰丙酸 IIIa 时,

[0087]

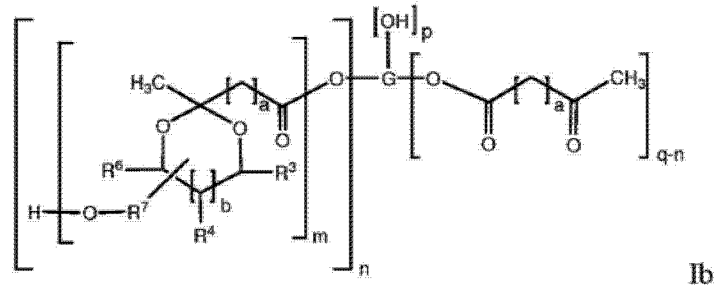


[0088] 形成酮基羧酸酯 IVa

[0089]

[0090] 且多羟基缩酮酯加合物 I 中的 R<sup>2</sup> 是甲基, 如式 Ib 中所示的

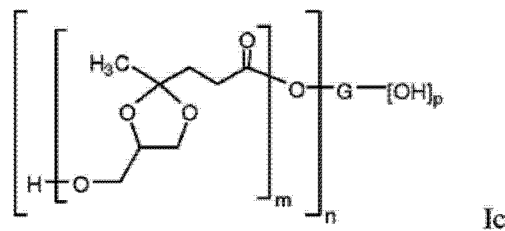
[0091]



[0092] 其中 G、每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、a、b、p 和 q 如上多羟基缩酮 I 中所描述的, 包括具体的实施方案。例如, G 是 C2-6 亚烷基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-, 每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自独立地是氢或 C1-3 烷基, 每个 R<sup>7</sup> 独立地是 C1-6 亚烷基, m=1 至 5, 且或者 n=1 且 p=1, 或者 n=2 且 p=0。

[0093] 在另一个具体的实施方案中, 多羟基缩酮酯加合物 I 具有式 Ic

[0094]



[0095] 其中 G 是 C2-32 亚烷基、C2-32 亚烯基、C4-8 环亚烷基、C5-8 环亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C1-32-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中每个 R<sup>12</sup> 独立地是亚甲基、亚乙基、1, 3-亚丙基或 1, 2-亚丙基, 且 u=1-31, 每个 m 独立地 =1-50, n=1-5, 且 p=0-5, 条件是 p+n=t, 其中 t 是 G 的化合价, 且其中 t=2-12 或 2-6。

[0096] 在另一个具体的实施方案中, 关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 Ic 中的每个, G 是 C2-16 亚烷基、C2-16 亚烯基、C6-12 亚芳基、或 C2-16-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基或 1, 3-亚丙基, 且 u=1-15, 每个 m 独立地 =1-40, p=0-4, 且 n=1-5, 条件是 p+n=2-5。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0097] 在另一个具体的实施方案中, 关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 Ic 中的每个, G 是 C2-6 亚烷基或 C4-12-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基或 1, 3-亚丙基, 且 q=1-5, 每个 m 独立地 =1-30, p=0-3, 且 n=1-4, 条件是 n+p=2-4。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0098] 在另一个具体的实施方案中, 关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 Ib 中的每个, G 是 C2-6 亚烷基或 C4-10-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基, 且 u=1-4, m=1-20, p=0-2, 且 n=1-3, 条件是 n+p=2-3。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V

可以是相同的或不同的。优选地,每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0099] 在另一个具体的实施方案中,关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 Ic 中的每个, G 是 C2-6 亚烷基或 C4-10-(R<sup>12</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>12</sup>-, 其中 R<sup>12</sup> 是亚乙基, 且 u=1-4, 每个 m 独立地 =1-10, p=0, 且 n=1-3。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

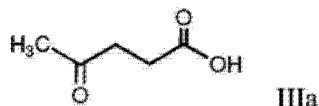
[0100] 在另一个具体的实施方案中, 关于式 II、式 III、式 IV、式 V 和多羟基缩酮加合物 Ic 中的每个, G 是 C2-6 亚烷基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-, 每个 m 独立地 =1 至 10, 且 n=1 和 p=1, 或者 n=2 且 p=0。在该实施方案中, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 可以是相同的或不同的。优选地, 每种酮基羧基化合物 III 和多元醇 V 是相同的。

[0101] 在另一个具体的实施方案中, 多元醇是式 IIa 的亚烷基二醇

[0102] HO-G-OH IIa

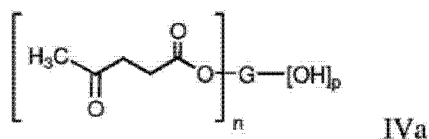
[0103] 其中 G 是 C2-6 亚烷基, 特别地 C2-4 亚烷基。可以特别地提及 1, 4- 丁二醇 (“BDO”)、1, 6- 己二醇 (“HDO”)、1, 3- 丙二醇 (PDO) 和二乙二醇 (“DEG”)。二醇 IIa 通过在催化剂的存在下与酮基羧酸 IIIa (乙酰丙酸) 进行反应而被酯化

[0104]



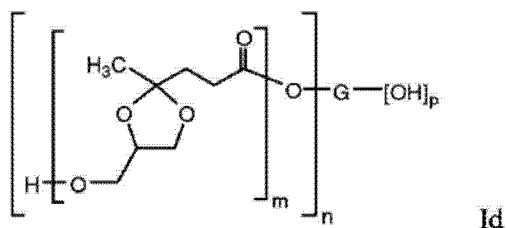
[0105] 以产生单酮基羧酸酯或二酮基羧酸酯 IVa

[0106]



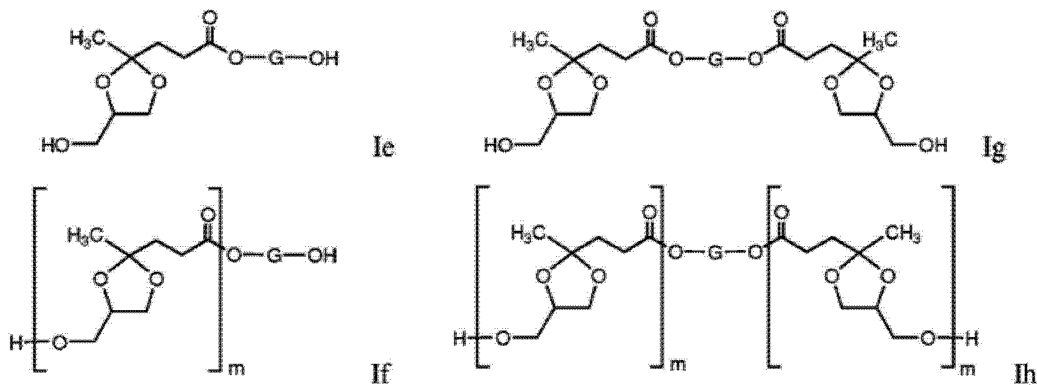
[0107] 其中 G 是 C2-6 亚烷基或 C4-6 亚烯基, 特别地 C2-4 亚烷基, 且或者 n=1 且 p=1, 或者 n=2 且 p=0。特别地提及其中 G 是 1, 4- 亚丁基、1, 6- 亚己基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)- 的实施方案。使酮基羧酸酯 IV 与甘油在缩酮化催化剂的存在下进行缩酮化, 提供多羟基缩酮酯加合物 Id

[0108]



[0109] 其中 G 是 C2-6 亚烷基, 特别地 C2-4 亚烷基, 每个 m=1-50, 特别地 1-20, 或 1-10, 或 1-5, 且或者 n=1 且 p=1, 或者 n=2 且 p=0。特别地提及其中 G 是 1, 4- 亚丁基、1, 6- 亚己基或 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)- 的实施方案。在 Id 的范围内的具体化合物包括单酯加合物 Ie 和 If 以及二酯加合物 Ig 和 Ih:

[0110]



[0111] 其中 G 是 C2-6 亚烷基, 特别地 C2-4 亚烷基或亚己基, 更特别地亚丁基、亚乙基或  $-(C_2H_5)-O-(C_2H_5)-$ , 且每个  $m=1-50$ , 特别地 1-20, 更特别地 1-10, 或 1-5。

[0112] 在一个实施方案中, 在制造多羟基缩酮加合物 I 的一种方法中, 将烃多元醇 II 连同酮基羧基化合物 III 和酸催化剂装载到反应器中。多元醇与酮基羧基化合物 III 的当量的比率将取决于所需的多元醇酯化度。在一个实施方案中, 特别地当期望完全酯化时, 酮基羧酸 III 与烃多元醇 II 的摩尔比率大于或等于约 1.5 : 1, 特别地大于或等于约 1.7 : 1 且更特别地大于或等于约 2.0 : 1。

[0113] 多元醇 V 的量取决于所需的缩酮化度, 且通常以相对于酮基羧酸酯 IV 化学计量过量存在。在一个实施方案中, 多元醇 V 与酮基羧酸酯 IV 的摩尔比率大于或等于约 2, 特别地大于或等于约 2.5 且更特别地大于或等于约 3。

[0114] 可以在任选的酸催化剂的存在下进行酯化和 / 或缩酮化, 酸催化剂可以是路易斯酸或布朗斯台德洛瑞酸。可以使用是已知的用于缩酮形成或酯化或酯交换反应的均相催化剂的酸催化剂, 例如强质子酸催化剂, 例如, 具有 55 或更大的  $K_a$  的布朗斯台德洛瑞酸。强质子酸催化剂的实例包括硫酸、芳基磺酸和其水合物例如对甲苯磺酸一水合物、甲烷磺酸、樟脑磺酸、十二烷基苯磺酸、高氯酸、氢溴酸、盐酸、2-萘磺酸和 3-萘磺酸。在其他实施方案中, 可以使用例如具有小于 55 的  $K_a$  的弱质子酸催化剂, 例如磷酸、正磷酸、多磷酸和氨基磺酸。非质子 (路易斯酸) 催化剂可以包括, 例如, 四醇钛、三醇铝、醇锡 II、羧酸盐、有机锡醇盐、有机锡羧酸盐和三氟化硼。可以使用包含前述酸催化剂中的任何一种或多种的组合。在一些实施方案中, 方法采用基本上不挥发性的酸催化剂, 使得酸不会转移到蒸馏物中, 例如硫酸或氨基磺酸。在示例性的实施方案中, 均相催化剂是樟脑磺酸。

[0115] 代替均相酸催化剂或除了均相酸催化剂之外, 可以使用多相酸催化剂, 其中将酸催化剂合并到固体载体材料中、合并到固体载体材料上或共价地键合至固体载体材料, 固体载体材料例如树脂珠、膜、多孔碳颗粒、沸石材料和其他固体载体。许多商购的基于树脂的酸催化剂是作为离子交换树脂销售的。一种类型的有用的离子交换树脂是磺化的聚苯乙烯 / 二乙烯基苯树脂, 其供给活性磺酸基团。其他商业的离子交换树脂包括由 Lanxess Company of Pittsburgh, PA 销售的 LEWATIT® 离子交换树脂; 由 Dow Company of Midland, MI 销售的 DOWEX™ 离子交换树脂; 和由 Dow Company of Midland, MI 销售的 AMBERLITE® 和 AMBERLYST® 离子交换树脂。在实施方案中, 使用 AMBERLYST® 15、AMBERLYST® 35、AMBERLYST® 70。在实施方案中, NAFION® 树脂 (来自 DuPont in Wilmington, DE) 还可以用作纯形式或填充有二氧化硅

的多相催化剂。在这些实施方案中,在使用之前,将基于树脂的催化剂用水洗涤,且随后用醇例如甲醇或乙醇洗涤,且然后干燥。可选择地,树脂在其首次使用之前不被洗涤。在使用中,将多相催化剂加入到反应混合物中,由此提供用于催化反应的不挥发性的酸质子源。多相催化剂可以被填充到塔中,并在其中进行反应。当试剂通过塔洗脱时,反应被催化,且洗脱的产物不含酸。在其他实施方案中,将多相催化剂在包含试剂的锅中浆化,进行反应,且将所得到的反应产物直接地从树脂过滤或蒸馏,留下不含酸的材料。

[0116] 酸催化剂的量相对于反应物的总重量是约 2 至 20,000 百万份 (ppm),特别地约 10 至约 10,000ppm,特别地约 20 至约 5000ppm,且更特别地约 30 至约 2500ppm。在该情况下,反应物是烃多元醇 II 和 1.5 或更多当量的酮基羧酸 III 的总和。

[0117] 当樟脑磺酸用作酸催化剂来生产多羟基缩酮加合物 I 时,其以相对于反应物的总重量的约 5 至 5,000 百万份 (ppm),特别地约 10 至约 1000ppm,特别地约 15 至约 800ppm,且更特别地约 20 至约 600ppm 的量被使用。在该情况下,反应物是烃多元醇 II 和 1.5 或更多当量的酮基羧基化合物 III 的总和。

[0118] 酸催化剂可以被直接地装载到包含烃多元醇 II 和酮基羧酸 III 的反应物混合物中,或可选择地,其可以在被装载到反应物混合物中之前被稀释在水中或反应物之一中。酸催化剂可以在引入到反应物混合物中之前被稀释至约 0.01N 至约 5N,特别地约 0.1N 至约 4N,且更特别地约 0.5N 至约 3N。稀释的酸催化剂可以在整个反应过程中被连续地加入到反应物混合物中,或可选择地其可以单一装载量被瞬间地加入到反应物混合物中。

[0119] 在一个实施方案中,在制造聚缩酮加合物的一种方法中,将烃多元醇 II 和 1.5 或更多当量的酮基羧基化合物 III 装载到反应器中。生产聚缩酮加合物的反应可以在间歇反应器、连续反应器中或在半连续反应器中进行。期望反应器具具有加热、冷却、搅拌、冷凝和蒸馏设备。

[0120] 在一个实施方案中,用于生产多羟基缩酮加合物的间歇反应器可以包括与装配有蒸馏塔的再沸器流体连通的单一连续搅拌釜式反应器。在另一个实施方案中,用于生产多羟基缩酮加合物 I 的系统(未示出)可以包括装配有蒸馏塔的单一连续搅拌釜式反应器。蒸馏塔用于除去过量的反应物和从反应蒸馏水冷凝物。

[0121] 在间歇反应器中,将反应物和催化剂分批装载到反应器中,且仅在反应已经完成至约 80% 或更多的程度之后,分批地从反应器萃取产物。尽管间歇反应器可以用于使反应物在各种不同的条件下进行反应,但当通过将酸催化剂以一个装载量引入到反应器中来制造产物时期望使用间歇反应器。示例性的间歇反应器是不锈钢或哈斯特洛伊型反应器。间歇反应器的实例是连续搅拌釜式反应器。期望间歇反应器设置有用于进一步纯化产物的蒸馏设备。生产多羟基缩酮加合物 I 的反应可以在单一反应器中或在多个间歇反应器中进行。在一个实施方案中,酯化可以在间歇反应器中进行,而缩酮化可以在相同的间歇反应器中或在第二间歇反应器中进行。

[0122] 在连续式反应器系统中,将反应物装载到第一反应器中。当反应物至产物的转化率被测量为大于或等于约 50% 时,使来自第一反应器的产物混合物的一部分在第二反应器中经历另外的精整工艺,而同时,另外的反应物和催化剂被连续地装载到第一反应器中以被转化成多羟基缩酮加合物 I。连续式反应器系统通常采用串联或并联的多个反应器,使得工艺的不同部分可以在不同的反应器中同时地进行。

[0123] 在一个实施方案中,反应器包括彼此串联或并联流体连通的多个反应器(例如,多级反应器系统)。多个反应器用于使羟多元醇 II 与酮基羧基化合物 III 反应,用于使反应物循环和用于除去不需要的副产物和杂质以便获得稳定的并具有长的贮藏寿命的多羟基缩酮加合物 I。在一个实施方案中,多个反应器中的一部分可以主要用于使反应物反应以制造多羟基缩酮加合物 I,而多个反应器的另一个部分可以主要用于分离酮基羧酸酯 IV,且多个反应器的又一个部分可以用于生产多羟基缩酮加合物 I 或用于除去可以妨碍具有良好的贮藏稳定性的稳定产物的形成的残余的催化剂和其他副产物。

[0124] 在示例性的实施方案中,羟多元醇 II 与 1.5 或更多当量的酮基羧基化合物 III 酯化生产酮基羧酸酯 IV 在间歇反应器中进行。在制造聚酮基羧酸酯 IV 的一种方法中,将羟多元醇 II 和酮基羧基化合物 III 连同酸催化剂装载到间歇反应器中。将间歇反应器的内容物加热同时经历搅拌。在与间歇反应器流体连通的冷凝器中收集挥发性的反应物或副产物。酮基羧酸酯 IV 可以在缩酮化之前被从未反应的反应物和其他反应副产物分离。在一个实施方案中,酮基羧酸酯 IV 经由结晶或蒸馏来分离。在另一个实施方案中,酮基羧酸酯 IV 在缩酮化之前被重结晶。

[0125] 在一个实施方案中,将间歇反应器加热至约 110 至约 260°C,特别地约 150 至约 250°C,且特别地约 160 至约 240°C 的温度,以促进羟多元醇 II 与酮基羧基化合物 III 的酯化。酯化可以在惰性气体覆盖层(例如,氩气、氮气以及类似物)下进行或可选择地可以在真空下进行。间歇反应器可以经历约 5 至小于 760 托,特别地约 10 至约 500 托,更特别地约 10 至约 100 托的真空。

[0126] 在间歇反应器中完成酯化之后,使反应溶液冷却,这在一些实施方案中导致酮基羧酸酯 IV 的结晶,尤其是当羟基中的每个已经被酯化时。结晶的酮基羧酸酯 IV 可以在第一溶剂中洗涤以除去任何污染物。然后,洗涤的酮基羧酸酯 IV 可以被再溶解在第二溶剂中并重结晶以产生纯形式的酮基羧酸酯 IV。第一溶剂和第二溶剂可以是相同的或不同的。在一个实施方案中,第一溶剂是质子溶剂例如水、甲醇、乙醇或异丙醇,且第二溶剂也是水、甲醇、乙醇或异丙醇。在另一个实施方案中,可以进行加热和冷却步骤来进行重结晶。

[0127] 在还另一个实施方案中,在反应器中完成酯化之后,通过萃取和/或蒸馏从反应混合物分离酮基羧酸酯 IV。在任一实施方案中,纯形式的酮基羧酸酯 IV 可以具有以重量计大于或等于约 98%,特别地大于或等于约 99% 的纯度。纯形式的酮基羧酸酯 IV 包括白色发光球形片和针形的晶体,其中 G 是 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基,特别地 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基,更特别地亚乙基或 1,4-亚丁基或 1,6-亚己基,还更特别地 1,4-亚丁基。

[0128] 酮基羧酸酯 IV 然后与多元醇 V 进行缩酮化以产生多羟基缩酮加合物 I。在缩酮化期间,通过蒸馏从多羟基缩酮加合物 I 除去过量的多元醇 V。因此,然后,在具有或没有如上所述的纯化的情况下的酮基羧酸酯 IV 与过量的多元醇 V 在可以与第一催化剂相同或不同的第二催化剂的存在下,在可以是相同的间歇反应器的缩酮化反应器中或在第二间歇反应器中进行反应。将缩酮化反应器的内容物加热同时经历搅拌以产生多羟基缩酮加合物 I。将缩酮化反应器的内容物加热至约 60 至约 200°C,特别地约 70 至约 160°C,且特别地约 80 至约 140°C 的温度,以产生多羟基缩酮加合物 I。缩酮化反应器可以经历 5 至约 500 托,特别地约 10 至约 100 托的真空。

[0129] 在经过选定的时间量之后,使缩酮化反应器冷却,并用碱中和反应物。通过过滤、

萃取或任选地通过蒸馏纯化反应混合物以获得多羟基缩酮加合物 I。在一个实施方案中,可以通过结晶从反应混合物除去任何未反应的酮基羧酸 IV。在一些实施方案中,在冷却之后,从反应混合物分离甘油相。然后,可以通过简单的倾析或离心从缩酮化除去过量的甘油。然后,当适当时,剩余的反应混合物可以通过合适的方法来纯化,包括过滤、萃取或蒸馏。多羟基缩酮加合物 I (或其他所需的产物) 的蒸馏可以用刮膜蒸发器、旋转膜蒸发器、旋转蒸发器、降膜蒸发器和其他相似的设备来进行。

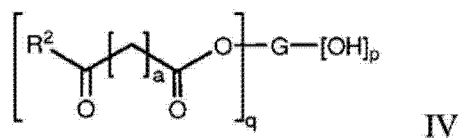
[0130] 前述工艺的使用可以产生多羟基缩酮加合物 I,其包含基于组合物的总重量的小于或等于约 0.001 至约 10ppm 含硫的酸杂质,特别地约 0.002 至约 5ppm 含硫的酸杂质。在特别有利的特征中,在合成之后没有蒸馏多羟基缩酮加合物 I 的情况下,这样的水平是可获得的。

[0131] 可选择地或此外,多羟基缩酮加合物 I 可以包含小于或等于约 10 百万份 (ppm),特别地小于或等于约 5ppm,更特别地小于或等于约 2ppm,或小于或等于约 1ppm,或小于或等于约 0.5 百万份的总过渡金属含量。在一个实施方案中,基本上不存在过渡金属。在另一个实施方案中,过渡金属的含量是 0 至 10ppm,特别地 0.1 至 5ppm,更特别地 0.5 至 2ppm。在具体的实施方案中,多羟基缩酮加合物 I 包含小于 1ppm 的总的钴、镍、锡、铈、钛、锆或铝含量。在特别有利的特征中,在合成之后没有纯化例如没有蒸馏多羟基缩酮加合物 I 的情况下,这样低的量的过渡金属杂质是可获得的。

[0132] 多羟基缩酮加合物 I 还可以包括中间体例如,酮基羧酸酯 IV 或反应的各种副产物中的至少一种。例如,多羟基缩酮加合物 I 还可以包括以下中的一种或多种:

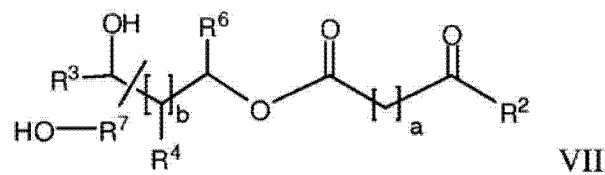
[0133] 酮基羧酸酯 (IV),

[0134]



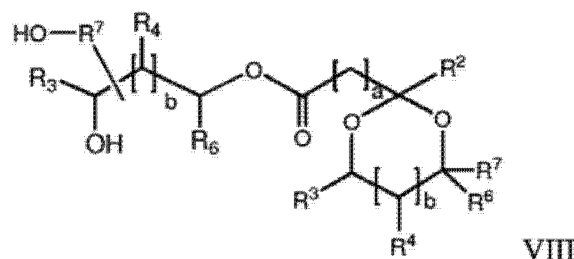
[0135] 羟基酮基酯 VII,

[0136]



[0137] 或羟基缩酮酯 VIII,

[0138]

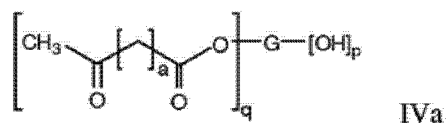


[0139] 或包括前述中的至少一种的组合,其中 G、R<sup>2</sup>、每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、a、b、p 和 q 如上面

多羟基缩酮 I 中所描述的。羟基酮基酯 VII 和羟基缩酮酯 VIII 的其他区域异构体（当酯化在多元醇 V 的其他两个羟基中的一个处发生时）。

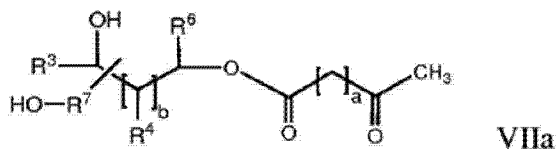
[0140] 在另一个具体的实施方案中,中间体或副产物可以是酮基羧酸酯 IVa,

[0141]



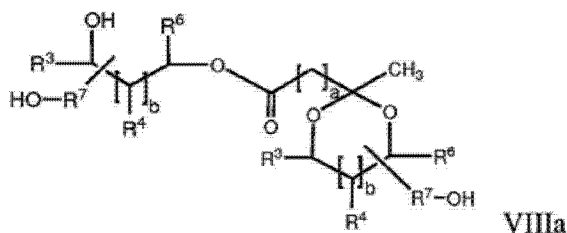
[0142] 羟基酮基酯 VIIa,

[0143]



[0144] 或羟基缩酮酯 VIIIa,

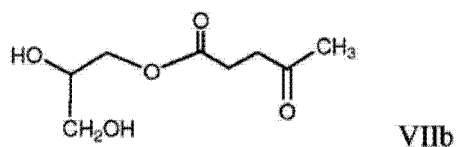
[0145]



[0146] 或包括前述中的至少一种的组合,其中 G、每个 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、a、b、p 和 q 如上面多羟基缩酮 Ib 中所描述的。羟基酮基酯 VII 和羟基缩酮酯 VIII 的其他区域异构体（当酯化在多元醇 V 的其他两个羟基中的一个处发生时）。

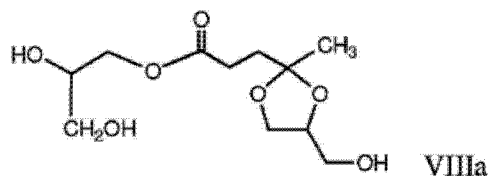
[0147] 在另一个具体的实施方案中,中间体或副产物可以是酮基羧酸酯 IVa、羟基酮基酯 VIIb,

[0148]



[0149] 或羟基酮基酯 VIIIb

[0150]



[0151] 或包括前述中的至少一种的组合。羟基酮基酯 VII 和羟基缩酮酯 VIII 的其他区域异构体（当酯化在甘油的其他两个羟基中的一个处发生时）。

[0152] 在前述实施方式中的任一个中,多羟基缩酮加合物 I、中间体或副产物中的每种例如酮基羧酸酯 IV、羟基酮基酯 VII 和羟基缩酮酯 VIII,可以独立地以基于组合物的总重量

的 0-10wt%，特别地 0.1-7wt%，更特别地 0.5-5wt% 的量存在。在一个实施方案中，副产物的总量，例如，酮基羧酸酯 IV、羟基酮基酯 VII 和羟基缩酮酯 VIII 的总量，是基于聚缩酮加合物组合物的总重量的 0-10wt%，特别地 0.1-7wt%，更特别地 0.5-5wt%。

[0153] 多羟基缩酮加合物 I 可以具有低的黄度指数 (YI)，例如小于或等于约 200，特别地小于或等于约 150，且更特别地小于或等于约 100 的 YI，如通过 ASTM E313 测量的。在具体的实施方案中，缩酮加合物 I 可以具有小于或等于约 100，特别地小于或等于约 50，且更特别地小于或等于约 10 的 YI，如通过 ASTM E313 测量的。在特别有利的特征中，在合成之后没有蒸馏多羟基缩酮加合物 I 的情况下，这样的水平是可获得的。

[0154] 聚缩酮加合物 I 可以用作中间体，用于制造其他化合物，或用作组分或添加剂，与各种有机聚合物一起形成聚合物组合物。在一个实施方案中，多羟基缩酮加合物 I 可以被转化成聚合物，该聚合物用作热塑性材料、热固性材料、涂料、增塑剂、增韧剂 (toughener)、表面活性剂、阻挡层化合物、界面改性剂、增溶剂、泡沫、或相转移化合物。

[0155] 例如，多羟基缩酮加合物 I 可以有利地与氨基树脂反应以形成，例如涂料和粘合剂。通过酸催化剂例如芳族磺酸催化剂来催化反应。氨基树脂是某些胺和脲与甲醛和一种或多种脂族醇的反应产物。氨基树脂可以是单体的或低聚的。氨基树脂的实例是三聚氰胺-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、苯并胍胺-甲醛树脂和甘脲-甲醛树脂。其他示例性的氨基树脂是甲基化三聚氰胺-甲醛树脂、丁基化三聚氰胺-甲醛树脂和甲基化脲-甲醛树脂。树脂通常与选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇或异丁醇的醇进行酯化。取决于存在的醇的类型和当量，氨基树脂可以是水溶性的或可溶于有机溶剂中。

[0156] 多羟基缩酮加合物 I 可以用于直接通过与聚异氰酸酯反应来制备聚氨酯，或通过使多羟基缩酮加合物 I 与有机聚异氰酸酯进行接触以形成聚异氰酸酯封端的预聚物来制备异氰酸酯官能的预聚物。用于实现所需的任一产物的条件是本领域已知的。

[0157] 有机聚异氰酸酯的非限制性实例包括 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-1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,12- 十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3- 二异氰酸酯、环己烷-1,4- 二异氰酸酯、1- 异氰酸基-2- 异氰酸基甲基环戊烷、1- 异氰酸基-3- 异氰酸基甲基-3,5,5- 三甲基-环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、双-(4- 异氰酸基环己基) 甲烷、2,4'- 二环己基-甲烷二异氰酸酯、4,4'- 二环己基-甲烷二异氰酸酯、1,3- 双-(异氰酸基甲基)-环己烷、1,4- 双-(异氰酸基甲基)-环己烷、双-(4- 异氰酸基-3- 甲基-环己基) 甲烷、a, a,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ - 四甲基-1,3- 亚二甲苯基二异氰酸酯、a, a,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ - 四甲基-1,4- 亚二甲苯基二异氰酸酯、1- 异氰酸基-1- 甲基-4(3)- 异氰酸基甲基环己烷、2,4- 六氢化苯亚甲基二异氰酸酯、2,6- 六氢化苯亚甲基二异氰酸酯、1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、2,4- 苯亚甲基二异氰酸酯、2,6- 苯亚甲基二异氰酸酯、2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、或 1,5- 二异氰酸基萘。可以使用包括前述中的至少一种的组合。有机聚异氰酸酯还可以是以聚异氰酸酯加合物的形式。聚异氰酸酯加合物包括包含异氰脲酸酯、脲二酮、缩二脲、氨基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、碳二亚胺和 / 或氧杂二嗪三酮基团的那些。用于需要外部耐久性的室外应用的涂料和粘合剂中的聚异氰酸酯交联剂的实例是双(4- 异氰酸基环己基) 甲烷、1,6- 己烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物、1,6- 己烷二异氰酸酯的缩二脲和 1,6- 己烷二异氰酸酯的脲二酮。具体的聚异氰酸酯包括

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的反应产物、以及甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物。

[0158] 制备聚氨酯或聚异氰酸酯预聚物可以通过以下来实现：使多羟基缩酮加合物 I 或其他多元醇或其组合与适当化学计量的聚异氰酸酯进行接触，和通过加热和 / 或使用催化剂来使反应发生以加速反应。用于制备聚氨酯和聚异氰酸酯化合物的催化剂的非限制性实例包括锡催化剂例如二月桂酸二丁基锡和叔胺例如 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO™, TED) 和类似物。反应可以在惰性溶剂的存在下进行，惰性溶剂可以任选地在反应结束时通过蒸馏或萃取来除去。

[0159] 多元醇的非限制性实例包括 1,2-乙二醇 (乙二醇)、1,2-丙二醇 (丙二醇)、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-巯基丙烷-1,2-二醇 (硫代甘油)、二硫苏糖醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,4-二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-二噁烷-2,3-二醇、3-丁烯-1,2-二醇、4-丁烯二醇、2,3-二溴丁烯-1,4-二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、苯-1,2-二醇 (儿茶酚)、3-氯儿茶酚、茛满-1,2-二醇、酒石酸和 2,3-二羟基异戊酸、二乙二醇 (DEG)、甲二醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、二甲苯二醇、1,3-苯二醇 (间苯二酚)、1,4-苯二醇 (氢醌)、邻、间或对苯二甲醇、邻、间或对乙二醇邻苯二甲酸酯、邻、间或对双-1,2-乙二醇邻苯二甲酸酯、邻、间或对双-1,2-丙二醇邻苯二甲酸酯、邻、间或对双-1,3-丙二醇邻苯二甲酸酯、通过二聚物脂肪酸的加氢制备的二醇、氢化双酚 A、氢化双酚 F、丙氧基化双酚 A、异山梨醇、2-丁炔-1,4-二醇、3-己炔-3,5-二醇 (**SURFYNOL®** 82, 从 Air Products of Allentown, PA 商购) 和由 Air Products of Allentown, PA 根据 **SURFYNOL®** 商标名称销售的基于其他炔的多元醇产品、以及聚合多元醇例如基于乙二醇的聚醚多元醇, 例如 **CARBOWAX®** 聚乙二醇 (从 **Dow®** Chemical Company of Midland, MI 商购), 基于丙二醇或者乙二醇和丙二醇的组合的聚醚二醇和多元醇, 例如由 **Dow®** Chemical Company of Midland, MI 销售的那些和聚醚二醇例如由 **INVISTA™** Company of Wichita, KS 以商标名称 **TERETHANE®** 生产的那些; 具有不同分子量例如 L467m、L600m 和 L565m 的聚碳酸酯二醇, 从 Asahi Kasei Corporation (Tokyo, Japan) 商购; 基于羟基化植物油的多元醇, 例如以商标名称 **BiOH®** 销售, 从 Cargill Company of Wayzata, MN 商购的那些; 羟基封端的聚丁二烯, 例如由 Aerocon Systems of San Jose, CA 销售的 HTPB R45M、由 Everchem Company of Media, PA 或 Maskimi Polyol Sdn. Bhd. of Kajang, Selango Darul Ehsan, Malaysia 生产的多元醇、和在由 Carey, M. A. 等人 "Rapid Method for Measuring the Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols" 的 Union Carbide Company (South Charleston, WV) 出版物 (公布在因特网 [http://www.polyurethane.org/s\\_api/doc\\_paper.asp?CE="](http://www.polyurethane.org/s_api/doc_paper.asp?CE=)1044&DID=4060, 于 2010 年 11 月 9 日访问) 中采用的多元醇。

[0160] 各种聚氨酯聚合物可以使用预聚物来制备, 且聚氨酯可以用于制造各种各样聚氨酯物品, 物品可以是固体、泡沫或粘性液体、刚性的或柔性的、热固性的或热塑性的。泡沫可

以是刚性的、软的或粘弹性的（即，在变形之后恢复至其原始形状的“记忆”泡沫。取决于具体的聚合物组合物，它们可以被浇铸、被挤压、或以其他方式成形为制造最终聚合物物品所需的各种形式，最终聚合物物品包括膜。聚氨酯可以包含本领域已知的各种添加剂，例如阻燃剂、表面活性剂、催化剂、发泡剂、水、有机或无机填料、颜料、稳定剂、抗氧化剂和润滑剂。本文公开的聚氨酯使用低成本的可再生的单体来制备以提供所得到的聚合物的主要重量部分，由此当相比于本领域已知的主要地或排他地使用不可再生的石油源性或煤源性单体制备的聚氨酯时，提供成本优点。

[0161] 在一个实施方案中，多羟基缩酮加合物 I 是包含多羟基缩酮加合物 I 和其他任选的组分的多元醇制剂的一部分，任选的组分包括水、表面活性剂、催化剂、发泡剂和阻燃剂。

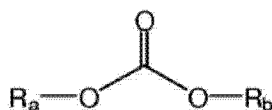
[0162] 聚氨酯还是以单体水平可循环的。如果期望这样，则在它们的有效寿命结束时，聚氨酯聚合物可以通过酯交换反应来处理，以允许分解聚合物和形成可以被回收、纯化和再使用的一种或多种前驱物单体。

[0163] 多羟基缩酮加合物 I 还可以用于制备聚碳酸酯。一般而言，文献中找到的可用于制备聚碳酸酯的技术中的任何还可用于制备聚碳酸酯。在一些实施方案中，使多羟基缩酮加合物 I 化合物与光气进行反应。在一个这样的实施方案中，使多羟基缩酮加合物 I 与氢氧化钠水溶液进行反应以形成相应的钠盐。然后使水相与包含光气的不混溶的有机相进行接触。在实施方案中，在水相和有机相之间的界面处形成直链聚合物。

[0164] 在一些这样的实施方案中，在开始界面反应之前，钠阳离子被交换为更有机可混溶的阳离子，例如四丁基铵和类似物。四丁基铵阳离子有时在文献中被称为相转移催化剂，且已经被观察到通过增加盐在有机相中的混溶性而使界面反应的速率增加。在一些实施方案中，采用相转移催化剂和多羟基缩酮加合物 I 盐增加形成聚碳酸酯的界面反应的速率。在其他实施方案中，多羟基缩酮加合物 I 结构和它们的钠盐具有的有机溶混性足以使得不需要使用相转移催化剂来达到满意的反应速率。

[0165] 在一些实施方案中，聚碳酸酯由多羟基缩酮加合物 I 与具有以下通用结构的碳酸二酯的反应来合成

[0166]



[0167] 其中  $R_a$  和  $R_b$  可以是相同的或不同的，且表示具有 1 至 16 个碳原子的任选地取代的脂族的、芳基脂族的或芳族的烃基。 $R_a$  和  $R_b$  还可以包含杂原子，例如卤素、氮、硅、硫、磷或氧。碳酸二烷基酯的非限制性实例包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二正丁酯、碳酸二异丁酯、双(2-溴乙基)碳酸酯、双(2,2,2-三氯乙基)碳酸酯、乙基(4-甲基苯基)碳酸酯、碳酸二苯酯、双(2-甲氧基苯基)碳酸酯、双(4-硝基苯基)碳酸酯、二萘-1-基碳酸酯、碳酸二苄酯和类似物。

[0168] 在实施方案中，使用在文献中用于从二醇或高级多元醇和碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯制备聚碳酸酯的任何已知技术中，使用碳酸酯二酯来合成聚碳酸酯。例如，Moethrath 等人的美国专利公布 No. 2003/0204042 教导采用两步法工艺合成高分子量脂族聚碳酸酯，其中形成低分子量脂族聚碳酸酯，随后使低分子量加合物与碳酸二芳基酯缩合

以产生高分子量的最终产物。在另一个实例中, Schnell 等人的德国专利 No. DE1031512 公开了采用碳酸二乙酯和碱催化剂连同碱结合化合物例如氯甲酸苯酯来合成高分子量脂族聚碳酸酯。所描述的方法还可用于形成聚碳酸酯。

[0169] 在一些实施方案中, 聚碳酸酯具有 1 和约 30 个单元, 对应于约 500 至约 30,000g/mol 的分子量, 这取决于多羟基缩酮加合物 I 的分子量。在各种实施方案中, 由于从本文描述的方法可得到的多羟基缩酮加合物 I 的范围, 聚碳酸酯具有宽范围的可利用的性质。在一些实施方案中, 聚碳酸酯具有良好的韧性和热稳定性。在一些实施方案中, 聚碳酸酯对可见光是透明的, 且具有良好的透明度和浅的颜色, 例如, 是“水白色的”。在一些实施方案中, 韧性、热稳定性和透明性的组合使聚碳酸酯适合用于宽范围的应用中。

[0170] 在优选的实施方案中, 聚碳酸酯从基于生物质的原料合成。乙酰丙酸和丙酮酸的甘油和 1, 1, 1-三羟甲基丙烷缩酮、及其酯, 是从生物质源可衍生的或潜在地可衍生的, 且不需要使用基于石油的原料。并且, 碳酸酯前体例如碳酸二烷基酯部分地基于非石油源。在实施方案中, 按重量计至少 20% 的聚碳酸酯是基于生物质的。在其他实施方案中, 在按重量计约 20% 和 90% 之间的聚碳酸酯是基于生物质的。在其他实施方案中, 在按重量计约 40% 和 75% 之间的聚碳酸酯是基于生物质的。

[0171] 在一些实施方案中, 聚碳酸酯由两个羟基端基封端。这样的化合物 I 可用作二醇, 用于聚氨酯合成。在一些这样的实施方案中, 具有 1 至约 30 的  $\gamma$  值和两个羟基端基的聚碳酸酯, 在实施方案中, 可用作聚氨酯的合成的原料。在一些实施方案中, 这样的聚碳酸酯 I 二醇通过控制聚碳酸酯聚合的化学计量以在聚碳酸酯的末端处提供羟基缩酮酯官能度或羟基烷基而被合成。在实施方案中, 具有羟基端基的聚碳酸酯与一种或多种聚异氰酸酯反应以形成聚氨酯, 该聚氨酯是聚(碳酸酯氨基甲酸乙酯)。聚(碳酸酯氨基甲酸乙酯) 使用文献中用于从多元醇制备聚氨酯的任何已知技术中和在反应中采用已知的聚异氰酸酯来合成。在一些这样的实施方案中, 用于形成聚(碳酸酯氨基甲酸乙酯) 的技术是概述在 Moore 等人, Novel Co-Polymer Polycarbonate Diols for Polyurethane Elastomer Applications, 2003 聚氨酯博览会会议论文集, 2003 年 10 月 1-3 日 (© 2003, American Chemistry Council) 中的那些。

[0172] 多羟基缩酮加合物 I 还可以用于制备共聚多酯。这些材料可以用于开发具有可用于代替热塑性塑料、涂料、弹性体、粘合剂、密封剂以及有机聚合物的其他工业应用的目前完全基于石油化学品的聚合物的物理性质的产品。由于通过酸性水解而分解形成的主要产物的生物相容性, 这些材料将可用于制造或包覆医疗装置或用作药物或农业化学活性物的受控释放的基质材料。

[0173] 共聚多酯通过二酸和多羟基缩酮加合物 I 以及任选的另外的二醇的缩合来制备。二醇可以是如上面所公开的。共聚合通过采用聚酯化标准技术通过缩酮酸和其酯的酯化或酯交换来完成, 其可以与用于形成酮基羧酸酯 IV 的反应条件类似。共聚合的化学计量根据获得所需的聚合度的总羟基数量和酸数量来选择。

[0174] 二酸的非限制性实例包括脂族的、脂环族的或芳族的二羧酸, 例如, 琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、萘二酸、二聚化脂肪酸或氢化二聚化脂肪酸。上面列出的酸的甲酯、乙酯、丙酯、丁酯或苯酯代替二酸组分,

以及酸酐（例如邻苯二甲酸酐、马来酸酐或琥珀酸酐）。可以使用包括前述中的至少一种的组合。

[0175] 多羟基缩酮酯加合物还可以与聚合物组合以提供聚合物组合物，例如增塑的聚合物组合物。聚合物可以是热塑性材料。在一个实施方案中，聚合物是聚乳酸、聚氯乙烯、聚缩醛、聚烯烃、聚硅氧烷、聚丙烯酸、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、多芳基化合物、聚芳基砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚苯并噁唑、聚苯酐、聚缩醛、聚酐、聚乙烯醚、聚乙烯基硫醚、聚乙烯醇、聚乙烯酮、聚卤乙烯、聚乙烯腈、聚乙烯酯、多磺酸盐、聚硫化物、聚硫酯、聚砜、聚磺酰胺、聚脲、聚磷腈、聚硅氮烷、或包括前述有机聚合物中的至少一种的组合。

[0176] 在一个实施方案中，组合物还可以包括添加剂，其中添加剂是抗氧化剂、抗臭氧剂、热稳定剂、脱模剂、染料、颜料、抗菌剂、食用香料、香料分子、芳香族化合物、碱化剂、pH 缓冲液、调节剂、螯合剂、溶剂、表面活性剂、乳化剂、发泡剂、泡沫稳定剂、助水溶物、增溶剂、悬浮剂、湿润剂、促进剂、紫外线吸收剂、或包括前述添加剂中的至少一种的组合。

[0177] 聚缩酮加合物可以基于聚合物组合物的总重量的约 0.1wt% 至约 90wt%，特别地约 4wt% 至约 70wt%，且更特别地约 40 至 60wt% 的量被加入到有机聚合物中。

[0178] 在一个实施方案中，在制造聚合物组合物的一种方法中，将多羟基缩酮加合物 I 与有机聚合物共混。共混通常涉及熔体共混，熔体共混包括熔化热塑性聚合物和使多羟基缩酮加合物 I 分散到熔化的热塑性聚合物中。热塑性聚合物和多羟基缩酮加合物 I 的预共混可以在熔体共混之前进行。

[0179] 在一个实施方案中，组合物可以通过在进料到熔体共混装置之前预共混热塑性聚合物和多羟基缩酮加合物 I 来制备，但这样的预共混不会始终是所需的。预共混可以在混合器中进行，例如诸如鼓式混合器、螺条混合器、立式螺旋混合器、碾式混合器、弓形混合器、混沌混合器、静态混合器和类似物。预共混通常在室温下进行。

[0180] 熔体共混可以导致形成中间体产物，例如诸如，丸或坯块，其可以接着被制造成制品，或熔体共混可以经由模制工艺导致直接形成制品。

[0181] 组合物的熔体共混涉及使用剪切力、拉伸力、压缩力、超声能、电磁能、热能、或包括前述力或能量形式中的至少一种的组合，且在处理设备中进行，其中前述力或能量形式通过以下来施加：单螺杆、多螺杆、齿合的正旋转或反旋转螺杆、非齿合的正旋转或反旋转螺杆、往复螺杆、具有销的螺杆、具有筛的螺杆、具有销的桶、辊子、锤、螺旋形转子、或包括前述中的至少一种的组合。

[0182] 涉及前述力的熔体共混可以在机器中进行，例如单螺杆挤出机或多螺杆挤出机、布什捏合机、亨舍尔混合机、helicones、罗斯混合器、班伯里密炼机、辊式捏合机、成型机例如注射成型机、真空成型机、吹塑成型机或类似物、或包括前述机器中的至少一种的组合。在熔体共混之后，可以形成中间产品例如丸或坯块，其然后可以用于接着制造成制品，例如通过成型。可选择地，熔体共混的组合物可以用于经由铸造形成层或成型为具有所需形状的制品而直接形成制品。成型可以通过压缩成型、注射成型、真空成型、挤压、吹塑成型或类似物来进行。

[0183] 聚合物组合物可用于形成各种制品。如本文使用的“制品”是结合了本公开内容的一种或多种组合物的具有分离形状的物品，例如管、膜、片或纤维；在一些实施方案中，制

品可以来源于组合物,该组合物经历转变例如固化或一种或多种溶剂的蒸发,以导致最终的制品。在一些实施方案中,制品基本上由聚合物组合物形成;在其他实施方案中,聚合物组合物仅形成制品的一部分,例如一层。

[0184] 在一些实施方案中,制品是套管、管、电缆、线护套、纤维、机织织物、非纺织织物、膜、窗轮廓、地面覆盖物、壁纸、汽车物品、医疗物品、玩具、包装容器、适合于瓶子的旋盖或塞子、密封垫、密封化合物、膜、合成皮革物品、胶带背衬、或衣服物品。在一些实施方案中,套管是电装置的套管。在一些实施方案中,医疗物品是医疗管件或医用包。在一些实施方案中,膜是屋顶膜、复合膜、夹层安全玻璃的膜、或包装膜。在一些实施方案中,包装容器是食物或饮料容器。在一些实施方案中,密封化合物用于密封玻璃装配。在一些实施方案中,汽车物品是座椅装饰、仪表板、扶手、头靠、变速器防尘罩、座椅花键、消音板、冲击吸收制品、窗密封、汽车车顶、密封剂、卡车防水布、门板、控制台和储物箱的覆盖物、装饰层压膜、板垫、导线绝缘、侧体装饰线条、底部涂层、索环或密封垫。

[0185] 多羟基缩酮加合物 I 可以用于各种个人护理产品例如洗发剂、洗剂、剃须膏、除臭剂和类似物中。

[0186] 在另一个实施方案中,多羟基缩酮加合物 I 在各种涂层组合物例如油漆、油墨或水源涂层组合物中找到应用。取决于组合物的最终用途,缩酮加合物可以起到聚合物粘合剂或缩合反应产物的作用。在一个实施方案中,缩酮加合物还起到增塑剂作用,增加组合物的柔性。在高度有利的特征中,缩酮加合物 I 中的具体的 G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 基团以及 a 和 b 的选择允许缩酮加合物的化学和物理性质被调节为实现所需的性质组合,例如膜柔性或机械强度。

[0187] 因此,在一个实施方案中,涂层组合物包含:由多羟基缩酮加合物 I 与另一种组分的反应产生的聚合物粘合剂;和载体例如水或有机溶剂。

[0188] 聚合物粘合剂可以选自涂层组合物、尤其是颜料组合物领域中已知的宽范围的聚合物,且包括例如聚氨酯、环氧树脂类和环氧酯。在具体的实施方案中,粘合剂是聚氨酯,例如脂族聚氨酯。各种类型的聚合物粘合剂可以通过用碱例如有机胺、氢氧化铵或其他碱中和连接于聚合物主链的残余的羧酸基团而被制成水可还原的。

[0189] 聚合物粘合剂可以是热固性的,在该情况下用于每种聚合物粘合剂的任何固化剂将取决于特定聚合物的性质和其固化机理。封端异氰酸酯交联剂还是本领域已知的。催化剂还可以用于促进固化反应,例如过氧化物。除了催化剂之外,可以使用用于促进固化反应的促进剂和活化剂。

[0190] 一些聚合物粘合剂,例如,可固化的聚氨酯粘合剂,包括两种组分:包含活性氢的组分(例如,多羟基缩酮加合物 I)和任选的载体组分,其可以包括在一个部分中的水或有机溶剂,和在另一个部分中的聚异氰酸酯和任选的载体。

[0191] 环氧粘合剂包括缩水甘油醚/双酚化合物例如双酚 A (DGEBA) 的衍生物,即,从双酚与双酚的缩水甘油醚的聚合加合获得的聚醚双环氧化合物的衍生物。环氧树脂类可以通过使它们与磷酸进行反应和然后用碱中和所得到的酸性酯和包括二醇的反应产物而变成水溶性的。如果碱是易挥发的碱,例如氨或挥发性胺,则水稀释的、中和的聚合物可以通过蒸发水,加热以破坏铵盐基团和驱散氨(或胺),以及固化而被转化成水不敏感的、高性能的热固性聚合物粘合剂。多羟基缩酮加合物 I 可以起到能够与环氧进行反应的固化剂作

用。环氧粘合剂还可以用表面活性剂来制备以帮助分散。在一些情况下,表面活性剂可以具有反应性基团,使得表面活性剂化学上合并入聚合物系统中。

[0192] 从多羟基缩酮加合物 I 的反应得到的聚合物粘合剂可以存在完全溶解的载体中,即,以溶液的形式,以聚集体或分散体的形式,且可以包括约 5 至约 85 重量百分数 (wt. %) 固体,特别地约 10 至约 75wt. % 固体,特别地约 30 至约 65wt. % 固体 (即,基于涂层组合物的总重量的聚合物粘合剂的重量百分数)。如本文使用的,“固体”是指无论什么形式例如固体或液体的 100% 粘合剂。聚合物粘合剂可以宽范围的粒度存在,例如约 10 至约 1,000 纳米 (nm),特别地约 50 至约 800nm 的平均聚合物粘合剂粒度。粒度分布可以是单峰的或多峰的,例如双峰的。

[0193] 包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂以对于其目的 (即膜的厚度、膜的硬度、耐磨性和类似物) 来说有效的量存在涂层组合物中。这样的量可以由本领域普通技术人员来确定,且可以是例如,基于涂层组合物的总重量的约 2 至约 65wt. %, 或 5 至约 50wt. %, 特别地约 20 至约 50wt. %。涂层组合物的剩余物是载体和其他任选的添加剂,包括本领域已知的潜溶剂。

[0194] 制备涂层组合物的方法包括组合包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂、载体例如水相 (即,水和任何潜溶剂 (如果存在的话)) 或有机溶剂系统和任何添加剂 (如果存在的话),以形成涂层组合物。组分可以任何合适的顺序被加入以提供涂层组合物。

[0195] 在具体的实施方案中,多羟基缩酮加合物 I 用于水溶性或溶剂溶性颜料组合物、染色剂组合物或清漆组合物中,

[0196] 因此,在一个实施方案中,颜料、染色剂或清漆组合物包含含有多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂组合物、载体和任选的颜料。当聚合物粘合剂是热固性的时,组合物包含多羟基缩酮加合物 I 且可以包含催化剂、引发剂或促进剂 (如果使用的话) 中的一种或多种。

[0197] 颜料可以存在颜料或染色剂组合物中。如本文使用的术语“颜料”包括非膜形成固体例如增充剂和填料,例如无机颜料氧化铝、重晶石 (硫酸钡)、CaCO<sub>3</sub> (以基本形式和沉淀形式两者)、粘土 (硅酸铝)、氧化铬、氧化钴、氧化铁、氧化镁、氧化钾、二氧化硅、滑石 (硅酸镁)、TiO<sub>2</sub> (以锐钛矿 (anastase) 和金红石形式两者)、氧化锌、亚硫酸锌、有机颜料例如加入以改变硬度或 (如在中空胶乳颗粒的情况下) 代替 TiO<sub>2</sub> 的固体 (高的 T<sub>g</sub>) 有机胶乳颗粒、碳黑、和包括前述中的至少一种的组合。代表性的组合包括金属氧化物的共混物,例如以以下商标销售的那些: **Minex**<sup>®</sup> (从 Unimin Specialty Minerals 商购的硅、铝、钠和钾的氧化物)、**Celites**<sup>®</sup> (从 Celite Company 商购的氧化铝和二氧化硅)、**Atomites**<sup>®</sup> (从 English China Clay International 商购) 和 **Attagels**<sup>®</sup> (从 Engelhard 商购)。特别地,颜料包括 TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 或粘土。

[0198] 通常,颜料的平均粒度是约 0.01 至约 50 微米。例如,含水涂层组合物中使用的 TiO<sub>2</sub> 颗粒通常具有约 0.15 至约 0.40 微米的平均粒度。颜料可以作为粉末或以浆料形式被加入到含水涂层组合物中。

[0199] 除了颜料之外或代替颜料,染料可以存在颜料或染色剂组合物中。如本文使用的

术语“染料”包括通常可溶于组合物中,且向组合物赋予颜色的有机化合物。

[0200] 颜料、染色剂或清漆组合物可以包含如本领域已知的另外的添加剂,以改变组合物的特征,条件是添加剂不会显著地不利地影响颜料、染色剂或清漆的期望性质,例如,粘度、干燥时间或其他特征。这些添加剂可以包括增塑剂、干燥抑制剂、分散剂、表面活性剂或湿润剂、流变改性剂、消泡剂、增稠剂、抗微生物剂、防霉剂、着色剂、蜡、芳香剂、pH 调节剂或潜溶剂。添加剂以通常用于颜料、染色剂或清漆组合物中的量存在。在一个实施方案中,颜料、染色剂或清漆组合物基本上由包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂、载体、任选的颜料和任选的染料组成。如本文使用的,短语“基本上由...组成”包括聚合物粘合剂、载体、任选的颜料和任选的本文定义的添加剂中的一种或多种,但排除显著地不利地影响组合物或源自其的干燥涂层的期望性质的任何添加剂。

[0201] 包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂可以颜料组合物的基于聚合物粘合剂的干重的约 2 至约 60wt.%,且更特别地约 4 至约 40wt.% 的量存在颜料组合物中。当存在时,颜料可以颜料组合物的总固体的约 2 至约 50wt.%,特别地约 5 至约 40wt.% 的量用于颜料组合物中。

[0202] 包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂可以染色剂组合物的基于聚合物粘合剂的干重的约 0.1 至约 50wt.%,且更特别地约 0.5 至约 30wt.% 的量存在染色剂组合物中。当存在时,颜料或染料可以染色剂组合物的总固体的约 0.1 至约 40wt.%,特别地约 0.5 至约 30wt.% 的量用于染色剂组合物中。当存在时,染料可以颜料或染色剂组合物的总固体的约 0.001 至约 10wt.%,特别地约 0.005 至约 5wt.% 的量用于颜料或染色剂组合物中。

[0203] 多羟基缩酮加合物 I 可以基于聚合物粘合剂的干重的约 1 至约 90wt.%,特别地约 10 至约 85wt.%,更特别地约 10 至约 50wt.%,且还更特别地约 10 至约 30wt.% 的量存在。

[0204] 颜料组合物可以包含约 5 至约 85wt.% 且更特别地约 35 至约 80wt.% 的载体,即,颜料组合物的总固体含量可以是总组合物的约 15 至约 95wt.%,更特别地约 20 至约 65wt.%. 组合物可以被配制为使得硬化的(干燥的)涂层包含至少约 2 至约 98 体积%(vol.%) 的包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物固体,和约 2 至约 98vol.% 的以颜料或者颜料和染料的组合的形式的非聚合物固体,连同其他添加剂(如果存在的话)。

[0205] 水可还原的染色剂组合物可以包含约 10 至约 95wt.% 且更特别地约 25 至约 90wt.% 的水,即,水可还原的染色剂组合物的总固体含量可以是总组合物的约 5 至约 75wt.%,更特别地约 10 至约 75wt.%. 染色剂组合物通常被配制为使得硬化的(干燥的)涂层包含至少约 1vol.% 例如约 5 至约 98vol.% 的包含多羟基缩酮加合物 I 的聚合物固体,和约 0.1 至约 99vol.% 的以颜料和/或染料的形式非聚合物固体,以及其他添加剂(如果存在的话)。木材染色剂涂层可以在某种程度上渗透木材基材。

[0206] 清漆组合物可以包含约 10 至约 95wt.% 且更特别地约 25 至约 90wt.% 的载体,即,清漆组合物的总固体含量可以是总组合物的约 5 至约 75wt.%,更特别地约 10 至约 75wt.%. 组合物通常被配制为使得硬化的(干燥的)清漆包含至少约 1vol.% 的聚合物固体,例如约 1 至约 100vol.% 的包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物固体,和 0 至约 10vol.% 的非聚合物固体。例如,在清漆组合物中,可以使用不会赋予颜色,而是主要用来减少制剂成本、改变光泽水平或类似物的某些添加剂(例如,碳酸钙、滑石或二氧化硅)。

[0207] 在一个实施方案中,制备颜料、染色剂或清漆组合物的方法包括组合包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的聚合物粘合剂、颜料(如果使用的话)、载体和任何任选的添加剂以形成组合物。组分可以任何合适的顺序被加入以提供组合物。

[0208] 在另一个实施方案中,涂层组合物例如颜料、染色剂或清漆组合物的组分被以两个部分提供,该两个部分在使用之前即时组合。例如,环氧涂层组合物的第一部分包含环氧分散体,且第二部分包含多羟基缩酮加合物 I。各部分以预定的比率混合,任选地与催化剂混合以提供环氧系统。

[0209] 在另一个实施方案中,涂层组合物例如颜料、染色剂或清漆聚氨酯组合物的组分被以两个部分提供,该两个部分在使用之前即时组合。多羟基缩酮加合物 I 可以组合在第一组分中,该第一组分与包含异氰酸酯的第二组分混合在一起。在另一个实施方案中,将第一多元醇组分与包含含有多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的异氰酸酯末端的预聚物的第二组分混合在一起。各部分以预定的比率混合以提供聚氨酯系统。在水分固化的一组分系统中,将多羟基缩酮加合物 I 合并到异氰酸酯末端的预聚物中,其被包覆在基材上并通过与空气中的水分反应而被固化。

[0210] 在另一个示例性的实施方案中,描述了使用方法,即,用颜料、染色剂或清漆组合物包覆基材。该方法包括使基材的表面与颜料、染色剂或清漆组合物进行接触以形成膜;和干燥该膜以使膜硬化。在接触之后,组合物可以至少部分地浸渍基材。膜还可以任选地被固化。

[0211] 基材可以是宽范围的材料,包括但不限于,纸、木材、混凝土、金属、玻璃、纺织品、陶瓷、塑料、石膏、屋顶基材例如柏油涂层、屋顶油毡、泡沫聚氨酯绝缘体、聚合物屋顶防水层和砖石建筑基材例如砖、煤渣和似水泥层,包括 EIFS 系统(从具有称为面漆或底漆的水泥样泥的聚苯乙烯绝缘体的设计层制备且用泥刀来应用的合成灰泥)。基材包括先前上漆的、面漆的、底漆的、磨损的或风化的基材。

[0212] 涂层组合物可以通过本领域熟知的各种技术来应用到材料中,例如诸如,幕涂、刷子、滚筒、拖把、空气辅助或无空气喷涂、静电喷涂和类似物。在包覆之后,油漆和清漆可以或不可以部分地渗透,即,部分地浸渍基材。在一个实施方案中,颜料组合物基本上不会渗透或浸渍基材。在另一个实施方案中,清漆组合物基本上不会渗透或浸渍基材。染色剂通常被设计为在包覆之后部分地或完全浸渍基材。在实施方案中,基材完全被染色剂组合物浸渍,使得形成的膜符合包覆基材的内部,且可以是连续的或不连续的。

[0213] 硬化可以通过干燥,例如在大气条件下在室温下储存。干燥还可以包括溶剂芯吸,例如通过基材本身(例如,木材或纸)。可以使用热来帮助干燥。固化可以用于进一步使膜硬化。固化可以在干燥之前,在干燥期间或在干燥之后,或其任何组合下进行。

[0214] 根据另一个实施方案,提供了包覆有干燥涂层的基材,其中干燥涂层、基材或其组合包含以包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的膜的形式形式的聚合物粘合剂。包含多羟基缩酮加合物 I 的反应产物的膜可以是颜料、染色剂或清漆。包含反应产物的干燥涂层可以以可以部分地或完全地覆盖表面的膜的形式布置在基材的表面上。涂层可以直接布置在表面上,或一个或多个中间层(例如,底漆)可以存在涂层和基材的表面之间。此外或可选择地,如上所述的,涂层可以部分地或完全浸渍到基材中并符合基材的内部表面。

[0215] 以下实施示意图是示例性的,不是限制性的,阐释制造本文描述的不同实施方案

中的一些的组合物和方法。

### 实施例

[0216] 实施例 1. 用樟脑磺酸催化剂合成乙酰丙酸-1,4-丁二醇-乙酰丙酸 (LA-BDO-LA)。

[0217] 将乙酰丙酸 (268.3g, 2.3mol)、1,4-丁二醇 (99.3g, 1.1mol) 和樟脑磺酸 (73mg, 200ppm) 加入到设置有磁力搅拌棒、具有顶置冷凝器的 Dean-Stark 分水器、热电偶和氮气入口的空的 500mL 的 3 颈圆底烧瓶中。用加热套在 140 至 180°C 下加热内容物 6 小时。将挥发性的冷凝物收集在 Dean Stark 分水器中。

[0218] 针对四氢呋喃 (THF) 的存在, 评估冷凝物样品。冷凝物被测量为包含 1.8wt%THF, 这与在酯化反应期间小于 1% 收率 1,4-BDO 损失为 THF 相互关联。

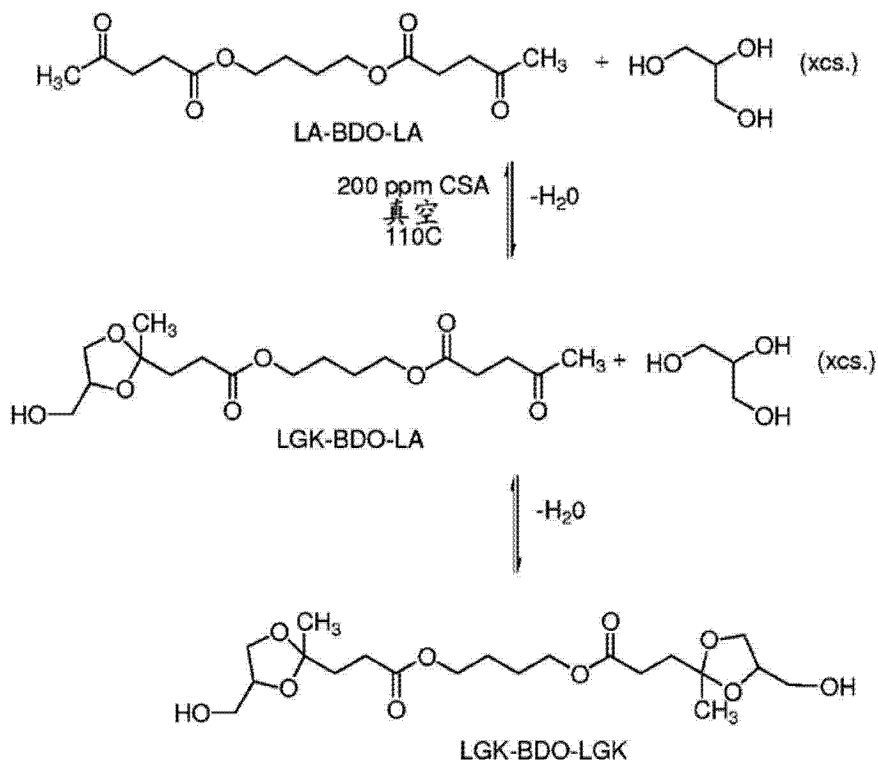
[0219] 反应产物在冷却时结晶。用水洗涤晶体, 且通过 GC-FID 分析白色固体样品, 并发现组合物包含 0.13% 未反应的 1,4-BDO、0.65% 未反应的乙酰丙酸、1.1%LA-BDO-OH、97.9%LA-BDO-LA 产物和 0.2% 未知的较高分子量物质。收率是 220.7 克。

[0220] 实施例 2: 多羟基缩酮酯加合物 Ie 的合成。

[0221] 如方案 1 中进行多羟基缩酮二酯加合物 Ie 的合成, 其中 G 是 1,4-亚丁基, 且多元醇 V 是甘油。

[0222] 方案 1。

[0223]



[0224] 将来自实施例 1 的 LA-BDO-LA 产物 (57.6g, 0.2mol)、甘油 (73.8g, 0.8mol) 和樟脑磺酸 (7.5mg, 50ppm) 加入到设置有磁力搅拌棒、具有顶置冷凝器的 Dean-Stark 分水器、热电偶和玻璃塞子的空的 250mL 的 3 颈圆底烧瓶中。用加热套在 110°C 下在 30 托真空下加热内容物 1h。将挥发性的冷凝物收集在 Dean Stark 分水器中。

[0225] 在 1 小时之后,从反应器除去样品并通过 GC-FID 分析,其结果在表 1 中示出。

[0226] 表 1。

[0227]

保留时间	成分	面积 %
7.6	BDO	0.20
8.9	甘油	23.80
12.3	LA-BDO	1.22
14.8-15.0	LGK-BDO	19.07
15.4	LA-BDO-LA	4.69
16.2	LGK-BDO-LA	1.39
17.1	LGK-BDO-LGK	28.27
15.5-17.7	较高 MW	15.4
	总计 :	94.06

[0228]

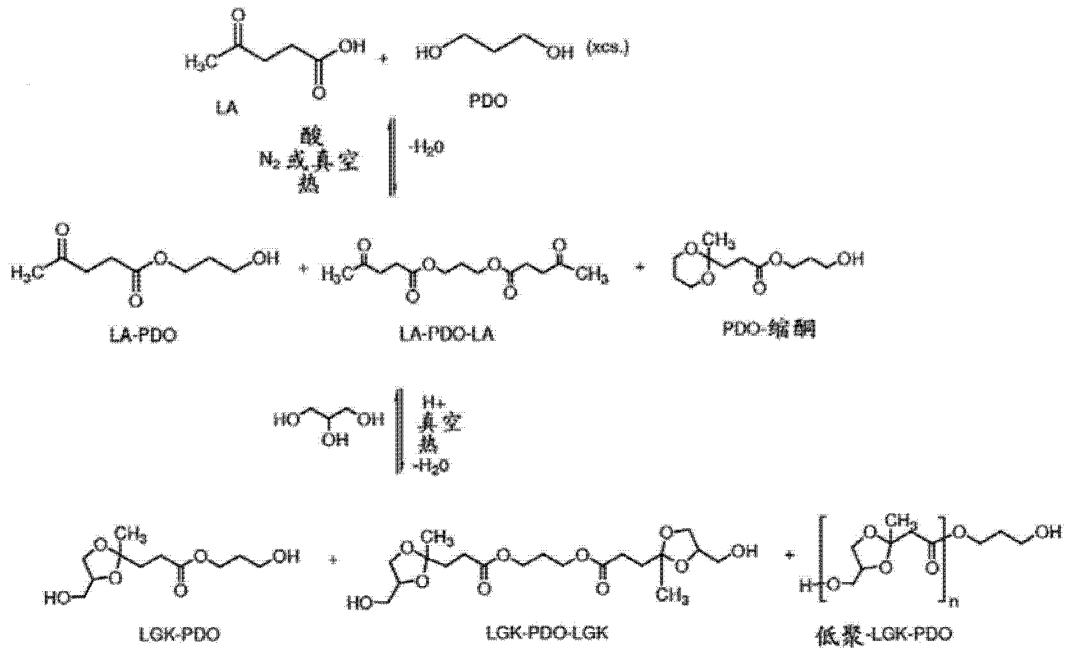
[0229] 在冷却之后,从反应混合物分离甘油相。通过简单的倾析或离心从缩酮化除去过量的甘油。通过质子 NMR 分析缩酮 - 加合物二醇,且酮基至总缩酮基团的转化率被测量为 81wt%,其对应于约 74mol%。

[0230] 实施例 3 至 5. LA-PDO 单醇和 LGK-PDO 二醇的合成

[0231] 根据方案 2 进行 LA-PDO 单醇和 LGK-PDO 二醇的合成。

[0232] 方案 2。

[0233]



[0234] 实施例 3. LA-PDO 的合成

[0235] 将乙酰丙酸 (200.4g, 1.7mol)、1,3-丙二醇 (393.4g, 5.2mol) 和硫酸 (8 μL, 25ppm) 加入到设置有磁力搅拌棒、具有顶置冷凝器的 Dean-Stark 分水器、热电偶和氮气入口的空的 1L 的 3 颈圆底烧瓶中。用加热套在 170 至 180℃ 下加热内容物约 3 小时。将挥发性的冷凝物 (31.5mL) 收集在 Dean Stark 分水器中 (理论收集体积 = 31mL)。

[0236] 通过 GC-FID 分析来自反应器的样品,其结果显示在表 2 中。

[0237] 表 2。

[0238]

保留时间	成分	面积 %
6.4	1,3-PDO	46.1
9.4	乙酰丙酸	0.008
10.1	未经确认的杂质 1	0.1
11.7	LA-PDO 产物	40.0
13.8	PDO-缩酮	5.3
14.9	LA-PDO-LA	4.1
16.6	未经确认的杂质 2	1.0
16.6-19.4	较高 MW 杂质	0.2

[0239] 发现该工艺以高收率选择性地合成 LA-PDO。最终的粗反应混合物的重量是 562g。反应混合物分成 2 部分,用于实施例 4 和实施例 5。

[0240] 实施例 4. LGK-PDO 的合成。

[0241] 将来自实施例 3 的 LA-PDO 粗产物 (280g, 0.64mol 的 LA-PDO) 和甘油 (29.8g, 0.32mol) 加入到设置有磁力搅拌棒、具有顶置冷凝器的 Dean-Stark 分水器、热电偶和玻璃塞子的空的 500mL 的 3 颈圆底烧瓶中。用加热套在 110 至 130℃ 下在 20 托真空下加热内容物 12.5h。将挥发性的冷凝物 (48.3g) 收集在 Dean Stark 分水器中。

[0242] 在 12.5h 之后, 从反应器除去样品并通过 GC-FID 分析, 其结果显示在表 3 中。

[0243] 表 3。

[0244]

成分	GC 面积 %
1, 3-PDO	26.9
甘油	0.4
乙酰丙酸	0.04
未经确认的杂质 1	0.1
LA-PDO	8.0
PDO- 缩酮	30.0
LGK-PDO	22.2
LA-PDO-LA	0.2
LGK-PDO-LGK	1.2
低聚 -LGK-PDO	6.8

[0245] 将反应冷却并用固体磷酸氢二钠中和。过滤反应混合物, 且通过真空蒸馏除去过量的 1, 3- 丙二醇。通过 GC-FID 分析最终产物的组成, 其结果显示在表 4 中。产物是暗黄色的粘性液体。

[0246] 表 4。

[0247]

成分	面积 %
1, 3-PDO	3.7
甘油	0.02
乙酰丙酸	未检测
未经确认的杂质 1	0.1

[0248]

LA-PDO	9.3
PDO- 缩酮	27.2
LGK-PDO	16.0
LA-PDO-LA	1.5
LGK-PDO-LGK	7.9
低聚 -LGK-PDO	29.7

[0249] 实施例 5. LGK-PDO 的合成。

[0250] 将来自实施例 3 的 LA-PDO 粗产物 (267.7g, 0.61mol 的 LA-PDO) 和甘油 (28.4g, 0.31mol) 加入到设置有磁力搅拌棒、具有顶置冷凝器的 Dean-Stark 分水器、热电偶和玻璃塞子的空的 500mL 的 3 颈圆底烧瓶中。用加热套在 117-126℃ 下在 20 托真空下加热内容物 3h。将挥发性的冷凝物 (23.1g) 收集在 Dean Stark 分水器中。

[0251] 在 3h 之后, 从反应器除去样品并通过 GC-FID 分析, 其结果显示在表 5 中。

[0252] 表 5。

[0253]

成分	GC 面积 %
1, 3-PDO	35.2
甘油	0.75
乙酰丙酸	0.01
未经确认的杂质 1	0.08
LA-PDO	15.8
PDO- 缩酮	19.1
LGK-PDO	19.5
LA-PDO-LA	0.55
LGK-PDO-LGK	1.36
低聚 -LGK-PDO	4.84

[0254] 将反应混合物冷却并用固体磷酸氢二钠中和。过滤反应混合物, 且通过真空蒸馏除去过量的 1, 3- 丙二醇。通过 GC-FID 确定的最终产物的组成示出在表 6 中。产物是暗黄

色的粘性液体。

[0255] 表 6。

[0256]

成分	面积 %
1, 3-PDO	1.0
甘油	0.06
乙酰丙酸	未检测
未经确认的杂质 1	0.01
LA-PDO	13.2
PDO-缩酮	23.3
LGK-PDO	29.9
LA-PDO-LA	2.3
LGK-PDO-LGK	4.2
低聚-LGK-PDO	22.1

[0257] 实施例 6。

[0258] 除了樟脑磺酸用作酯化催化剂之外,在 2L 反应釜中重复实施例 3。在 150 至 160°C 的温度下 4h 和 40min 之后停止反应。在反应期间收集到 56.5g 挥发物。通过 GC-FID 分析来自反应器的样品,其结果显示在表 7 中。

[0259] 表 7。

[0260]

成分	面积 %
1, 3-PDO	45.4
乙酰丙酸	0.004
未经确认的杂质 1	0.5
LA-PDO	43.3
PDO-缩酮	3.7
LA-PDO-LA	5.4

[0261]

未经确认的杂质 2	0.8
较高 MW 杂质	0.1

[0262] 向该烧瓶中加入甘油 (160.73g, 1.7 摩尔), 且通过在 20 托的真空下加热至 110°C 开始反应。在约 4h 之后中止加热而使反应停止, 在该时间收集到 43.4g 挥发性蒸馏物。通过 GC-FID 分析反应混合物样品, 其结果显示在表 8 中。

[0263] 表 8。

[0264]

成分	面积 %
1, 3-PDO	41.2
甘油	2.5
乙酰丙酸	0.01
未经确认的杂质 1	0.6
LA-PDO	19.5
PDO- 缩酮	5.2
LGK-PDO	20.0
LA-PDO-LA	1.3
LGK-PDO-LGK	0.7
低聚 -LGK-PDO	2.7

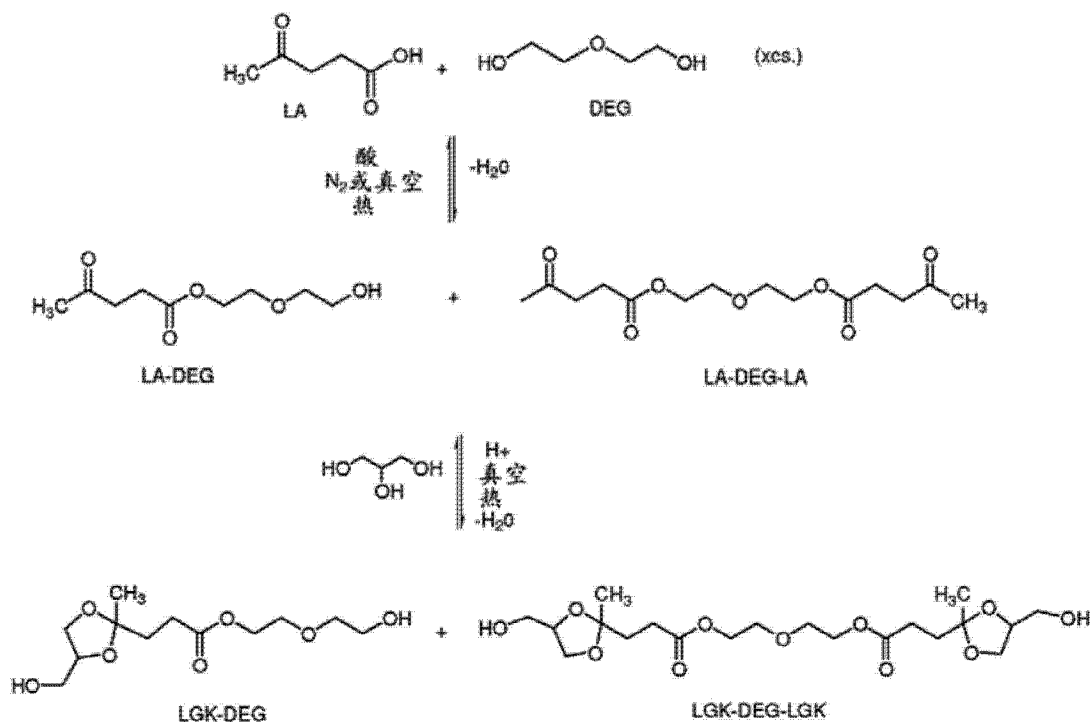
[0265] 该粗的反应混合物示出相对于实施例 4 或实施例 5, 针对制备所需的 LGK-PDO 二醇产物的较高选择性, 实施例 4 或实施例 5 提供更多的 PDO- 缩酮单官能醇产物。

[0266] 实施例 7 :LGK-DEG-LGK 二醇的合成

[0267] 如方案 3 中进行多羟基缩酮二酯加合物 Ie 的合成, 其中 G 衍生自二乙二醇, 且多元醇 V 是甘油。

[0268] 方案 3。

[0269]



[0270] 将乙酰丙酸 (151g, 1.3mol)、二乙二醇 (412.4g, 3.9mol) 和樟脑磺酸 (0.114g) 加入到设置有磁力搅拌棒、具有顶置冷凝器的 Dean-Stark 分水器、热电偶和氮气入口的空的 1L 的 3 颈圆底烧瓶中。在 170℃ 下在氮气吹扫下加热内容物约 3.5h。在 190℃ 下加热内容物另外的 1.5h。将挥发性的冷凝物 (23mL) 收集在 Dean Stark 分水器中 (理论的 =23mL)。

[0271] 通过 GC-FID 分析反应器的样品,且发现组成如表 9 所示。

[0272] 表 9.

[0273]

成分	面积%(GC-FID)
二乙二醇	47.9
乙酰丙酸	未检测
未经确认的杂质	2.3
LA-DEG 产物	43.3
LA-DEG-LA	6.5

[0274]

[0275] 发现该工艺以高收率选择性地合成 LA-DEG。

[0276] 将甘油 (107.5g, 1.17mol) 加入到 LA-DEG 粗反应混合物中。用加热套在 90℃ 下在 10-35 托真空下加热内容物 2h。在反应 2h 之后,将 52mg 樟脑磺酸催化剂装载到反应中。在 90℃ 下在 10 托真空下加热内容物另外的 1.5h。将挥发性的冷凝物 (15-16mL) 收集在 Dean Stark 分水器中。通过 GC-FID 分析样品,在表 10 中示出结果。

[0277] 表 10.

[0278]

成分	面积 %(GC-FID)
乙二醇	48.4
乙酰丙酸	未检测
甘油	未检测
LA-DEG	19.1
LGK-DEG 产物	23.5
LA-DEG-LA	1.2
未知组成的杂质	7.8

[0279] 在 100–110°C 下在 10 托真空下加热内容物另外的 1h。将内容物冷却并用磷酸氢二钠中和, 在 70°C 下搅拌 1h, 并过滤。在刮膜蒸发器 (WFE) 上以 150°C 和 0.5 托蒸馏反应混合物。顶置馏出物与底部残留物的分流比是约 60 :40。通过 WFE 以 150°C 和 0.1–0.2 托蒸馏来自第一 WFE 纯化的底部残留物。顶置馏出物与底部残留物的分流比在 35min 时是约 60 :40 且在 45min 时变成 90 :10。通过 GC-FID 分析样品。发现组成如表 11 所示的。

[0280] 表 11.

[0281]

成分	面积 %(GC-FID)
乙二醇	1.3
环状杂质	1.3
甘油	未检测
LA-DEG	3.9
LGK-DEG 产物	82.1
LA-DEG-LA	2.9
未知组成的杂质	8.5

[0282] 产物是无色粘性液体。YI 是 1.4, 在 25°C 下粘度是 330cP。通过 <sup>1</sup>H NMR 显示 0.29 的酮 / 缩酮比率。

[0283] 实施例 8. 聚氨酯泡沫。

[0284] 用来自实施例 7 的产物制备刚性聚氨酯泡沫。泡沫的配方如表 12 所示的。

[0285] 表 12。

[0286]

A 侧	EW	克	ml
Mondur® MRS (Bayer-PMDI)	133	23.75	19.47
B 侧	EW	份	克
实施例 7	139	100	19.21
水	9	0.8	0.15
L6900 (Momentive)		2	0.38
Polycat 8® (Air Products)		1	0.19
Polycat 5® (Air Products)		0.3	0.06
HFC-245FA (DuPont)		30	5.76

[0287] 在室温下混合 B 侧 1min 以确保混合物是均一的。经由注射器加入聚合的异氰酸酯 Mondur® MRS。通过高速混合器以 1800rpm 搅拌反应混合物 10 秒。除去叶轮,且使泡沫上升并硬化。在室温下使泡沫老化 24h。用电带锯将泡沫切成正方形。使样品在烘箱中在 25°C 和 50% 相对湿度下老化 48h。泡沫的密度是 38.6kg/m<sup>3</sup>。根据 ASTM D1621 在 MTS Instron Instrument 上分析样品的压缩强度。发现压缩强度是 228.2kPa。泡沫的性质是非常刚性的。

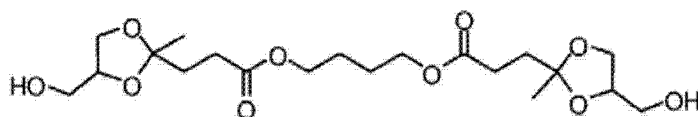
[0288] 实施例 9. LA-BDO-LA

[0289] 从纯的 (>95%) 乙酰丙酸和过量的 1,4-丁二醇制备纯的 LA-BDO-LA 样品。在结晶之后,分离的 LA-BDO-LA 是 >98.5% 纯的,如通过 GC-FID(峰面积)确定的。

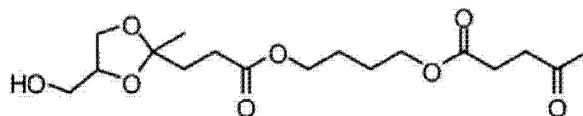
[0290] 实施例 10。

[0291] 向设置有磁力搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶中装载 60.10g 在实施例 9 中制备的 LA-BDO-LA、96.48g 甘油和 33.3mg (210ppm) 樟脑磺酸。将反应烧瓶组装在短程蒸馏设备上并抽空至 150 托的压力。然后将反应加热至 100°C,之后将压力进一步降低至 10 托。将反应保持在 10 和 13 托之间和 114-118°C,持续 10.5 小时,在该点,在真空下将反应冷却至室温。最终的分离产物 (126.05g) 包含 31.0% LGK-BDO-LGK (结构 I)、1.7% LGK-BDO-LA (结构 II) 和 32.2% 未反应的甘油,如通过 GC-FID 和 GC-MS 确定的。

[0292]



结构 I. LGK-BDO-LGK



结构 II. LGK-BDO-LA

[0293] 实施例 11. LA-BDO-LA 和硫酸

[0294] 在搅拌下向圆底烧瓶中加入 60.10g 在实施例 9 中制备的 LA-BDO-LA、96.48g 甘油和 32.9mg (210ppm) 浓硫酸 (Dow Chemical Company)。将反应烧瓶组装在短程蒸馏设备上并抽空至 150 托的压力。然后将反应加热至 100°C, 之后将压力进一步降低至 10 托。将反应保持在 10 和 13 托之间和 114-118°C, 持续 10.5 小时, 在该点, 在真空下将反应冷却至室温。

[0295] 实施例 12. 用 Amberlyst35 催化剂制备

[0296] 在搅拌下向圆底烧瓶中加入 60.10g 在实施例 9 中制备的 LA-BDO-LA、96.48g 甘油和 32.9mg (210ppm) Amberlyst35 催化剂 (Dow Chemical Company)。将反应烧瓶组装在短程蒸馏设备上并抽空至 150 托的压力。然后将反应加热至 100°C, 之后将压力进一步降低至 10 托。将反应保持在 10 和 13 托之间和 114-118°C, 持续 10.5 小时, 在该点, 在真空下将反应冷却至室温。

[0297] 实施例 13。

[0298] 在刮膜蒸发器 (WFE) 上纯化实施例 11 中制备的粗的反应混合物。首先将 WFE 平衡为约 200 毫托和在 98 和 104°C 之间, 之后以约 1g/min 速率加入粗的反应混合物。获得低沸点和高沸点馏分, 且所需的 LGK-BDO-LGK 在高沸点馏分中, 如通过 GC-FID 和 <sup>1</sup>H NMR 确定的。从 <sup>1</sup>H NMR 光谱, 原始的 LA-BDO-LA 的酮基的 92% 被缩酮化, 如通过相对于在 3.4ppm 处的在 LGK 的伯羟基的 α 处的质子的信号的积分, 对应于在 2.1ppm 处出现的邻近酮基的质子的信号的积分确定的。<sup>1</sup>H NMR 光谱中观察到包括约 5% 甘油, 反应混合物的平均官能度计算为是 1.9。

[0299] 实施例 14. 使用 Amberlyst35 催化剂 Prophetic 的 LA-PDO-LA

[0300] 在搅拌下向圆底烧瓶中加入 60.10g 在实施例 9 中制备的 LA-PDO-LA、96.48g 甘油和 32.9mg (210ppm) Amberlyst35 催化剂 (Dow Chemical Company)。将反应烧瓶组装在短程蒸馏设备上并抽空至 150 托的压力。然后将反应加热至 100°C, 之后将压力进一步降低至 10 托。将反应保持在 10 和 13 托之间和 114-118°C, 持续 10.5 小时, 在该点, 在真空下将反应冷却至室温。

[0301] 实施例 15。

[0302] 在刮膜蒸发器 (WFE) 上完成实施例 14 的粗的反应混合物的纯化。首先将 WFE 平衡为约 200 毫托和 100°C, 之后以约 1g/min 速率加入粗的反应混合物。获得低沸点和高沸点馏分, 且所需的 LGK-PDO-LGK 在高沸点馏分中。预期所得到的高沸点馏分包含不多于 5% 的甘油且显示在 1.85 和 2.05 之间的平均官能度。

[0303] 实施例 16. LA-DEG-LA 和硫酸 Prophetic

[0304] 在搅拌下向圆底烧瓶中加入 60.10g 在实施例 9 中制备的 LA-DEG-LA、96.48g 甘油和 32.9mg (210ppm) 浓硫酸 (Dow Chemical Company)。将反应烧瓶组装在短程蒸馏设备上并抽空至 150 托的压力。然后将反应加热至 100°C, 之后将压力进一步降低至 10 托。将反应保持在 10 和 13 托之间和 114-118°C, 持续 10.5 小时, 在该点, 在真空下将反应冷却至室温。

[0305] 实施例 17. LA-DEG-LA 和 Amberlyst35 催化剂 Prophetic

[0306] 在搅拌下向圆底烧瓶中加入 60.10g 在实施例 7 中制备的 LA-DEG-LA、96.48g 甘油和 32.9mg (210ppm) Amberlyst35 催化剂 (Dow Chemical Company)。将反应烧瓶组装在短程

蒸馏设备上并抽空至 150 托的压力。然后将反应加热至 100℃,之后将压力进一步降低至 10 托。将反应保持在 10 和 13 托之间和 114-118℃,持续 10.5 小时,在该点,在真空下将反应冷却至室温。

[0307] 实施例 18

[0308] 在刮膜蒸发器 (WFE) 上完成实施例 16 或 17 的粗的反应混合物的纯化。首先将 WFE 平衡为约 200 毫托和 100℃,之后以约 1g/min 速率加入粗的反应混合物。获得低沸点和高沸点馏分,且所需的 LGK-DEG-LGK 在高沸点馏分中。

[0309] 如本文使用,除非上下文另外清楚地表明,否则单数形式“一 (a)”、“一 (an)”和“该 (the)”意图也包括复数形式。涉及相同的组分或性质的所有范围的端点包括端点且独立地是可组合的,除了当使用修饰语“在...之间”时之外。结合量使用的修饰语“约”包括所述的值且具有由上下文规定的意思(例如,包括与特定的量的测量相关联的误差度)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物和类似物。

[0310] 一般而言,组合物或方法可以可选择地包括所公开的任何适当的组分或步骤,由所公开的任何适当的组分或步骤组成,或基本上由所公开的任何适当的组分或步骤组成。本发明可以另外或可选择地被配制为缺乏或基本上不含先前技术组合物中使用的或否则对于实现本权利要求的功能和/或目的来说不是必需的任何组分、材料、成分、佐剂或物质或步骤。

[0311] 除非另外定义,否则所使用的所有术语(包括技术术语和科学术语)具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的意思。使用标准命名法来描述化合物。未被任何指定基团取代的任何位置应理解为具有其被如所指定的键或氢原子填充的化合价。不在两个字母或符号之间的破折号(“-”)用于表示取代基的连接点。例如,-CHO 通过羰基的碳连接。

[0312] “烷基”意指具有指定数量的碳原子和至少 1 的化合价的直链或支链饱和脂族烃。“亚烷基”意指具有指定数量的碳原子和如由 t 或 p+q 的值确定的至少 2 的化合价的直链的或支链的二价脂族烃基。“芳基”意指所有的环成员是碳且环是芳族的、并具有至少 1 的化合价的环状部分。可以存在多于一个环,且任何另外的环可以独立地是芳族的、饱和的或部分不饱和的,且可以是稠合的、侧链的、螺环的或其组合。

[0313] 如本文使用的“烃基”意指具有指定数量的碳原子和鉴于结构中示出的取代数量的适当的化合价的基团。烃基包含至少碳和氢,且可以任选地包含 1 个或多个(例如,1-8)杂原子,杂原子选自 N、O、S、Si、P 或其组合。烃基可以是未被取代的或被一个或多个取代基取代多至由烃基允许的化合价,烃基独立地选自 C<sub>1-30</sub> 烷基、C<sub>2-30</sub> 烯基、C<sub>2-30</sub> 炔基、C<sub>6-30</sub> 芳基、C<sub>7-30</sub> 芳基烷基、C<sub>1-12</sub> 烷氧基、C<sub>1-30</sub> 杂烷基、C<sub>3-30</sub> 杂芳基烷基、C<sub>3-30</sub> 环烷基、C<sub>3-15</sub> 环烯基、C<sub>6-30</sub> 环炔基、C<sub>2-30</sub> 杂环烷基、卤素 (F、Cl、Br 或 I)、羟基、硝基、氰基、氨基、叠氨基、脒基、胂基、亚胂基、羰基、氨基甲酰基、硫醇、羧基 (C<sub>1-6</sub> 烷基) 酯、羧酸、羧酸盐、磺酸或其盐、和磷酸或其盐。

[0314] 尽管未明确示出各种化合物的立体化学,但应理解,本公开内容包括所有的异构体。

[0315] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献通过引用以其整体并入。

[0316] 尽管已经关于示例性的实施方案描述了本发明,但本领域的技术人员应理解,可

以作出各种变化,且等效物可以代替其要素,而不偏离本发明的范围。此外,可以作出许多修改以使特定的情形或材料适合于本发明的教导,而不偏离其本质范围。因此,意图本发明不限于作为预期用于进行本发明的最佳模式公开的特定的实施方案,而是本发明将包括落在所附的权利要求的范围内的所有实施方案。