



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108431084 A

(43)申请公布日 2018.08.21

(21)申请号 201680078471.1

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2016.11.10

代理人 于辉

(30)优先权数据

15194064.0 2015.11.11 EP

(51)Int.Cl.

C08G 71/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 175/16(2006.01)

2018.07.10

C08L 81/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/077207 2016.11.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/081120 DE 2017.05.18

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

申请人 马克斯-普朗克科学促进会

(72)发明人 A·塔登 S·基施鲍姆

K·兰德费斯特尔

权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

使用硫醇-烯加聚反应制备或固化聚合物的
方法

(57)摘要

本发明涉及由烯基醚多元醇或包含来源于此种烯基醚多元醇的单体单元的预聚物和多硫醇化合物制备聚合物、特别是聚羟基氨基甲酸酯(PHU)的方法,并且涉及使含烯基醚基团的化合物与多硫醇化合物交联的方法。本发明还涉及使用本发明的方法可获得的聚合物和交联聚合物。

1. 制备聚合物的方法, 其中所述聚合物特别是聚羟基氨基甲酸酯聚合物, 所述方法包括使含有至少一个烯基醚基团 (特别是1-烯基醚基团) 和至少两个羟基 (-OH) 的至少一种烯基醚多元醇或含有至少一种所述烯基醚多元醇作为单体单元的预聚物与含有至少两个硫醇基的化合物反应。

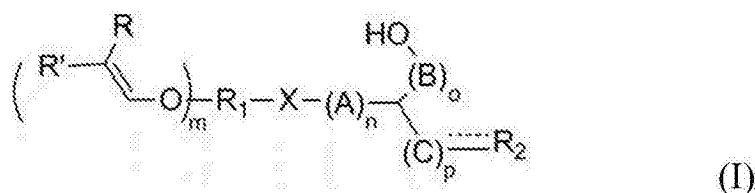
2. 使含有至少一个烯基醚基团的化合物交联的方法, 所述化合物优选为含有至少一个烯基醚基团 (特别是1-烯基醚基团) 和至少两个羟基 (-OH) 的烯基醚多元醇或包含至少一种所述烯基醚多元醇作为单体单元的聚合物, 特别是聚氨酯或聚酯, 所述方法包括使所述化合物与含有至少两个硫醇基的化合物反应。

3. 如权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 所述烯基醚多元醇可以如下获得:

A) 使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自 -OH、-COOH、-SH、-NH₂ 及其衍生物的官能团的烯基醚与 (i) 环氧化物或 (ii) 环状碳酸酯或其衍生物反应; 或

B) 使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自 (i) 环氧化物基团和 (ii) 环状碳酸酯基团或其衍生物的官能团的烯基醚与醇、硫醇、羧酸、胺或其衍生物反应。

4. 如权利要求3所述的方法, 其中, 所述烯基醚多元醇可以通过使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自 -OH、-COOH、-SH、-NH₂ 及其衍生物的官能团的烯基醚与 (i) 环氧化物或 (ii) 环状碳酸酯或其衍生物反应而获得, 其特征在于, 所述烯基醚多元醇为式 (I) 的烯基醚多元醇



其中

R₁ 是至少二价的有机基团, 特别是具有1~20个碳原子的至少二价的线性或支化的经取代或未取代的烷基, 或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的至少二价的线性或支化的经取代或未取代的杂烷基,

R₂ 是有机基团, 其任选地具有至少一个 -OH 基团和/或1~1000个碳原子, 特别是任选地二价或多价的具有1~20个碳原子的线性或支化的经取代或未取代的烷基, 或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的线性或支化的经取代或未取代的杂烷基,

X 是 O、S、C(=O)O、OC(=O)O、C(=O)OC(=O)O、NR_x、NR_xC(=O)O、NR_xC(=O)NR_x 或 OC(=O)NR_x,

R 和 R' 各自独立地选自 H、C₁₋₂₀ 烷基和 C₂₋₂₀ 烯基, 其中, 特别地, R 和 R' 中的一个为 H, 另一个为 C₁₋₄ 烷基, 或者 R 和 R' 均为 H,

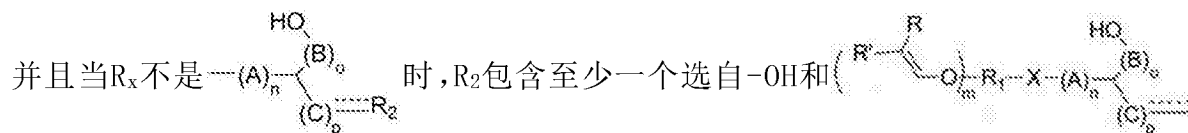
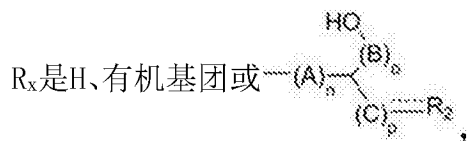
A、B 和 C 各自独立地选自 CR''R' ",

R'' 和 R' " 独立地选自 H、官能团和有机基团, 特别地是 H 或 C₁₋₂₀ 烷基, 或者, R'' 和 R' " 一起或者与它们所键合的碳原子一起形成有机基团, 或者, 与相邻的碳原子键合的 R'' 和 R' " 中的两个一起形成键, 以在相邻的碳原子之间形成双键,

~~~~~ 代表单键或双键, 并且当其是双键, 与 R<sub>2</sub> 键合的碳原子仅带有一个取代基 R'' 或 R' ",

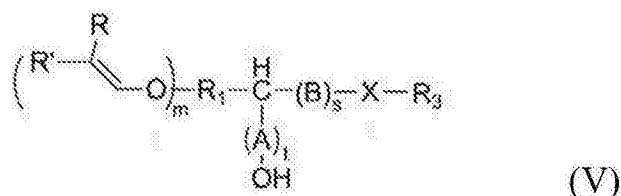
m是1~10的整数,优选为1,

n、p和o各自为0或1~10的整数,其中n+p+o=1以上,特别是1或2,且



的取代基。

5. 如权利要求3所述的方法,其中,所述烯基醚多元醇可以通过使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自 (i) 环氧化物基团和 (ii) 环状碳酸酯基团或其衍生物的官能团的烯基醚与醇、硫醇、羧酸、胺或其衍生物反应而获得,其特征在于,所述烯基醚多元醇是式 (V) 的烯基醚多元醇



其中

$R_1$  是至少二价的有机基团,特别是具有1~20个碳原子的至少二价的线性或支化的经取代或未取代的烷基,或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的至少二价的线性或支化的经取代或未取代的杂烷基,

$R_3$  是有机基团,其任选地具有1~1000个碳原子,特别是任选地二价或多价的具有1~20个碳原子的线性或支化的经取代或未取代的烷基,或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的线性或支化的经取代或未取代的杂烷基,或式  $-\text{O}-[\text{CHR}_a\text{CH}_2\text{O}]_b-\text{R}_b$  的(聚)亚烷基二

醇基团,其中  $R_a$  是H或  $\text{C}_{1-4}$  烷基,  $R_b$  是H或  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{(R'}\text{---} \text{C} \text{---} \text{O})_m\text{---}R_1\text{---} \text{C} \text{---} \text{(B)}_s\text{---}X\text{---} \\ | \\ \text{(A)}_t \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  并且  $b$  为1~100;

$X$  是O、S、 $\text{OC}(=\text{O})$ 、 $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$ 、 $\text{OC}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})$ 、 $\text{NR}_z$ 、 $\text{NR}_z\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 、 $\text{NR}_z\text{C}(=\text{O})\text{NR}_z$  或  $\text{OC}(=\text{O})\text{NR}_z$ ,

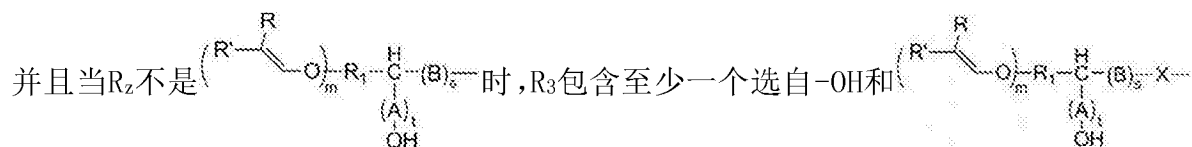
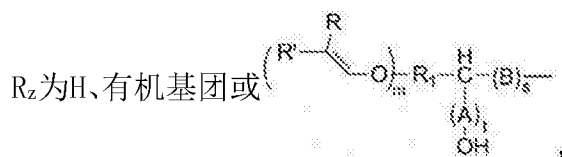
$R$  和  $R'$  各自独立地选自H、 $\text{C}_{1-20}$  烷基和  $\text{C}_{2-20}$  烯基,其中,特别地, $R$  和  $R'$  中的一个为H,另一个为  $\text{C}_{1-4}$  烷基,或者  $R$  和  $R'$  均为H,

$A$  和  $B$  各自独立地选自  $\text{CR}''\text{R}'$ ,

$R''$  和  $R'$  独立地选自H、官能团和有机基团,特别地是H或  $\text{C}_{1-20}$  烷基,或者, $R''$  和  $R'$  一起或者与它们所键合的碳原子一起形成有机基团,或者,与相邻的碳原子键合的  $R''$  和  $R'$  中的两个一起形成键,以在相邻的碳原子之间形成双键,

$m$  是1~10的整数,优选为1,

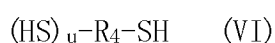
$s$  和  $t$  各自为0或1~10的整数,其中  $s+t=1$  以上,特别是1或2,且



的取代基。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述含有至少两个硫醇基的化合物是二巯基化合物, 优选为任选地经取代的二巯基烷烃。

7. 如权利要求6所述的方法, 其特征在于, 所述含有至少两个硫醇基的化合物是式(VI)的化合物



其中

$R_4$ 是至少二价的有机基团, 特别是具有1~20个碳原子的至少二价的线性或支化的、经取代或未取代的烷基, 或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的线性或支化的、经取代或未取代的杂烷基; 且

$u$ 是1~10的整数, 优选1~5的整数。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的方法, 其特征在于, 烯基醚基团与硫醇基的摩尔比为0.1~10, 优选为0.8~2.0。

9. 含羟基的聚合物或交联化合物, 其可使用权利要求1~8中任一项所述的方法获得。

10. 如权利要求9所述的含羟基的聚合物, 特别是聚羟基氨基甲酸酯, 其特征在于, 所述聚合物的数均分子量 $M_n$ 为至少1000g/mol, 优选为至少2000g/mol, 甚至更优选为至少4000g/mol。

11. 组合物, 特别是粘合剂、密封剂或涂布剂组合物, 其包含权利要求9或10所述的含羟基的聚合物。

12. 权利要求9或10所述的含羟基的聚合物用作粘合剂、密封剂或涂布剂组合物的组分的用途。

## 使用硫醇-烯加聚反应制备或固化聚合物的方法

[0001] 本发明涉及由烯基醚多元醇或包含来源于此种烯基醚多元醇的单体单元的预聚物和多硫醇化合物制备聚合物的方法,其中所述聚合物特别是聚羟基氨基甲酸酯(PHU);并且涉及使含烯基醚基团的化合物与多硫醇化合物交联的方法。本发明还涉及使用本发明的方法可获得的聚合物和交联聚合物。

[0002] 光敏聚合物是越来越受人关注的主题,因为其可用于多种重要技术领域,例如立体光刻(stereolithography)、纳米压印光刻(nanoimprint lithography)、3D打印以及节能LED;它们适合于引起相应适应的光敏聚合物体系反应,而且也是可获得的。光致聚合通常需要少量的能量,并越来越多地用于粘合剂和涂料领域中,以替代环境有害的基于溶剂的产品配制物和工艺。因此,人们普遍关注用基于光致聚合的替代方案来取代现有的制备和固化方法。

[0003] 聚羟基氨基甲酸酯(即,每分子具有多个游离羟基的聚氨酯)目前主要通过环状碳酸酯的氨解制备。尽管这种合成途径由于可以省去异氰酸酯和光气的使用而对环境友好,但是如果想要热塑性聚合物体系,则只能另外获得具有较低分子量的聚氨酯(即,未交联的和基本上未交联的线性聚合物链)。

[0004] 因此,需要改进(与现有技术相比)的用于制备聚羟基氨基甲酸酯(PHU)的方法,该方法能够在可以省去异氰酸酯和光气的使用的情况下获得高分子聚合物但仍然环境友好。

[0005] 现在已经发现,PHU以及其它含羟基的聚合物也可以替代性地使用烯基醚多元醇通过硫醇-烯点击加聚(click polyaddition)获得。烯基醚官能化的多元醇通常是用于多种UV引发的阳离子缩聚和加聚反应的优异前体,并且取决于官能化的结构和程度,能够良好地控制所得聚合物体系中的交联点密度。烯基醚多元醇可以非常普遍地用作合成低聚物和聚合物的原料,所述低聚物和聚合物可以通过OH基团的反应获得,例如通过加聚过程或缩聚反应获得。可以以这种方式获得的聚合物包括例如聚酯、聚醚、聚氨酯和聚脲。烯基醚官能度(functionality)能够实现多元醇及其反应产物的另外的官能化、交联和聚合反应,例如阳离子聚合或甚至自由基共聚。

[0006] 因此,本发明的第一个主题是一种制备聚合物、特别是聚羟基氨基甲酸酯聚合物的方法,该方法包括使含有至少一个烯基醚基团(特别是1-烯基醚基团)和至少两个羟基(-OH)的至少一种烯基醚多元醇或含有至少一种所述烯基醚多元醇作为单体单元的预聚物与含有至少两个硫醇基(-SH)的化合物反应。

[0007] 另外,本发明涉及一种使含有至少一个烯基醚基团的化合物交联的方法,所述化合物优选为含有至少一个烯基醚基团(特别是1-烯基醚基团)和至少两个羟基(-OH)的烯基醚多元醇或包含至少一种所述烯基醚多元醇作为单体单元的聚合物,特别是聚氨酯或聚酯,所述方法包括使所述化合物与含有至少两个硫醇基的化合物反应。

[0008] 本发明还涉及通过本发明的方法可获得的聚合物(特别是聚羟基氨基甲酸酯(PHU))或交联聚合物。

[0009] 本文所用的“烯基醚多元醇”是指含有至少一个与碳原子键合的式-O-烯基的基团和至少两个羟基(-OH)的化合物。烯基醚多元醇优选包含与烯基醚基团和羟基键合的任选

地含氨基甲酸酯的有机基团,即羟基不与烯基键合。进一步优选的是,烯基醚基团为1-烯基醚基团,即C-C双键与氧原子相邻。极其特别优选的是乙烯基醚基团,即式 $-O-CH=CH_2$ 的基团。

[0010] 本文所用的术语“氨基甲酸酯基团”是指式 $-O-C(O)-NH-$ 或 $-NH-C(O)-O-$ 的基团。

[0011] 本文所用的术语“烷基”是指线性或支化的、未取代或经取代的饱和烃基,特别是式 $C_nH_{2n+1}$ 的基团。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、叔丁基、正戊基、正己基等。本文所用的“杂烷基”是指其中至少一个碳原子被杂原子(例如特别是氧、氮或硫)替换的烷基。实例包括但不限于醚和聚醚,例如乙醚或聚环氧乙烷。

[0012] 本文所用的术语“烯基”是指含有至少一个C-C双键的线性或支化的、未取代或经取代的烃基。

[0013] 本文所用的特别是与烷基和杂烷基相关的“取代的”是指其中一个或多个碳原子和/或氢原子被其它原子或基团替换的化合物。合适的取代基包括但不限于 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2H$ 、 $-COOH$ 和 $-CHO$ 等。

[0014] 本文所用的术语“有机基团”是指含有碳原子的任何有机基团。有机基团可以特别由烃得到,其中任何碳原子和氢原子可以被其它原子或基团替换。在不同的实施方案中,本发明含义内的有机基团含有1至1000个碳原子。

[0015] 本文所用的“环氧化物”是指包含环氧基团的化合物。

[0016] 本文所用的“环状碳酸酯”是指包含 $-O-C(=O)-O-$ 基团作为环成员的环形化合物。

[0017] 术语“醇”是指包含至少一个羟基( $-OH$ )的有机化合物。

[0018] 术语“胺”是指包含至少一个伯氨基或仲氨基( $-NH_2$ 、 $-NHR$ )的有机化合物。

[0019] 术语“硫醇”是指包含至少一个硫醇基( $-SH$ )的有机化合物。

[0020] 术语“羧酸”是指包含至少一个羧基( $-C(=O)OH$ )的化合物。

[0021] 本文所用的术语“衍生物”是指通过一个或多个化学反应而对基准化合物改性的化学化合物。关于官能团 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SH$ 和 $-NH_2$ 或者醇、羧酸、硫醇和胺的化合物类别,术语“衍生物”特别包括相应的离子基团/化合物及其盐,即醇盐、羧酸盐、硫醇盐和包含季氮原子的化合物。关于环状碳酸酯,术语“衍生物”还包括更具体描述的碳酸酯的硫代衍生物,即其中基团 $-O-C(=O)-O-$ 中的一个、两个或全部三个氧原子均被硫原子代替的化合物。

[0022] 本文关于数值使用的“至少”确切地是指这个数值以上。因此,“至少一个(种)”意味着1个(种)以上,即例如2、3、4、5、6、7、8、9、10个(种)以上。与一类化合物连用时,该术语不是指分子的绝对数量,而是指归入该特定通称下的物质的类型的数量。例如,“至少一种环氧化物”因此意味着可以包含至少一种类型的环氧化物,但也可包含多种不同的环氧化物。

[0023] 本文所用的术语“可固化的”是指通过化学反应造成的材料的状态和/或结构的改变,该改变通常但不一定是由至少一个变量引起的,所述变量为例如时间、温度、湿度、辐射或者固化催化剂或促进剂的存在和量等。该术语涉及材料的完全固化和部分固化。

[0024] 因此,“辐射可固化的”或“辐射可交联的”是指当暴露于辐射时发生化学反应并形成新键(分子内或分子间)的化合物。

[0025] 本文所用的“辐射”是指电磁辐射,特别是UV光和可见光,以及电子辐射。固化优选通过暴露于光(例如UV光或可见光)下进行。

[0026] 本文关于基团使用的术语“二价的”是指具有至少两个连接点的基团,所述连接点形成了与另外部分的连接。在本发明的含义中,二价烷基因此是指式“-烷基-”的基团。这种二价烷基在本文中也称为亚烷基。“多价的”相应地是指一个基团具有多于一个连接点。例如,这种基团可以是三价的、四价的、五价的或六价的。因此“至少二价的”意指二价的或更高价的。

[0027] 术语“多(聚)-”是指在该前缀之后的(官能)基团或结构单元的重复单元。因此,多元醇是指具有至少两个羟基的化合物,并且聚亚烷基二醇是指亚烷基二醇单体单元的聚合物。

[0028] 本文所用的“多异氰酸酯”是指含有多于一个异氰酸酯基团(-NCO)的有机化合物。

[0029] 除非另有说明,否则本文中给出的分子量是指分子量的数量平均值( $M_n$ )。数均分子量可以基于端基分析(根据DIN 53240的OH数;按照EN ISO11909根据Spiegelberger通过滴定测定的NCO含量)或通过根据DIN 55672-1:2007-08的凝胶渗透色谱法用THF作为洗脱剂来确定。除非另有说明,否则所有列出的分子量都是通过端基分析确定的分子量。

[0030] 烯基醚可以是除一个或多个烯基醚基团之外还含有至少一个对环氧基或环状碳酸酯基团具有反应性的其它官能团的脂肪族化合物,所述其它官能团包括-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>及其衍生物。官能团以亲核方式攻击环氧环的环碳或与环状碳酸酯的羰基碳原子,从而开环并产生羟基。取决于反应性亲核基团,在该情况下形成O-C-、N-C-、S-C或O-/N-/S-C(=O)O键。

[0031] 烯基醚多元醇可以例如使用两种替代性路线A)和B)制备。

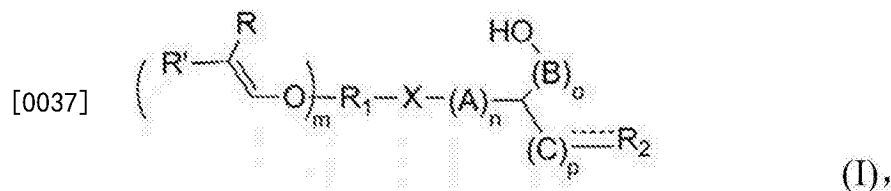
[0032] 在路线A)中,使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>及其衍生物的官能团的烯基醚与(i)环氧化物或(ii)环状碳酸酯或其衍生物反应。

[0033] 在路线B)中,使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自(i)环氧化物基团和(ii)环状碳酸酯基团或其衍生物的官能团的烯基醚与醇、硫醇、羧酸、胺或其衍生物反应。上述醇、硫醇、羧酸和胺可以是单官能的或多官能的。

[0034] 与路线无关,烯基醚多元醇由羟基、硫醇基、羧基或氨基与环氧化物或环状碳酸酯基团通过开环反应形成。

[0035] 在所有实施方案中,选择反应配对物(reaction partner)以使反应产物(即,得到的烯基醚多元醇)带有至少两个羟基。

[0036] 例如,烯基醚多元醇通过使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>及其衍生物的官能团的烯基醚与(i)环氧化物或(ii)环状碳酸酯或其衍生物反应而制得,其中以此方式制备的烯基醚多元醇为式(I)的烯基醚多元醇



[0038] 在式(I)的化合物中

[0039] R<sub>1</sub>是至少二价的有机基团,其任选地具有1~1000个碳原子,特别是具有1~50个、优选1~20个碳原子的至少二价的线性或支化的经取代或未取代的烷基,或具有1~50个、优选1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的至少二价的线性或支化的经取代或未取代的

杂烷基,

[0040]  $R_2$ 是有机基团,其任选地包含至少一个-OH基团和/或1~1000个碳原子,特别是具有1~50个、优选1~20个碳原子的(任选地二价或多价的)线性或支化的经取代或未取代的烷基,或具有1~50个、优选1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的(任选地二价或多价的)线性或支化的经取代或未取代的杂烷基。然而, $R_2$ 也可以是高分子基团,例如聚亚烷基二醇基团。这种(聚)亚烷基二醇基团可以例如具有式 $-O-[CHR_aCH_2O]_b-R_b$ ,其中 $R_a$ 为H或 $C_{1-4}$ 烷基, $R_b$ 为-H或有机基团,并且b为1~100。

[0041] 在式(I)的化合物中,X是O、S、 $C(=O)O$ 、 $OC(=O)O$ 、 $C(=O)OC(=O)O$ 、 $NR_x$ 、 $NR_xC(=O)O$ 、 $NR_xC(=O)NR_x$ 或 $OC(=O)NR_x$ 。在优选的实施方案中,X是O、 $OC(=O)O$ 、 $NR_x$ 或 $NR_xC(=O)O$ 。

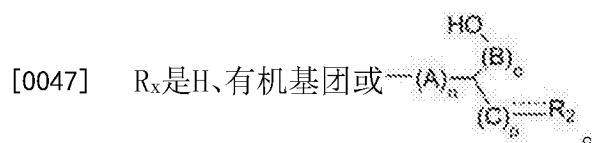
[0042] R和R'各自独立地选自H、 $C_{1-20}$ 烷基和 $C_{2-20}$ 烯基,其中,特别地,R和R'中的一个为H,另一个为 $C_{1-4}$ 烷基,或者R和R'均为H。特别优选地,R为H且R'为H或-CH<sub>3</sub>。

[0043] A、B和C各自独立地选自式 $CR''R'$ 的含碳基团,其中R''和R'独立地选自H、官能团(例如-OH、-NH<sub>2</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CN、-OCN、-SCN、-NCO、-NCS、-SH、-SO<sub>3</sub>H或-SO<sub>2</sub>H)以及有机基团。特别地,R''和R'独立地是H或 $C_{1-20}$ 烷基。然而,R''和R'一起或与它们所键合的碳原子一起也可以形成有机基团,包括环状基团,或官能团。这类基团的实例是=CH<sub>2</sub>、=CH-烷基或=C(烷基)<sub>2</sub>、=O、=S、-(CH<sub>2</sub>)<sub>aa</sub>-,其中aa=3~5;或其衍生物,其中一个或多个亚甲基被杂原子(例如N、O或S)替代。然而,与相邻的碳原子键合的R''和R'中的两个也可以一起形成键。结果,在两个相邻的碳原子之间形成双键(即-C(R'')=C(R')-)。

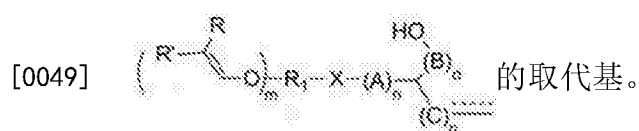
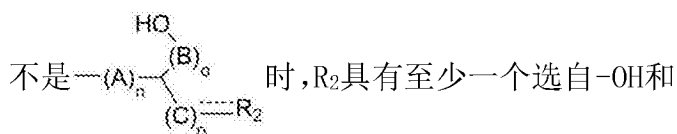
[0044] ~~~~~代表单键或双键。当其表示双键时,与 $R_2$ 键合的碳原子仅带有一个取代基R''或R'。

[0045] 在式(I)的化合物中,m是1~10的整数,优选1或2,特别优选1,即该化合物优选仅带有一个或两个烯基醚基团。

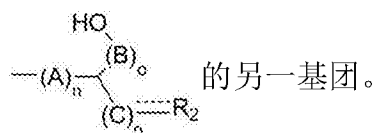
[0046] n、p和o各自为0或1~10的整数。在这种情况下,它们满足以下条件: $n+p+o=1$ 以上,特别是1或2。特别优选的是,n或o为1,另一个为0。或者,特别优选的是,n或o为2,另一个为0。还优选p为0,n和o中的一个为1或2,另一个为0。还优选的是其中n和o为1且p为0的实施方案。



[0048] 为了使烯基醚多元醇具有至少两个羟基,式(I)化合物因此还满足以下条件:当 $R_x$



[0050] 因此,式(I)化合物的第二个羟基作为取代基包含在有机基团 $R_2$ 中,或者X包含式



[0051] 在各种实施方案中,式(I)的烯基醚多元醇包含至少一个氨基甲酸酯基团。然后,根据本文所述的方法,通过与多硫醇的反应,可以获得聚羟基氨基甲酸酯(PHU)。

[0052] 在所描述的用于获得烯基醚多元醇的制备方法的各实施方案中,包含至少一个烯基醚基团和至少一个选自-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>及其衍生物的官能团的烯基醚是式(II)的烯基醚。



[0054] 例如,可以使用这类烯基醚,以便通过使其与环氧化物或环状碳酸酯反应来合成式(I)的烯基醚多元醇。

[0055] 在式(II)的化合物中,R<sub>1</sub>、R、R'和m如以上针对式(I)所定义的。特别是,上文针对式(I)化合物所述的R<sub>1</sub>、R、R'和m的优选实施方案可以类似地被转移至式(II)化合物。

[0056] 在式(II)的化合物中,

[0057] X<sub>1</sub>是选自-OH、-COOH、-SH、-NHR<sub>y</sub>及其衍生物的官能团,且

[0058] R<sub>y</sub>是H或有机基团,优选为H。

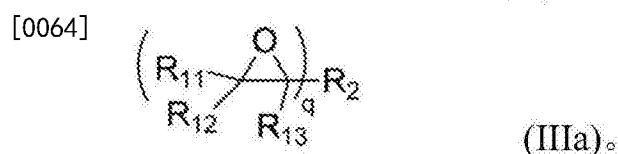
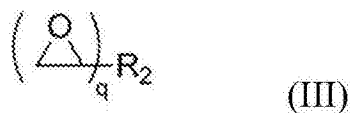
[0059] 官能团-OH、-COOH、-SH、-NHR<sub>y</sub>的衍生物优选是上文已结合术语定义描述的离子变体,所述变体通过除去或结合质子而形成,在这种情况下特别是醇盐、硫醇盐和羧酸盐,更特别优选醇盐。

[0060] 特别优选地,X<sub>1</sub>为-OH或-O<sup>-</sup>或-NH<sub>2</sub>。

[0061] 所描述的用于制备烯基醚多元醇的方法的一个实施方案的进一步特征在于:在式(II)的烯基醚中,m是1;X<sub>1</sub>是-OH或-NH<sub>2</sub>,优选为-OH;R<sub>1</sub>是二价的线性或支化的C<sub>1-10</sub>烷基(亚烷基),特别是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基;并且R和R'中的一个为H,另一个为H或-CH<sub>3</sub>。

[0062] 可以在所描述的用于制备烯基醚多元醇——特别是式(II)的那些烯基醚多元醇——的方法的上下文中使用的烯基醚可以是例如各种任选地经取代的烷醇(一元醇和多元醇)与乙炔的反应产物。具体实例包括但不限于,4-羟丁基乙烯基醚(HBVE)和3-氨基丙基乙烯基醚(APVE)。

[0063] 所描述的用于制备烯基醚多元醇的方法的另一实施方案的特征在于,与烯基醚反应的环氧化物是式(III)或(IIIa)的环氧化物



[0065] 在式(III)和(IIIa)的化合物中,  $R_2$ 如上文针对式(I)所定义的。

[0066]  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 和 $R_{13}$ 彼此独立地为H或有机基团,所述有机基团任选地具有至少一个-OH基团,特别是具有1~20个碳原子的线性或支化的经取代或未取代的烷基,或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的线性或支化的经取代或未取代的杂烷基。

[0067]  $q$ 是1~10的整数,优选为1或2。

[0068] 可用于制备烯基醚多元醇的方法中的环氧化合物相应地优选为带有至少一个环氧基的碳原子数为1~1000、优选为1~50或1~20的线性或支化的经取代或未取代的烷烃。所述环氧化合物可任选地另外带有一个或多个羟基,其结果是:由如上所述的对环氧化物具有反应性的烯基醚与环氧化物的反应得到的烯基醚多元醇的羟基官能化程度较高。结果,在随后的聚合反应中,这又导致所需聚合物的交联密度是可检查的且可控制的。

[0069] 在对环氧化物具有反应性的烯基醚化合物(具有至少一个选自-OH、-COOH、-SH、 $NH_2$ 及其衍生物的官能团的烯基醚)的反应中,醇通过环氧化物的开环而形成。因此,在键形成的过程中,醇基团由第一种醇或在这种上下文中化学上相关的化合物(胺、硫醇、羧酸等)与环氧化物的反应而被“再生”。

[0070] 在各种实施方案中,环氧化合物可以带有多于一个的环氧基团。这可以使得这类环氧化合物与多于一种对环氧化物具有反应性的烯基醚化合物(例如氨基烯基醚或羟基烯基醚)反应。

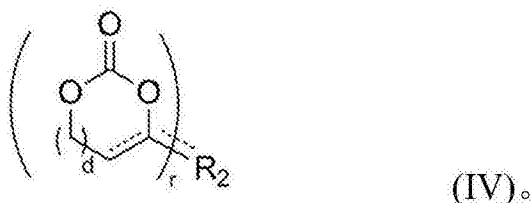
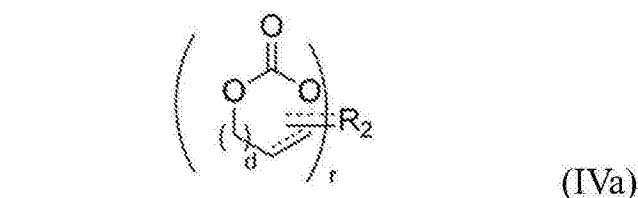
[0071] 在特别优选的实施方案中,环氧化物是式(III)的环氧化物,其中 $q$ 是1或2,并且当 $q$ 是2时,则 $R_2$ 是 $-CH_2-O-C_{1-10}$ -亚烷基- $O-CH_2-$ ,并且当 $q$ 是1时,则 $R_2$ 是 $-CH_2-O-C_{1-10}$ -烷基。

[0072] 可用于制备烯基醚多元醇的方法中的环氧化合物的实例特别是缩水甘油醚,例如但不限于1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)、聚亚烷基二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚(BADGE)、酚醛清漆型环氧化物和环氧化聚丁二烯或脂肪酸酯。

[0073] 在各种实施方案中,式(I)的烯基醚多元醇可通过使式(II)的烯基醚与式(III)或(IIIa)的环氧化物反应而获得。

[0074] 代替环氧化物,与对环氧化物具有反应性的化合物(烯基醚化合物)反应的化合物还可以是环状碳酸酯或其衍生物。就充当反应配对物的化合物而言,环状碳酸酯化合物表现出在性质上与环氧化物类似的反应性,所述化合物以亲核方式通过开环和醇官能团的“再生”将环氧化物和环状碳酸酯化合物在环氧化物的情况下加成到环氧化物环的亚甲基上,或者在环状碳酸酯的情况下加成到羰基碳原子上,其结果是:取决于反应性亲核基团,形成了O-C-、N-C-、S-C或O-/N-/S-C(=O)O键。

[0075] 在优选的实施方案中,在所描述的用于制备烯基醚多元醇的方法中可以与烯基醚——特别是式(II)的烯基醚——反应的环状碳酸酯是式(IV)或(IVa)的环状碳酸酯



[0077] 在式 (IV) 和 (IVa) 的化合物中,  $R_2$  如上针对式 (I)、(III) 和 (IIIa) 所定义的。特别地,  $R_2$  是  $C_{1-10}$  羟烷基。在其它实施方案中,  $R_2$  可以是  $=CH_2$ 。

[0078]  表示单键或双键, 优选为单键。不言而喻, 当环中含有双键时, 则  $R_2$  不是通过外侧 (exo) 双键键合而是通过单键键合, 反之亦然。

[0079]  $d$  是 0、1、2、3、4 或 5, 优选为 0 或 1, 特别优选 0; 并且  $r$  是 1~10 的整数, 优选为 1 或 2, 更特别优选为 1。

[0080] 如果  $d$  是 1 (即, 环状碳酸酯是 1,3-二氧六环-2-酮), 则  $R_2$  可以处于 4-或 5-位, 但优选处于 5-位。

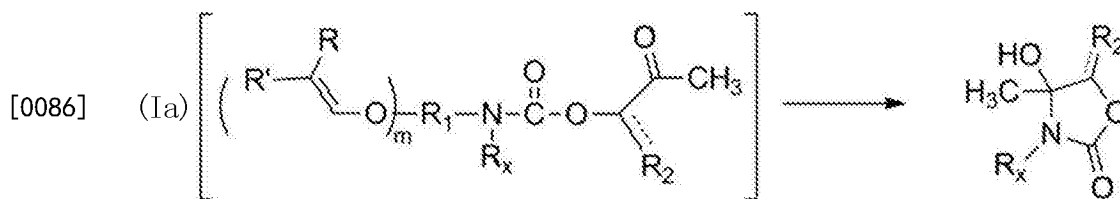
[0081] 示例性环状碳酸酯包括但不限于: 1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-脱氢-1,3-二氧戊环-2-酮、4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮和 1,3-二氧六环-2-酮, 其在 4-位或 5-位被  $R_2$  取代。

[0082] 在所描述的用于制备烯基醚多元醇的方法的各种实施方案中, 使用的环状碳酸酯为式 (IV) 和 (IVa) 的碳酸酯的衍生物。示例性衍生物包括在环亚甲基处被取代的那些 (特别是不带有  $R_2$  基团的那些), 其例如被有机基团或官能团取代, 其中所述有机基团特别是具有至多 20 个碳原子的线性或支化的经取代或未取代的烷基或烯基, 特别是  $=CH_2$  和  $-CH=CH_2$ , 或者具有至多 20 个碳原子和至少一个氧或氮原子的线性或支化的经取代或未取代的杂烷基或杂烯基; 所述官能团例如为  $-OH$  或  $-COOH$ 。这类衍生物的实例包括例如在 5-位上带有  $R_2$  基团的 4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 或其中 5-位上的  $R_2$  基团是亚甲基-三羟甲基单碳酸酯基团的二(三羟甲基丙烷)二碳酸酯。

[0083] 在其中  $R_2$  基团通过单键键合的各种实施方案中, 带有  $R_2$  基团的环碳原子可以被另一取代基取代, 所述取代基按照以上针对其它环亚甲基提及的取代基相同的方式定义。

[0084] 另外的衍生物是其中一个或两个环氧原子被硫原子替代的那些衍生物, 以及其中替代地或附加地羰基氧原子被硫原子替代的那些衍生物。特别优选的衍生物是 1,3-氧硫杂环戊烷-2-硫酮 (1,3-oxathiolane-2-thione)。

[0085] 在各种实施方案中, 环状碳酸酯是在 5-位上带有  $R_2$  基团的 4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮。如果这类环状碳酸酯与带有氨基作为反应性基团的烷基醚反应, 则可以形成式 (Ia) 化合物:



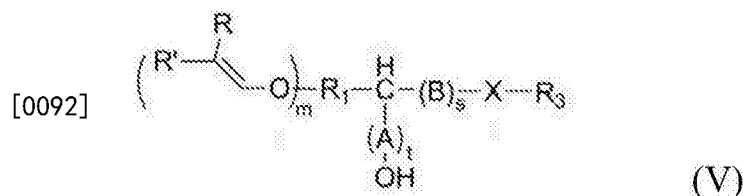
[0087] 在该化合物中,  $m$ 、 $R_1$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $R_2$ 和 $R_x$ 如上针对式(I)~(IV)化合物所定义的。这些式(Ia)化合物不含任何烯基醚基团;因此,虽然它们可以用作制备聚氨酯或聚酯的多元醇,但它们仅可与含有烯基醚基团的另外的多元醇结合使用。因此,根据本发明,这样的式(Ia)化合物不是优选的。

[0088] 当式(IV)和(IVa)的上述环状碳酸酯及其衍生物与式(II)的化合物的反应中,在各种实施方案中,在式(II)的化合物中,(i)  $X_1$ 为 $-NH_2$ 或其衍生物,且在式(IV)或(IVa)的化合物中, $r$ 为1;或(ii)  $X_1$ 是 $-OH$ 或其衍生物,并且在式(IV)或(IVa)的化合物中, $r$ 是2。

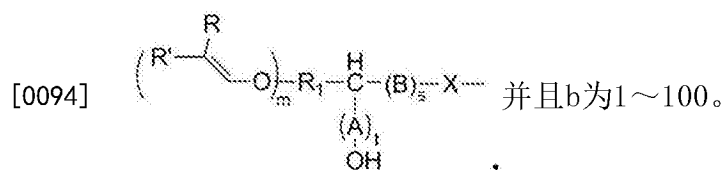
[0089] 在本发明的各种实施方案中,含有至少一个氨基甲酸酯基团的烯基醚多元醇是优选的。这些多元醇可以通过使上面定义的带有氨基作为反应性基团的烯基醚与上述环状碳酸酯反应来获得。

[0090] 在其它实施方案中,烯基醚多元醇可以通过使路线B)中所列的化合物反应来获得。在这种情况下,烯基醚多元醇通过使含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自(i)环氧化合物基团和(ii)环状碳酸酯基团或其衍生物的官能团的烯基醚与醇、硫醇、羧酸、胺或其衍生物反应而制备。

[0091] 在这种方法的各种实施方案中,烯基醚多元醇是式(V)的烯基醚多元醇。



[0093] 在式(V)的化合物中, $R_1$ 如上针对式(I)化合物所定义的。 $R_3$ 是有机基团,其任选地具有至少一个 $-OH$ 基团和/或1~1000个碳原子,特别是具有1~50个、优选1~20个碳原子的(任选地二价或多价的)线性或支化的经取代或未取代的烷基,或具有1~50个、优选1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的(任选地二价或多价的)线性或支化的经取代或未取代的杂烷基。然而, $R_2$ 也可以是高分子基团,例如聚亚烷基二醇基团。这种(聚)亚烷基二醇基团可以例如具有式 $-O-[CHRaCH_2O]_b-R_b$ ,其中 $R_a$ 是H或 $C_{1-4}$ 烷基, $R_b$ 是 $-H$ 或有机基团,或者是



[0095] 在式(V)的化合物中, $X$ 是 $O$ 、 $S$ 、 $OC(=O)$ 、 $OC(=O)O$ 、 $OC(=O)OC(=O)$ 、 $NR_z$ 、 $NR_zC(=O)$ 、 $NR_zC(=O)NR_z$ 或 $OC(=O)NR_z$ 。在优选的实施方案中, $X$ 是 $O$ 、 $OC(=O)O$ 、 $NR_z$ 或 $OC(=O)NR_z$ 。

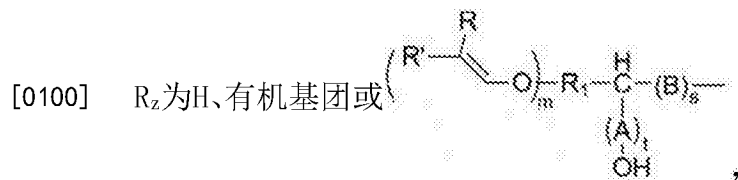
[0096]  $R$ 和 $R'$ 各自独立地选自 $H$ 、 $C_{1-20}$ 烷基和 $C_{2-20}$ 烯基,其中,特别地, $R$ 和 $R'$ 中的一个为 $H$ ,另一个为 $C_{1-4}$ 烷基,或者 $R$ 和 $R'$ 均为 $H$ 。特别优选地, $R$ 为 $H$ 且 $R'$ 为 $H$ 或 $-CH_3$ 。

[0097]  $A$ 和 $B$ 各自独立地选自 $CR''R'''$ ,其中 $R''$ 和 $R'''$ 独立地选自 $H$ 、官能团以及有机基团,所述官能团例如为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 或 $-SO_2H$ 。特别地, $R''$ 和 $R'''$ 独立地是 $H$ 或 $C_{1-20}$ 烷基。然而, $R''$ 和 $R'''$ 一起或者与它们所键合的碳原子一起也可以形成有机基团(包括环状基团)或官能团。这类基团的实例是 $=CH_2$ 、 $=CH-$ 烷基或 $=C$ (烷基) $_2$ 、 $=O$ 、 $=S$ 、 $-(CH_2)_{aa}-$ ,其中 $aa=3\sim 5$ ;或其衍生物,其中一个或多个亚甲基被杂原子(例如 $N$ 、 $O$ 或 $S$ )替代。然而,与相邻的碳原子键合的 $R''$ 和 $R'''$ 中的两个也可以一起形成键。结果,在两个

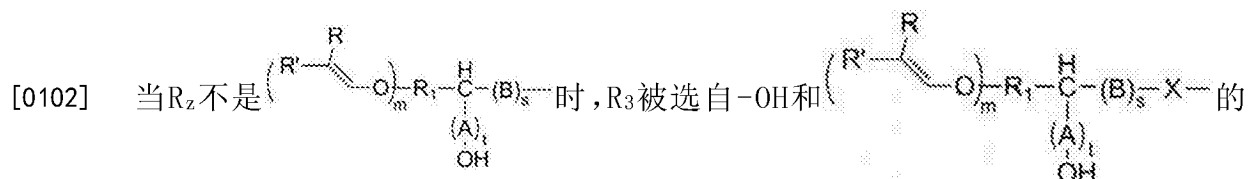
相邻的碳原子之间形成双键(即 $-C(R'')=C(R''')-$ )。

[0098] 在式(V)的化合物中,m是1~10的整数,优选为1或2,特别优选为1,即该化合物优选仅带有一个或两个烯基醚基团。

[0099] s和t各自为0或1~10的整数。在这种情况下,它们满足以下条件: $s+t=1$ 以上,特别是1或2。特别优选的是,s或t为1,另一个为0。

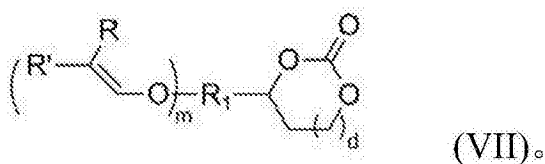
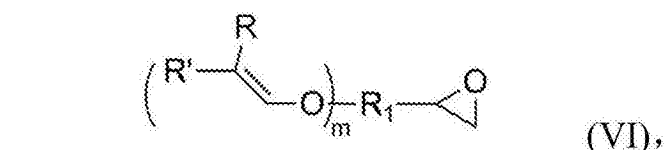


[0101] 从而使式(V)的烯基醚多元醇满足以下条件:其带有至少两个羟基且



至少一个取代基取代。

[0103] 在其它优选的实施方案中,所述方法的特征在于:含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自(i)环氧化物基团和(ii)环状碳酸酯基团或其衍生物的官能团的烯基醚为式(VI)或(VII)的烯基醚



[0105] 在式(VI)或(VII)的化合物中, $R_1$ 、R、R'和m如上针对式(I)和(II)化合物所定义的。

[0106] d如上针对式(IV)和(IVa)所定义的,即d为0、1、2、3、4或5,优选为0或1,特别优选为0。

[0107] 在特别优选的实施方案中,在式(VI)或(VII)的烯基醚中, $R_1$ 是 $-\text{C}_{1-10}$ -亚烷基- $\text{O}-\text{CH}_2-$ 。

[0108] 带有环氧基团的式(VI)的烯基醚可以在环氧基团(即,环氧乙烷环的亚甲基)处被 $R_{11} \sim R_{13}$ 取代,如式(IIIa)中所示。

[0109] 在各种实施方案中,式(VIII)的烯基醚在环状碳酸酯环处被取代,或者环状碳酸酯环被相应的衍生物替代。合适的经取代的环状碳酸酯及其衍生物是上文关于式(IV)和(IVa)描述的那些。特别地,环状碳酸酯基团优选为1,3-二氧戊环-2-酮基团或1,3-二氧六环-2-酮基团,其可任选被取代,例如被亚甲基取代。

[0110] 合适的式(VI)的化合物包括但不限于乙烯基缩水甘油醚和4-缩水甘油基丁基乙烯基醚(GBVE),后者可通过使4-羟丁基乙烯基醚与表氯醇反应而获得。

[0111] 合适的式 (VII) 的化合物包括但不限于: 4-(乙烯基氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮, 其可以例如通过碳酸甘油酯与乙基乙烯基醚的酯交换获得; 或 4-甘油碳酸 (4-丁基乙烯基醚) 醚 (GCBVE), 其可通过羟丁基乙烯基醚 (HBVE) 的环氧化和随后的 CO<sub>2</sub> 插入而获得。

[0112] 在不同的实施方案中, 含有至少一个烯基醚基团和至少一个选自 (i) 环氧化物基团和 (ii) 环状碳酸酯基团或其衍生物的官能团的烯基醚 (特别是式 (VI) 或 (VII) 的烯基醚) 与醇或胺反应。醇可以是二醇或多元醇或相应的醇盐。特别地, 醇可以是式 HO-[CHRaCH<sub>2</sub>O]<sub>b</sub>-H 的聚亚烷基二醇, 其中 Ra 是 H 或 C<sub>1-4</sub> 烷基, 并且 b 是 1~100, 特别是 1~10。

[0113] 路线 B) 因此是其中环氧化物或环状碳酸酯化合物 (例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯化合物) 包含至少一个或多个烯基醚基团的替代性实施方案。这些环氧化物或环状碳酸酯化合物与对环氧化物或化合物 (环状碳酸酯) 具有反应性的化合物的反应以与本发明的上下文中化学相似的方式进行, 生成所需的烯基醚多元醇, 其中所述对环氧化物或化合物 (环状碳酸酯) 具有反应性的化合物特别是具有 -OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub> 和类似基团或其衍生物 (例如相应官能化的、优选相应多官能化的线性或支化的、饱和或部分不饱和的、另外经取代或未取代的、环状或线性的 (杂) 烷基和 (杂) 芳基) 的那些。

[0114] 包含基团 -OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub> 及其衍生形式中的至少一个但不包含任何烯基醚基团的化合物的实例例如但不限于: 二醇、聚二醇、氨基酸、多元醇、二胺和多胺, 例如甘氨酸、甘油、六亚甲基二胺、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。

[0115] 在各种实施方案中, 优选的是这样的包含至少一个氨基甲酸酯基团的烯基醚多元醇, 其可以通过具有环状碳酸酯基团的烯基醚与胺反应获得。

[0116] 可以通过所描述的方法制备或获得的烯基醚多元醇是例如如上所定义的式 (I)、(Ia) 和 (V) 的化合物。

[0117] 在式 (I) 的烯基醚多元醇的各种实施方案中:

[0118] (1) m=1; R 和 R' 是 H, 或 R 是 H 且 R' 是甲基; R<sub>1</sub> 是 C<sub>1-10</sub> 亚烷基, 特别是 C<sub>1-6</sub> 亚烷基, X 是 O, A 和 B 为 CH<sub>2</sub>, n 和 o 是 1 或 0, 且 p 为 0, 其中 n+o=1, 且 R<sub>2</sub> 为被 -OH 取代或带有式

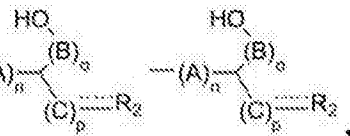


的另一基团的有机基团, 其中 R<sub>1</sub>、m、R、

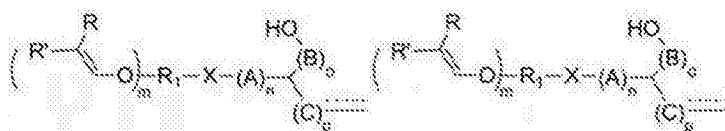
R'、A、B、C、n、o 和 p 如上定义; 或

[0119] (2) m=1; R 和 R' 是 H, 或 R 是 H 且 R' 是甲基; R<sub>1</sub> 是 C<sub>1-10</sub> 亚烷基, 特别是 C<sub>1-6</sub> 亚烷基, X 是

NR<sub>x</sub>, A 和 B 为 CH<sub>2</sub>, n 和 o 是 1 或 0, 且 p 为 0, 其中 n+o=1, R<sub>x</sub> 为 H 或



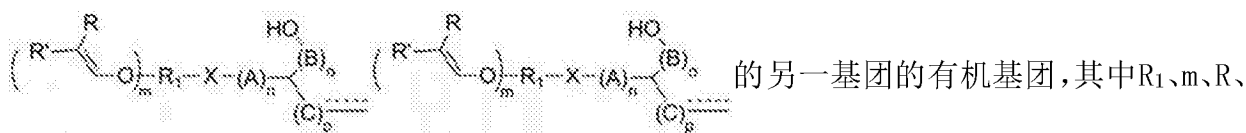
中 A、B、C、n、o 和 p 如上定义; 且当 R<sub>x</sub> 为 H 时, R<sub>2</sub> 为如上定义的有机基团, 其被 -OH 取代或带有式



的另一基团, 其中 R<sub>1</sub>、m、R、R'、A、B、C、

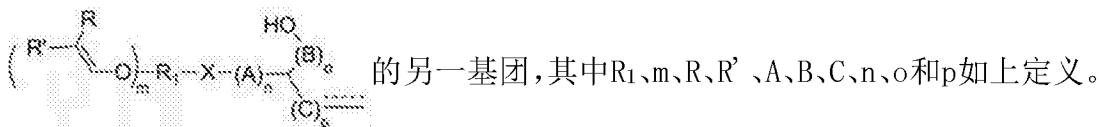
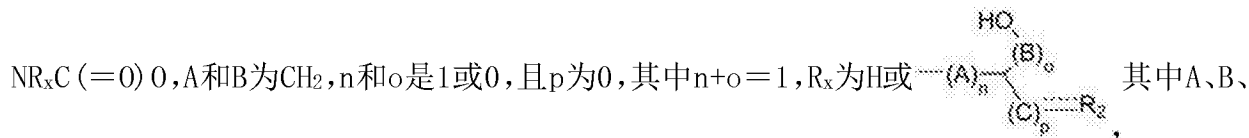
n、o 和 p 如上定义; 或

[0120] (3) m=1; R 和 R' 是 H, 或 R 是 H 且 R' 是甲基; R<sub>1</sub> 是 C<sub>1-10</sub> 亚烷基, 特别是 C<sub>1-6</sub> 亚烷基, X 是 OC (=O), A 和 B 为 CH<sub>2</sub>, n 和 o 是 1 或 0, 且 p 为 0, 其中 n+o=1, 且 R<sub>2</sub> 为被 -OH 取代或带有式



的另一基团的有机基团,其中 $R_1$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $n$ 、 $o$ 和 $p$ 如上定义;或

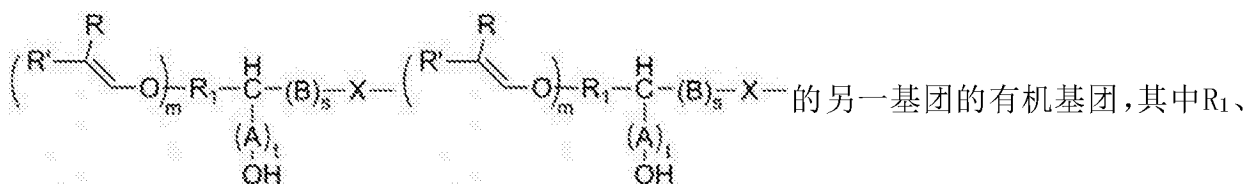
[0121] (4)  $m=1$ ;  $R$ 和 $R'$ 是H,或 $R$ 是H且 $R'$ 是甲基;  $R_1$ 是 $C_{1-10}$ 亚烷基,特别是 $C_{1-6}$ 亚烷基,  $X$ 是



[0122] 在上述实施方案中,  $R_2$ 优选通过单键键合, 并且可以例如为杂烷基, 特别是是具有2~10个碳原子的烷基醚基团。例如, 合适的是式 $-CH_2-O-(CH_2)_4-O-CH_2-$ (在 $R_2$ 带有两个上式的烯基醚基团的情况下)或 $-CH_2-O-CH(CH_3)_2$ 的基团。

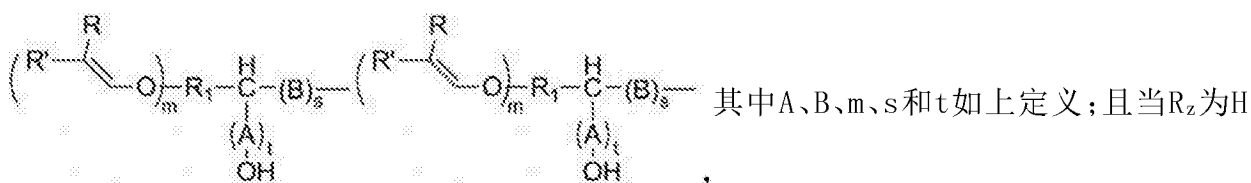
[0123] 在式(V)的烯基醚多元醇的各种实施方案中:

[0124] (1)  $m=1$ ;  $R$ 和 $R'$ 是H,或 $R$ 是H且 $R'$ 是甲基;  $R_1$ 为 $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ , 特别是 $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$ ,  $X$ 是O,  $A$ 和 $B$ 为 $CH_2$ ,  $s$ 和 $t$ 为1或0, 其中 $s+t=1$ , 且 $R_3$ 为被 $-OH$ 取代或带有式

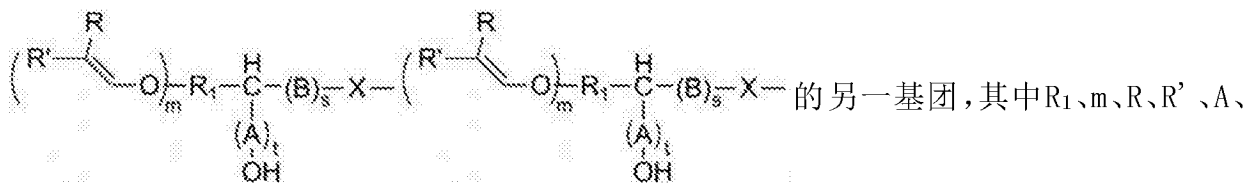


$m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $s$ 和 $t$ 如上定义;或

[0125] (2)  $m=1$ ;  $R$ 和 $R'$ 是H,或 $R$ 是H且 $R'$ 是甲基;  $R_1$ 为 $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ , 特别是 $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$ ,  $X$ 是 $NR_z$ ,  $A$ 和 $B$ 为 $CH_2$ ,  $s$ 和 $t$ 为1或0, 其中 $s+t=1$ ,  $R_z$ 为H或

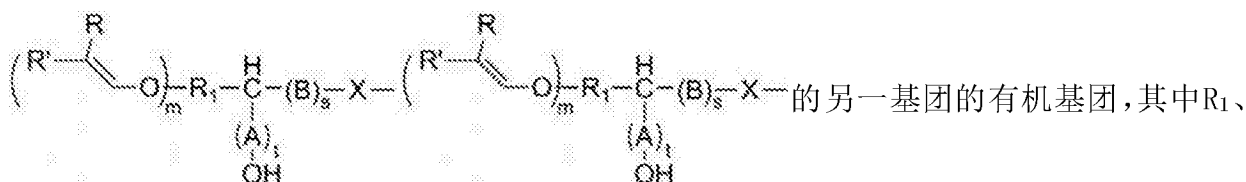


时,  $R_3$ 为如上定义的有机基团, 其被 $-OH$ 取代或者带有式



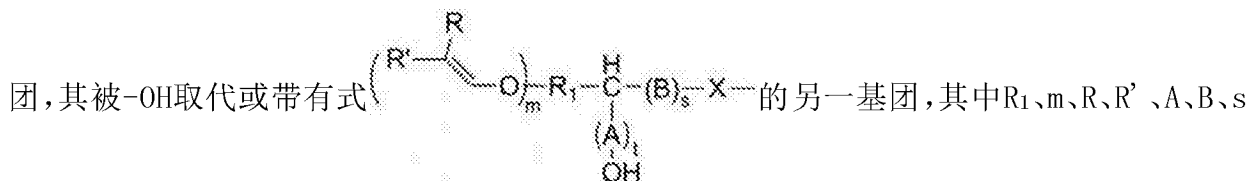
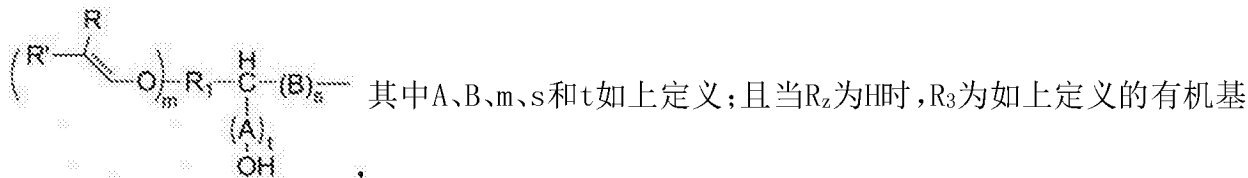
$B$ 、 $s$ 和 $t$ 如上定义;或

[0126] (3)  $m=1$ ;  $R$ 和 $R'$ 是H,或 $R$ 是H且 $R'$ 是甲基;  $R_1$ 为 $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ , 特别是 $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$ ,  $X$ 是 $OC(=O)O$ ,  $A$ 和 $B$ 为 $CH_2$ ,  $s$ 和 $t$ 为1或0, 其中 $s+t=1$ , 且 $R_3$ 为被 $-OH$ 取代或带有式



$m$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $s$ 和 $t$ 如上定义;或

[0127] (4)  $m=1$ ;  $R$ 和 $R'$ 是 $H$ ,或 $R$ 是 $H$ 且 $R'$ 是甲基;  $R_1$ 为 $-(CH_2)_{1-10}-O-CH_2-$ ,特别是 $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2-$ ,  $X$ 是 $O C(=O)NR_z$ ,  $A$ 和 $B$ 为 $CH_2$ ,  $s$ 和 $t$ 为1或0, 其中 $s+t=1$ ,  $R_z$ 为 $H$ 或



和 $t$ 如上定义。

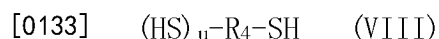
[0128] 在式(V)化合物的上述实施方案中,  $R_3$ 例如为杂烷基, 特别是(聚)亚烷基二醇, 例如特别是聚丙二醇; 或者 $C_{1-10}$ 烷基或亚烷基。

[0129] 所描述的用于制备式(I)或(V)的烯基醚多元醇的方法的各个阶段可以根据对于这类反应而言常规的方法实施。为此目的, 使反应配对物——任选地在活化(例如通过与钠反应制备醇盐)后——彼此接触, 并任选地在保护性气体气氛中且在温度控制下反应。

[0130] 然后将上述烯基醚多元醇用于根据本发明的通过与硫醇化合物经硫醇-烯加聚反应而合成聚合物(特别是聚羟基氨基甲酸酯)的方法中。或者, 也可以使用含有这些单体单元的预聚物代替烯基醚多元醇。这样的预聚物的实例是例如聚氨酯和聚酯, 其可以通过使所描述的烯基醚多元醇中的至少一种或含有所描述的烯基醚多元醇中的至少一种的多元醇混合物与多异氰酸酯或多元羧酸反应获得。因此, 取决于过量使用哪种组分, 可以获得包含烯基醚侧链的 $OH$ -或 $NCO$ -封端的聚氨酯或者包含烯基醚侧链的 $OH$ -或 $COOH$ -封端的聚酯。然后, 这些物质可以根据本发明与多硫醇反应以形成聚合物。

[0131] 或者, 可以通过与多硫醇化合物反应使含烯基的化合物交联(固化)。含烯基的化合物可以是如上定义的烯基醚多元醇或含有所述烯基醚多元醇作为单体单元的聚合物。所述聚合物可以是例如聚氨酯或聚酯, 其可通过使所描述的烯基醚多元醇中的至少一种或含有所描述的烯基醚多元醇中的至少一种的多元醇混合物与多异氰酸酯或多元羧酸反应获得。

[0132] 在这种情况下, 所使用的硫醇化合物是包含至少两个硫醇基的有机化合物, 例如二巯基化合物, 优选任选地经取代的二巯基烷烃。示例性化合物是式(VIII)的那些



[0134] 其中

[0135]  $R_4$ 是至少二价的有机基团, 特别是具有1~20个碳原子的至少二价的线性或支化的、经取代或未取代的烷基, 或具有1~20个碳原子和至少一个氧或氮原子的线性或支化的

的、经取代或未取代的杂烷基；且

[0136]  $u$  是 1~10 的整数，优选为 1~5 的整数。

[0137] 合适的多硫醇化合物的实例例如是 1,2-乙二硫醇、1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷 (DMDO)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯) (GDMP)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯) (TMPMP)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯) (PETMP)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯) (Di-PETMP)、双三羟甲基丙烷四(3-巯基丙酸酯) (Di-TMPMP)、乙二醇二巯基乙酸酯 (GDMA)、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯 (TMPMA)、季戊四醇四巯基乙酸酯 (PETMA)、乙氧基化 TMPMP (ETMP)、丙二醇(3-巯基丙酸酯) (PPGMP)、2,3-二((2-巯基乙基)硫代)-1-丙硫醇 (DMPT)、二巯基二乙基硫醚 (DMDS)、三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯 (TEMPIC) 或各种烷氧基化多元醇的巯基乙酸酯和巯基丙酸酯。这种多硫醇可从 Bruno Bock GmbH & Co. KG (Marschacht, DE) 商购获得。

[0138] 在本发明的用于制备聚合物(特别是线性聚合物)的方法中，优选使用二硫醇。在本发明的用于使聚合物交联的方法中，优选使用二硫醇，更优选使用更高价的硫醇，例如三硫醇或四硫醇。

[0139] 在本发明的方法的各种实施方案中，通过在光引发剂(例如 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))的存在下暴露于电磁辐射下使反应配对物(即，烯基醚多元醇/含烯基醚基团的聚合物和硫醇)进行反应。反应机理是自由基介导的加聚(硫醇-烯)。反应可以在合适有机溶剂(例如 THF)中的溶液中进行，因为在这种情况下反应控制可以更简单。此外，除了相应的光引发剂之外，原则上还合适的是用于自由基反应的引发剂，该引发剂可以通过温度和/或氧化还原反应来活化。其实例为偶氮引发剂(例如 AIBN)、有机过氧化物化合物、氧化还原对(SFS、 $H_2O_2$ 、叔丁基过氧化物、抗坏血酸)以及本领域技术人员已知用于此目的的所有其它体系。

[0140] 光引发剂体系的使用是优选的，其中通常现有技术中已知的所有光引发剂都是合适的。这些物质任选地可以与已知的敏化剂或其它自由基引发剂结合使用。

[0141] 电磁辐射特别地可以是可见光或 UV 光，并且取决于所使用的光引发剂来选择。

[0142] 与常规聚合相比，通过辐射引发聚合物合成具有重要的使用优势，特别是对于交联体系而言。含有反应配对物的相应配制物代表潜在反应性的 1K 体系，其固化仅在辐照时才被主动触发。

[0143] 在所述方法中，烯基醚多元醇或含有烯基醚多元醇作为单体单元的(预)聚合物和硫醇在各种实施方案中以使烯基醚基团与硫醇基的摩尔比为 0.1~10、优选 0.8~2.0 的量使用。

[0144] 最后，本发明还涉及可通过本文所描述的方法制备的聚合物，特别是聚羟基氨基甲酸酯和交联聚合物。聚羟基氨基甲酸酯也可以以水基分散体(PUD)的形式提供。

[0145] 本发明还包括含有本文所描述的聚合物的组合物，特别是粘合剂、密封剂和涂布剂。

[0146] 本发明还涉及本文描述的聚合物用作粘合剂、密封剂和涂布剂组合物的组分的用途。这种组合物可以还含有本领域技术人员已知的所有常规添加剂和助剂。

[0147] 本文关于本发明的用于制备聚合物的方法或用于使含烯基醚基团的聚合物与硫醇化合物交联的方法所公开的所有实施方案也可以转移到所描述的聚合物本身和其用途及使用其的方法，反之亦然。

[0148] 下面通过参考实施例进一步示例说明本发明,所述实施例不应被理解为是限制性的。

## 实施例

[0149] 所用材料:

[0150] 使用获得原样的4-羟丁基乙烯基醚(HBVE)(BASF,使用0.01%KOH99%稳定化的)、表氯醇(ECH,Solvay,99.8%)、四丁基溴化铵(TBAB,Merck,99%)、四乙基溴化铵(TEAB,Merck,99%)、1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE,Sigma-Aldrich,95%)、二(三羟甲基丙烷)(di-TMP,Sigma-Aldrich,97%)、氯甲酸乙酯(Alfa Aesar,97%)、三乙胺(Acros Organics,99%)、乙二醇-双(氨丙基)醚(EGBAPE,Huntsman,Jeffamin EDR-176)、3-氨丙基乙烯基醚(APVE,BASF,99.7%)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI,Acros Organics,99%)、二新癸酸二甲基锡(Momentive,Fomrez catalyst UL-28)、甲醇(VWR Chemicals)、六氟磷酸10-[1,1'-联苯基]-4-基-2-(1-甲基乙基)-9-氧代-9H-噻吨鎓(Omniscat 550,IGM)、二巯基-1,8-二氧杂-3,6-辛烷(DMDO,Arkema)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(Bruno Bock,Thiocure PETMP,95%)和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(Wako V65)。

[0151] 实施例1:二(三羟甲基丙烷)二碳酸酯(di-TMPDC)的合成

[0152] Di-TMPDC根据Yang等人(Polymer 2013,54,(11),2668-2675)合成。为此目的,将37.55g(0.15mol)di-TMP溶于1L无水THF中并冷却至-10℃。在此温度下滴加97.67g(0.9mol)氯甲酸乙酯。然后在相同条件下加入三乙胺,之后将混合物搅拌过夜而不冷却。将混合物滤出并用水洗涤。将有机溶液减压浓缩,将产物在乙醚中沉淀并用THF重结晶,以得到白色固体。收率:76%。元素分析:C,55.69;H,7.37;O,36.94(C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>的计算值:C,55.62;H,7.33;O,37.05)。MS(CI):m/z=320.1[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>NH<sub>4</sub>的计算值:302.2)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>,298K)δ(ppm):0.95(t,6H,CH<sub>3</sub>),1.49(q,4H,CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),3.49(s,4H,CH<sub>2</sub>-O),4.22(dd,8H,CH<sub>2</sub>环状碳酸酯)。

[0153] 实施例2:乙烯基醚多元醇的合成

[0154] 将来自实施例1的9.10g(30mmol)di-TMPDC和6.09g(60mmol)APVE混合并在氮气气氛下加热至80℃,保持22小时。通过红外光谱法使用五元碳酸酯和氨基甲酸酯分别在1780cm<sup>-1</sup>和1690cm<sup>-1</sup>处的C=O伸缩振动来监测转化率。

[0155] 实施例3:线性聚羟基氨基甲酸酯的合成

[0156] 将来自实施例2的4.28g(8.5mmol)乙烯基醚多元醇、1.55g(8.5mmol)1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷(DMDO)和0.058g(1重量%)2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)置于100ml三颈圆底烧瓶中,溶于50ml THF中并用氮气吹扫。将装备有UVC 97327光波导的Loctite 97034光源连接到中央颈部,并且在室温下通过UV辐射开始反应900秒,同时以500rpm搅拌。减压除去THF,IR光谱显示乙烯基醚和硫醇官能团的消耗。

[0157] 实施例4:交联聚羟基氨基甲酸酯的合成

[0158] 将来自实施例2的1.01g(2mmol)乙烯基醚多元醇、0.43g(1mmol)PETMP和7.3mg(0.5重量%)2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)混合,并将样品在流变仪中固化。使用与Bruker MPA FT-NIR光谱仪和Omniscure S 2000SC光源连接的Anton Paar MCR 302流变仪进行UV诱导的固化反应的流变学和NIR光谱分析。通过使用石英玻璃基板和直径为25mm的

一次性铝盖板以100 $\mu\text{m}$ 的初始间隙距离,将仪器以板-板(plate-plate)几何形状构建。使用0的法向力来防止由于样品收缩或膨胀引起的应力。测量在75 $^{\circ}\text{C}$ 下在空气的仪器气氛( $\text{H}_2\text{O}$ : 1.1 $\text{mg}/\text{m}^3$ )中进行。数据在10%的正弦电压和10Hz的频率下最初每5s记录一次。然后以189 $\text{mW cm}^{-2}$ UVA-C的强度照射样品30秒。通过使用光谱辐射计(Opsytec Dr. Göbel)在石英板的表面上测定这种强度。在辐照过程中,以1 $\text{s}^{-1}$ 的速率记录力学数据,并且将正弦电压在210s内线性增加到0.5%,并保持恒定另外的360s。在16 $\text{cm}^{-1}$ 的分辨率下以约2 $\text{s}^{-1}$ 的速率记录NIR光谱。乙烯基醚双键的反应后观察6200 $\text{cm}^{-1}$ 处的C-H伸缩倍频(overtone)的特征吸收。