



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104428370 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201380029221. 5

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(22) 申请日 2013. 04. 16

代理人 沈锦华

(30) 优先权数据

61/625, 065 2012. 04. 16 US

61/683, 277 2012. 08. 15 US

(51) Int. Cl.

C08L 75/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/036751 2013. 04. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/158621 EN 2013. 10. 24

(71) 申请人 诺沃梅尔公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 斯科特·D·艾伦 V·森迪亚雷维克

J·奥康纳

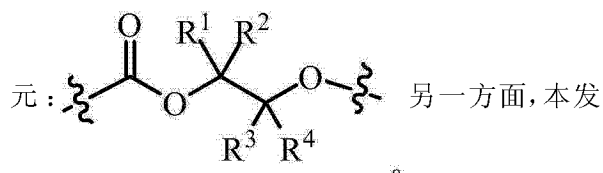
权利要求书4页 说明书75页 附图14页

(54) 发明名称

粘合剂组合物和方法

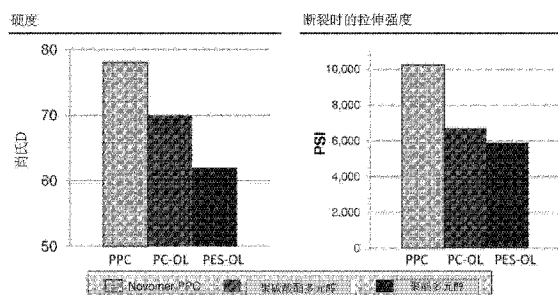
(57) 摘要

本发明涵盖包含脂族聚碳酸酯链的聚氨酯粘合剂组合物。一方面,本发明涵盖来源于脂族聚碳酸酯多元醇和聚异氰酸酯的聚氨酯粘合剂,其中所述多元醇链含有具有以下结构的主要重复单元:

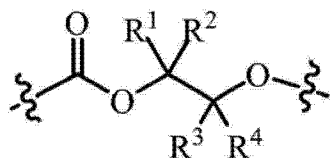


明提供包含本发明的聚氨酯组合物的制品以及制备此类组合物的方法。

TPU中PPC的起始评价指示极高的硬度和拉伸强度



1. 一种包含从二氧化碳和一种或多种环氧化物共聚衍生并具有如下结构的主要重复单元的一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇衍生的片段的聚氨酯粘合剂组合物：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$ ，在聚合物链中每次出现时，独立地选自 -H、氟、任选取代的  $C_{1-40}$  脂族基、任选取代的  $C_{1-20}$  杂脂族基和任选取代的芳基，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的任何两者或更多者可以任选地连同居间原子一起形成一个或多个任选取代的任选地含有一个或多个杂原子的环。

2. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇的特征在于至少 99%、至少 99.5%、至少 99.7% 或至少 99.8% 的端基为 -OH 基。

3. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇包含二氧化碳和环氧乙烷的共聚物。

4. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇包含二氧化碳和环氧丙烷的共聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇包含二氧化碳和环氧乙烷连同一种或多种另外的环氧化物的三聚物，所述另外的环氧化物选自环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、表氯醇、缩水甘油基酯、缩水甘油基醚、氧化苯乙烯和高级  $\alpha$  烯烃的环氧化物。

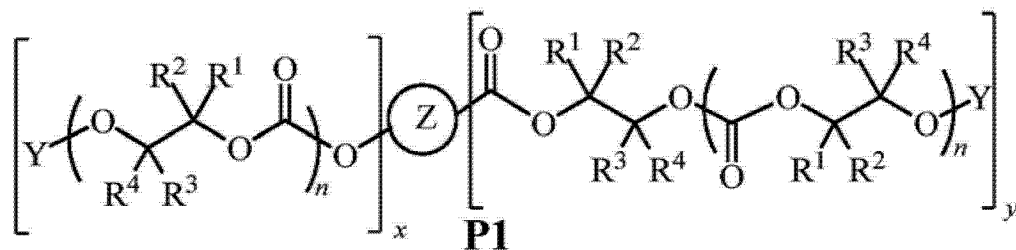
6. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇包含二氧化碳和环氧丙烷连同一种或多种另外的环氧化物的三聚物，所述另外的环氧化物选自环氧乙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、表氯醇、缩水甘油基酯、缩水甘油基醚、氧化苯乙烯和高级  $\alpha$  烯烃的环氧化物。

7. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇具有数均分子量 ( $M_n$ ) 的范围为约 500g/mol 至约 10,000g/mol、或约 500g/mol 至约 5,000g/mol、或约 500g/mol 至约 4,000g/mol、或约 500g/mol 至约 3,000g/mol、或约 500g/mol 至约 2,500g/mol、或约 500g/mol 至约 1,500g/mol。

8. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇的特征在于，在多元醇中碳酸酯键的平均百分比为 95% 或更大或 99% 或更大。

9. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇的特征在于，在多元醇中碳酸酯键的平均百分比为 99% 或更大。

10. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物，其中所述脂族聚碳酸酯多元醇具有结构 P1：



其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$ , 在聚合物链中每次出现时, 独立地选自 -H、氟、任选取代的  $C_{1-30}$  脂族基和任选取代的  $C_{1-20}$  杂脂族基以及任选取代的  $C_{6-10}$  芳基, 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的任何两者或更多者可以任选地连同居间原子一起形成一个或多个任选取代的任选地含有一个或多个杂原子的环;

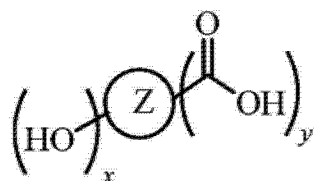
Y, 在每次出现时, 独立地为 H 或连接至本文的类别和分类中描述的任何链延伸部分的位点;

n, 在每次出现时, 独立地为约 3 至约 1,000 的整数;

$\textcircled{Z}$  为多价部分; 且

x 和 y 各自独立地为 0 至 6 的整数, 其中 x 和 y 的总和为 2 至 6。

11. 根据权利要求 10 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其中  $\textcircled{Z}$  衍生于具有下式



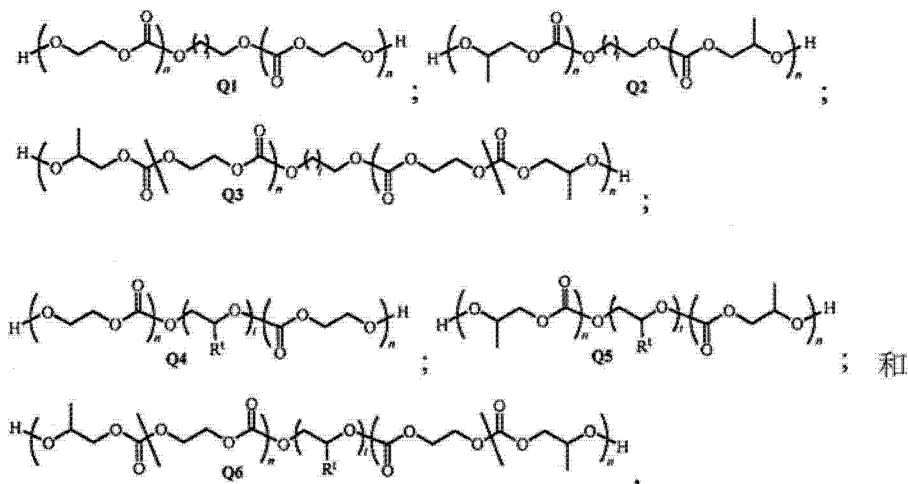
的多官能链转移剂。

12. 根据权利要求 11 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其中  $\textcircled{Z}$  衍生自二元醇。

13. 根据权利要求 11 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其中 y 为 0 并且 x 大于 2。

14. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其还包含一种或多种选自聚醚多元醇、聚酯多元醇和它们的混合物的另外的多元醇。

15. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其中所述脂族聚碳酸酯多元醇选自:



其中,  $t$  为 1 至 12 的整数 (包括端值), 且  $R^t$  在每次出现时独立地为  $-H$  或  $-CH_3$ 。

16. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 包含 100 重量份的多元醇组分, 其中所述脂族聚碳酸酯多元醇包含约 5 份至 100 份的多元醇组分。

17. 根据权利要求 16 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其还包含 0.01 至 20 重量份的一种或多种扩链剂。

18. 根据权利要求 16 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其还包含 0 至 20 重量份的一种或多种反应性小分子, 其中所述反应性小分子包含选自羟基、胺、硫醇和羧酸的官能团。

19. 根据权利要求 18 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其中所述反应性小分子包含二醇。

20. 根据权利要求 16 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其还包含 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂, 其中所述添加剂选自: 填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

21. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其包含从脂族聚异氰酸酯衍生的氨基甲酸酯键。

22. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯粘合剂组合物, 其包含从芳族聚异氰酸酯衍生的氨基甲酸酯键。

23. 根据权利要求 1 至 22 中任一项所述的粘合剂组合物, 其中当加热到至少  $50^{\circ}\text{C}$  的温度时在两种基材之间通过粘合剂形成的固化的粘合保留其室温强度的至少 50%, 其中在每个温度下通过 ASTM D1002 搭接剪切试验测量所述室温强度, 并且比较的所述强度指示选自: 破坏时的负荷; 拉伸断裂能; 屈服应力; 和屈服应变。

24. 根据权利要求 23 所述的粘合剂组合物, 其中当加热至  $60^{\circ}\text{C}$  的温度或当加热至  $70^{\circ}\text{C}$  的温度时通过粘合剂形成的所述固化的粘合保留其室温强度的至少 50%。

25. 根据权利要求 23 所述的粘合剂组合物, 其中至少一种破坏时的负荷、拉伸断裂能或屈服应变在  $50^{\circ}\text{C}$  下高于在室温下。

26. 一种根据权利要求 1 至 22 中任一项所述的粘合剂组合物, 其特征在于粘合剂的固化样品在室温下浸没在甲苯中 1 周的质量增益小于 5% 或特征在于粘合剂的固化样品在室温下浸没在二甲苯中 1 周的质量增益小于 1%。

27. 一种固化以形成权利要求 1 至 26 中任一项所述的粘合剂组合物的粘合剂制剂。

28. 根据权利要求 27 所述的粘合剂制剂, 其中所述制剂是含有从所述脂族聚碳酸酯多元醇合成的聚氨酯预聚物的单组分粘合剂。

29. 根据权利要求 27 所述的粘合剂制剂, 其中所述制剂是包含第一组分和第二组分的双组分制剂, 其中所述第一组分包含一种或多种所述脂族聚碳酸酯多元醇, 并且所述第二组分包含一种或多种异氰酸酯。

30. 根据权利要求 27 所述的粘合剂制剂, 其中所述制剂是包含至少一种聚氨酯预聚物的湿固化聚氨酯热熔制剂, 所述聚氨酯预聚物为至少一种芳族聚异氰酸酯和所述脂族聚碳酸酯多元醇的反应产物。

31. 一种连接两种基材的方法, 所述方法包括将权利要求 27 至 30 中任一项所述的粘合剂制剂应用到至少一种基材、排列所述基材以使两种基材都与所述粘合剂制剂接触以及使所述粘合剂制剂固化的步骤。

32. 一种改进聚氨酯粘合剂的高温强度的方法, 所述粘合剂包含多元醇组分和异氰酸

酯组分,所述方法包括用从二氧化碳和一种或多种环氧化物的共聚衍生的脂族聚碳酸酯多元醇取代所述多元醇组分的一部分的步骤。

## 粘合剂组合物和方法

[0001] 政府支持

[0002] 本发明为由能源部颁发的授予 DE-FE0002474 下部分与美国政府支持制得。美国政府在本发明中享有某些权利。

[0003] 优先权要求

[0004] 本申请要求美国申请序列号 US 61/625,065(2012 年 4 月 16 日提交) 和 61/683,277(2012 年 8 月 15 日提交) 的优先权,其每个通过引用整体并入本文。

### 技术领域

[0005] 本发明涉及聚合物领域。更具体地,本发明涉及包含来源于环氧化物和二氧化碳共聚的脂族聚碳酸酯多元醇的聚氨酯粘合剂。聚氨酯粘合剂用于形成粘合剂膜以及将两种基材连接一起。

### 背景技术

[0006] 聚氨酯粘合剂是唯一的组成广泛变化的氨基甲酸乙酯产物组,并被用于许多不同的应用和市场区隔。典型的产物形式包括反应型(诸如 1-组分、2-组分和热熔组合物)以及非反应型(诸如溶剂型、水型和热熔组合物等其它类型)。

[0007] 聚氨酯粘合剂通常被定义为在包含粘合剂或使用期间形成的聚合物的分子主链包含多个氨基甲酸乙酯基团而不管剩余链的化学组成的那些粘合剂。因此,典型的氨基甲酸乙酯粘合剂可含有除氨基甲酸酯键外的脂族和芳族烃、酯、醚、酰胺、脲和脲基甲酸酯(all ophonate)基团。异氰酸酯基与多元醇的羟基反应以形成重复的氨基甲酸酯键。异氰酸酯基将与水反应以形成脲键和二氧化碳作为副产物。线性聚氨酯粘合剂可通过使用具有两个反应性基团(诸如二异氰酸酯和二醇)的化合物来获得。当具有三个或更多个羟基(即官能度为 3 或更大)的多元醇与聚异氰酸酯反应时,或当具有三个或更多个异氰酸酯基的异氰酸酯与多元醇反应时,得到的聚合物是交联的。在有过量异氰酸酯的反应系统中,可能发生交联反应。通常,组合物中过量的异氰酸酯与大气水分或基材中含有的湿气反应。

[0008] 在室温下单组分粘合剂通常为粘性液体异氰酸酯-封端的预聚物。通过游离异氰酸酯基与大气水分或与基材中含有的湿气反应以形成聚脲基来进行。在固化之前它们通常不需要与其它组分混合。通过使过量的异氰酸酯与多元醇反应来制备预聚物。如果预聚物的官能度大于 2,固化膜将被化学交联。

[0009] 双组分聚氨酯粘合剂组合物通常包含在混合一起之前在室温下为液体或糊剂的组分。组合物的第一组分包含多元醇和其它成分,诸如扩链剂、催化剂、阻断剂和所需的其它添加剂。第二组分包含单体、聚合或预聚的聚异氰酸酯。为了粘合,使粘合剂的双组分完全混合在一起,然后将组合物应用于基材。然后混合的组合物开始固化并且当转化为固体形式时形成粘合强度。在游离异氰酸酯基和来自多元醇的活性氢之间发生固化反应。如果在主要固化反应后存在过量的游离异氰酸酯基,则过量的游离异氰酸酯基被环境或来自基材的表面湿气固化。采用的异氰酸酯和多元醇可具有 2 或更高的官能度以提供粘合剂中的

交联。

[0010] 反应性热熔粘合剂的特征为易于熔融的通常为固体或在室温下高度粘稠的聚异氰酸酯聚氨酯(NCO 预聚物)。通过物理(冷却)和化学(通过与大气湿气反应)来进行。根据制剂,反应性聚氨酯热熔粘合剂固化以形成具有柔性至硬度和韧性粘合剂层的弹性体。该预聚物通常具有低的游离异氰酸酯含量。

[0011] 非反应性溶剂型和水型粘合剂通常由溶解在溶剂中的羟基封端的聚氨酯组成。通过使二醇与二异氰酸酯反应通常获得聚氨酯。将聚合物溶液应用于要粘合的基材表面,允许溶剂蒸发一定时间并且表面被粘合一起,此时将发生聚合物链的相互扩散。

[0012] 非反应性热熔粘合剂通常由室温下为固体而且经常用于织物层压(尽管它们具有很多其它应用)的线性链组成。它们通常由通过从熔融态冷却的形成粘合剂粘合的羟基-封端的聚氨酯组成。在一些情况下这些也称为热塑性聚氨酯粘合剂。

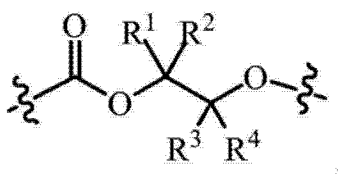
[0013] 在聚氨酯领域可商购获得聚碳酸酯多元醇。然而,商业材料在结构上与如下所述用于本发明的那些不同。市售聚碳酸酯多元醇都衍生自与光气(或反应性等效物)反应以产生二醇单元之间的碳酸酯键的二醇(诸如1,4-丁二醇、1,6-己二醇等)。没有商业聚碳酸酯多元醇在碳酸酯键之间仅具有2个碳原子,因为此类材料与光气化学的合成是不可能的,因为该反应导致环状碳酸酯而不是聚合物的形成。制备这些多元醇的过程也不是特别绿色。光气是有毒的,二醇通常昂贵并且制备的能量密集,并且甚至不基于光气的过程是能量密集的且操作昂贵。

[0014] 尽管昂贵,现有的聚碳酸酯多元醇被认为具有极好的强度并抵抗水解和UV辐射,并因此用于需要高性能之处。尽管如此,仍需要这些材料的便宜、绿色选择。

## 发明内容

[0015] 一方面,本发明涵盖包含衍生自CO<sub>2</sub>与一种或多种环氧化物的共聚的聚异氰酸酯和脂族聚碳酸酯多元醇的聚氨酯粘合剂。一方面,脂族聚碳酸酯多元醇链含有具有以下结构的初级重复单元:

[0016]



[0017] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>,在聚合物链中每次出现时,独立地选自-H、氟、任选取代的C<sub>1-40</sub>脂族基、任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂族基和任选取代的芳基,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的任何两者或更多者可以任选地连同居间原子一起形成一个或多个任选取代的任选地含有一个或多个杂原子的环。

[0018] 如上所述,此类聚碳酸酯多元醇不同于现有的在相邻的碳酸酯键之间都具有两个以上束缚的碳原子的商业聚碳酸酯多元醇。本发明的多元醇因此具有较高密度的碳酸酯官能团/单元链长度。在某些实施方案中,此类多元醇的引入导致在所得粘合剂中独特的和出乎意料特性。在某些方面,与基于现有可商购获得的聚碳酸酯多元醇的那些粘合剂相比,本发明的粘合剂具有出乎意料的优异特性。

[0019] 在某些实施方案中,此类脂族聚碳酸酯链来源于二氧化碳与一种或多种环氧化物底物的共聚。此类共聚示例于公布的 PCT 申请 WO 2010/028362,其全部内容通过引用并入本文。在一些实施方案中,脂族聚碳酸酯链来源于环氧乙烷、环氧丙烷或任选取代的 C<sub>3-30</sub> 脂族环氧化物或这些中的两者或更多者的混合物。在一些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有小于约 20,000g/mol 的数均分子量 (Mn)。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇具有约 1.8 至约 6 的官能数。

[0020] 另一方面,本发明涵盖包含多个环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 衍生的多元醇片段的异氰酸酯封端的预聚物,该多元醇片段通过从与聚异氰酸酯化合物的反应中形成的氨基甲酸酯键连接。

[0021] 在另一个实施方案中,本发明包括用于使两种基材粘合在一起的方法,该方法通过使本发明的粘合剂组合物与至少一种基材接触,并沿着应用粘合剂的部分将基材接触在一起,并允许粘合剂固化从而将基材粘合在一起。

[0022] 定义

[0023] 具体的官能团和化学术语的定义在以下更详细描述。对于本发明的目的来说,根据 CAS 版本的元素周期表,Handbook of Chemistry and Physics,第 75 版,内封面,来鉴别化学元素以及具体的官能团通常定义为其中所述。另外,有机化学的一般原理以及具体的官能部分和反应性描述于 Organic Chemistry,Thomas Sorrell,University Science Books,Sausalito,1999;Smith 和 March March's Advanced Organic Chemistry,第 5 版,John Wiley&Sons, Inc., New York,2001;Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York,1989;Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis,第 3 版,Cambridge University Press,Cambridge,1987;其每一全部内容通过引用并入本文。

[0024] 本发明的某些化合物可包含一个或多个不对称中心,并因此可存在于各种立体异构体形式(例如,对映异构体和/或非对映异构体)中。因此,本发明的化合物及其组合物可以是单独的对映异构体、非对映异构体或几何异构体的形式,或可以是立体异构体的混合物的形式。在某些实施方案中,本发明的化合物为对映纯化合物。在某些实施方案中,提供对映体或非对映体的混合物。

[0025] 此外,如本文所述,某些化合物可以具有可以 Z 或 E 异构体(除非另外指明)存在的一个或多个双键。本发明另外涵盖以基本上不含有其它异构体的各个异构体和或者,以各种异构体的混合物(例如,对映体的外消旋混合物)的化合物。除了以上提到的化合物本身,本发明还涵盖包含一种或多种化合物的组合物。

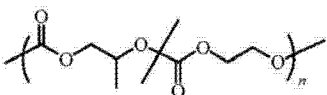
[0026] 本文所用术语“异构体”包括任何和所有的几何异构体和立体异构体。例如,“异构体”包括顺式和反式异构体、E- 和 Z- 异构体、R- 和 S- 对映体、非对映体、(D)- 异构体、(L)- 异构体、它们的外消旋混合物及如落入本发明范围内的它们的其它混合物。例如,在一些实施方案中,可以提供基本上不含有一种或多种对应的立体异构体且也可以被称为“立体化学富集的”立体异构体。

[0027] 在一些实施方案中,在优选特定的对映体的情况下,可以提供基本上不含相反对映体且也可以被称为“光学富集的”。本文所用的“光学富集的”意指化合物或聚合物由显著较大比例的一种对映体构成。在某些实施方案中,所述化合物由至少约 90 重量%的优

选的对映体构成。在其它实施方案中,所述化合物由至少约 95 重量%、98 重量%或 99 重量%的优选的对映体构成。优选的对映体可以通过本领域技术人员已知的任何方法(包括手性高压液相色谱(HPLC)和手性盐的形成和结晶)从外消旋混合物中分离或通过不对称合成制备。参见,例如, Jacques,等, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*(Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S. H., 等, *Tetrahedron* 33:2725(1977); Eliel, E. L. *Stereochemistry of Carbon Compounds*(McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S. H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* 第 268 页 (E. L. Eliel, 编, Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)。

[0028] 本文所用术语“环氧化物”是指取代的或未取代的环氧乙烷。此类取代的环氧乙烷包括单取代的环氧乙烷、二取代的环氧乙烷、三取代的环氧乙烷和四取代的环氧乙烷。此类环氧化物可以如本文所定义进一步任选取代。在某些实施方案中,环氧化物包含单个环氧乙烷部分。在某些实施方案中,环氧化物包含两个或更多个环氧乙烷部分。

[0029] 如本文所用,术语“聚合物”是指相对高分子质量的分子,其结构包含多个实际上或概念上衍生自低相对分子质量的分子的重复单元。在某些实施方案中,聚合物由来源于 CO<sub>2</sub> 和环氧化物(例如,聚(碳酸亚乙酯))的基本上交替的单元组成。在某些实施方案中,本发明的聚合物为并入两个或更多个不同的环氧化物单体的共聚物、三元共聚物、杂聚物、嵌段共聚物或递变杂聚物。相对于此类高聚物的结构描述,在本文中可以使用斜线分开示

出连接在一起的不同单体单元的惯例  这些结构应解释为涵盖掺

入任何比率的所描述的不同单体单元的共聚物,除非另外指明。该描述也意在表示无规、递变、嵌段共聚物以及这些中的任何两种或更多种的组合且所有这些均为隐含的,除非另外指明。

[0030] 本文所用术语“卤代”和“卤素”是指选自氟(氟代, -F)、氯(氯代, -Cl)、溴(溴代, -Br)和碘(碘代, -I)的原子。

[0031] 本文所用术语“脂族”或“脂族基团”表示可以为直链(即,未支化)、支链或环状(包括稠合、桥接和螺环稠合的多环)且可以为完全饱和的或可以含有一个或多个不饱和单元但其不为芳族的烃部分。除非另外指明,否则脂族基团含有 1-40 个碳原子。在某些实施方案中,脂族基团含有 1-20 个碳原子。在某些实施方案中,脂族基团含有 3-20 个碳原子。在某些实施方案中,脂族基团含有 1-12 个碳原子。在某些实施方案中,脂族基团含有 1-8 个碳原子。在某些实施方案中,脂族基团含有 1-6 个碳原子。在一些实施方案中,脂族基团含有 1-5 个碳原子,在一些实施方案中,脂族基团含有 1-4 个碳原子,在一些实施方案中,脂族基团含有 1-3 个碳原子,以及在一些实施方案中,脂族基团含有 1 个或 2 个碳原子。合适的脂族基团包括但不限于直链或支链的烷基、烯基和炔基及其混合物诸如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基或(环烷基)烯基。

[0032] 本文所用术语“杂脂族”是指其中一个或多个碳原子被选自氧、硫、氮或磷的一个或多个原子独立替换的脂族基团。在某些实施方案中,一至六个碳原子被氧、硫、氮或磷中的一个或多个独立地替换。杂脂族基团可以为取代或未取代的、支链或未支化的、环状或非环状且包括饱和、不饱和或部分不饱和基团。

[0033] 本文所用术语“二价  $C_{1-8}$  (或  $C_{1-3}$ ) 饱和或不饱和、直链或支链烃链”是指如本文所定义为直链或支链的二价烷基、烯基和炔基链。

[0034] 本文所用术语“不饱和的”意指该部分具有一个或多个双键或三键。

[0035] 单独使用或作为较大部分的一部分使用的术语“脂环族”、“碳环 (carbocycle)”或“碳环的 (carbocyclic)”是指如本文所述的饱和或部分不饱和的具有 3 至 12 个成员的环状脂族单环或多环环系,其中所述脂族环系任选被如以上所定义和本文所述取代。环脂族基团包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环庚烯基、环辛基、环辛烯基、降冰片基、金刚烷基和环辛二烯基。在一些实施方案中,环烷基具有 3-6 个碳。术语“脂环族”、“碳环”或“碳环的”还包括稠合于一个或多个芳族或非芳族环的脂族环,诸如十氢萘基或四氢萘基,其中附连基团或附连点在脂族环上。在某些实施方案中,术语“3 至 7 元碳环”是指 3 至 7 元饱和或部分不饱和的单环碳环。在某些实施方案中,术语“3 至 8 元碳环”是指 3 至 8 元饱和或部分不饱和的单环碳环。在某些实施方案中,术语“3 至 14 元碳环”和“ $C_{3-14}$  碳环”是指 3 至 8 元饱和或部分不饱和的单环碳环,或 7 至 14 元饱和或部分不饱和的多环碳环。

[0036] 本文所用的术语“烷基”指衍生自脂肪族部分的饱和的、直链或支链烃基,所述烷基通过去除单个氢原子而含有一至六个碳原子。除非另外说明,否则脂肪族基团含有 1-12 个碳原子。在某些实施方案中,烷基基团含有 1-8 个碳原子。在某些实施方案中,烷基基团含有 1-6 个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团含有 1-5 个碳原子,在一些实施方案中,烷基基团含有 1-4 个碳原子,在一些实施方案中,烷基基团含有 1-3 个碳原子,以及在一些实施方案中,烷基基团含有 1-2 个碳原子。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、仲戊基、异戊基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十一烷基、十二烷基等。

[0037] 本文所用的术语“烯基”指衍生自直链或支链的脂肪族部分的单价基团,所述烯基通过去掉单个氢原子而具有至少一个碳-碳双键。除非另外指明,否则烯基基团含有 2-12 个碳原子。在某些实施方案中,烯基基团含有 2-8 个碳原子。在某些实施方案中,烯基基团含有 2-6 个碳原子。在一些实施方案中,烯基基团含有 2-5 个碳原子,在一些实施方案中,烯基基团含有 2-4 个碳原子,在一些实施方案中,烯基基团含有 2-3 个碳原子,以及在一些实施方案中,烯基基团含有 2 个碳原子。烯基基团包括,例如,乙烯基、丙烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基等。

[0038] 本文所用术语“炔基”是指来源于通过去除单个氢原子具有至少一个碳碳三键的直链或支链脂族部分的单价基团。除非另外指明,否则炔基基团含有 2-12 个碳原子。在某些实施方案中,炔基基团含有 2-8 个碳原子。在某些实施方案中,炔基基团含有 2-6 个碳原子。在一些实施方案中,炔基基团含有 2-5 个碳原子,在一些实施方案中,炔基基团含有 2-4 个碳原子,在一些实施方案中,炔基基团含有 2-3 个碳原子,以及在一些实施方案中,炔基基团含有 2 个碳原子。代表性炔基包括但不限于乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、1-丙炔基等。

[0039] 本文所用术语“烷氧基”是指如先前所定义的通过氧原子连接于母体分子的烷基。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、新戊氧基和正己氧基。



至 12 元杂环”是指具有 1 至 2 个独立地选自氮、氧或硫杂原子的 3 至 8 元饱和或部分不饱和的单环杂环,或具有 1-3 个独立地选自氮、氧或硫杂原子的 7 至 12 元饱和或部分不饱和的多环杂环。

[0044] 杂环可以在产生稳定结构的任何杂原子或碳原子处连接于其侧基且环原子的任一者可以任选地被取代。此类饱和或部分不饱和的杂环基的实例包括但不限于四氢呋喃基、四氢噻吩基、吡咯烷基、吡咯烷酮基、哌啶基、吡咯啉基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基、十氢喹啉基、噁唑烷基、哌嗪基、二噁烷基、二氧戊环基、二氮杂卓基、氧氮杂卓基、硫氮杂卓基、吗啉基和奎宁环基。术语“杂环”、“杂环基”、“杂环基环”、“杂环基团 (heterocyclic group)”、“杂环部分”和“杂环基团”在本文中互换使用,且还包括其中杂环基环稠合于一个或多个芳基、杂芳基或脂环族环的基团,诸如二氢吡啶基、3H-吡啶基、苯并二氢吡喃基、菲啶或四氢喹啉基,其中附连基团或附连点在杂环基环上。杂环基可以为单环-或二环。术语“杂环基烷基”是指被杂环基取代的烷基,其中烷基部分和杂环基部分独立地为任选取代的。

[0045] 本文所用术语“部分不饱和的”是指包括至少一个双键或三键的环部分。术语“部分不饱和的”意在涵盖具有多个不饱和位点的环,但不意在包括芳基或杂芳基部分,如本文所定义。

[0046] 如本文所述,本发明的化合物可以含有“任选取代的”部分。通常,无论前面有无术语“任选地”,术语“取代的”意指指定部分的一个或多个氢被合适的取代基取代。除非另外指出,否则“任选取代的”基团可以在基团的每个可取代位置具有适合的取代基,且当任一给定结构中一个以上的位置可经一个以上选自指定群组的取代基取代时,每一位置上的取代基可以相同或不同。由本发明所设想的取代基组合优选为使得形成稳定或化学上可行的化合物的那些。如本文所用,术语“稳定的”是指当经受以下条件时基本上不改变的化合物:进行其生产、检测和(在某些实施方案中)其回收、纯化以及为本文所公开的一个或多个目的使用时。

[0047] “任选取代的”基团的可取代碳原子上的合适的单价取代基独立地为卤素; $-(CH_2)_{0-4}R^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^{\circ}$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^{\circ})_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ , 其可被  $R^{\circ}$  取代;  $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 其可被  $R^{\circ}$  取代;  $-CH=CHPh$ , 其可被  $R^{\circ}$  取代;  $-NO_2$ ;  $-CN$ ;  $-N_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^{\circ})_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^{\circ})C(O)R^{\circ}$ ;  $-N(R^{\circ})C(S)R^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^{\circ})C(O)NR^{\circ}_2$ ;  $-N(R^{\circ})C(S)NR^{\circ}_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^{\circ})C(O)OR^{\circ}$ ;  $-N(R^{\circ})N(R^{\circ})C(O)R^{\circ}$ ;  $-N(R^{\circ})N(R^{\circ})C(O)NR^{\circ}_2$ ;  $-N(R^{\circ})N(R^{\circ})C(O)OR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^{\circ}$ ;  $-C(S)R^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^{\circ})_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^{\circ}_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^{\circ}$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^{\circ}$ ,  $SC(S)SR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^{\circ}_2$ ;  $-C(S)NR^{\circ}_2$ ;  $-C(S)SR^{\circ}$ ;  $-SC(S)SR^{\circ}$ ,  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^{\circ}_2$ ;  $-C(O)N(OR^{\circ})R^{\circ}$ ;  $-C(O)C(O)R^{\circ}$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R^{\circ}$ ;  $-C(NOR^{\circ})R^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^{\circ}$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^{\circ}$ ;  $-S(O)_2NR^{\circ}_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^{\circ}$ ;  $-N(R^{\circ})S(O)_2NR^{\circ}_2$ ;  $-N(R^{\circ})S(O)_2R^{\circ}$ ;  $-N(OR^{\circ})R^{\circ}$ ;  $-C(NH)NR^{\circ}_2$ ;  $-P(O)_2R^{\circ}$ ;  $-P(O)R^{\circ}_2$ ;  $-OP(O)R^{\circ}_2$ ;  $-OP(O)(OR^{\circ})_2$ ;  $SiR^{\circ}_3$ ;  $-(C_{1-4}$  直链或支链亚烷基) $O-N(R^{\circ})_2$ ; 或  $-(C_{1-4}$  直链或支链亚烷基) $C(O)O-N(R^{\circ})_2$ , 其中每个  $R^{\circ}$  可以被如下定义所取代并且独立地为氢、 $C_{1-8}$  脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$  或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的 5-6 元饱和的、部分不饱和的或芳基环或尽管上文给出了定义,但两个独立

出现的  $R^\circ$  连同它们的一个 (多个) 居间原子一起形成具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的 3-12 元饱和、部分不饱和或芳基单环或多环, 所述  $R$  可以被如以下定义所取代。

[0048] 在  $R^\circ$  (或两个独立出现的  $R^\circ$  连同它们的居间原子一起形成的环) 上的合适的单价取代基独立地为卤素、 $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$ 、 $-(\text{卤基 } R^\bullet)$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$ 、 $-O(\text{卤基 } R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SiR^\bullet_3$ 、 $-OSiR^\bullet_3$ 、 $-C(O)SR^\bullet$ 、 $-(C_{1-4}\text{直链或支链亚烷基})C(O)OR^\bullet$  或  $-SSR^\bullet$ , 其中每个  $R^\bullet$  为未取代的或在前面有“卤基”的情况下仅被一个或多个卤素取代, 并且独立地选自  $C_{1-4}$  脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$  或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的 5-6 元饱和、部分不饱和的或芳基环。在  $R^\circ$  的饱和碳原子上的合适的二价取代基包括  $=O$  和  $=S$ 。

[0049] 在“任选取代的”基团的饱和碳原子上的合适的二价取代基包括以下:  $=O$ 、 $=S$ 、 $=NNR^*_2$ 、 $=NNHC(O)R^*$ 、 $=NNHC(O)OR^*$ 、 $=NNHS(O)_2R^*$ 、 $=NR^*$ 、 $=NOR^*$ 、 $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$  或  $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$ , 其中每个独立出现的  $R^*$  选自氢,  $C_{1-6}$  脂族 (其可以被如以下定义所取代) 或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代的 5-6 元饱和的、部分不饱和的或芳基环。结合于“任选取代的”基团的邻位可取代碳的合适的二价取代基包括:  $-O(CR^*_2)_{2-3}O-$ , 其中每次独立出现的  $R^*$  选自氢,  $C_{1-6}$  脂族 (其可以被如以下定义所取代) 或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代的 5-6 元饱和的、部分不饱和的或芳基环。

[0050]  $R^*$  的脂族基团上的合适的取代基包括卤素、 $-R^\bullet$ 、 $-(\text{卤基 } R^\bullet)$ 、 $-OH$ 、 $-OR^\bullet$ 、 $-O(\text{卤基 } R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^\bullet$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^\bullet$ 、 $-NR^\bullet_2$  或  $-NO_2$ , 其中每个  $R^\bullet$  为未被取代的或在前面有“卤基”的情况下仅被一个或多个卤素取代, 并且其独立为  $C_{1-4}$  脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$  或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的 5-6 元饱和、部分不饱和的或芳基环。

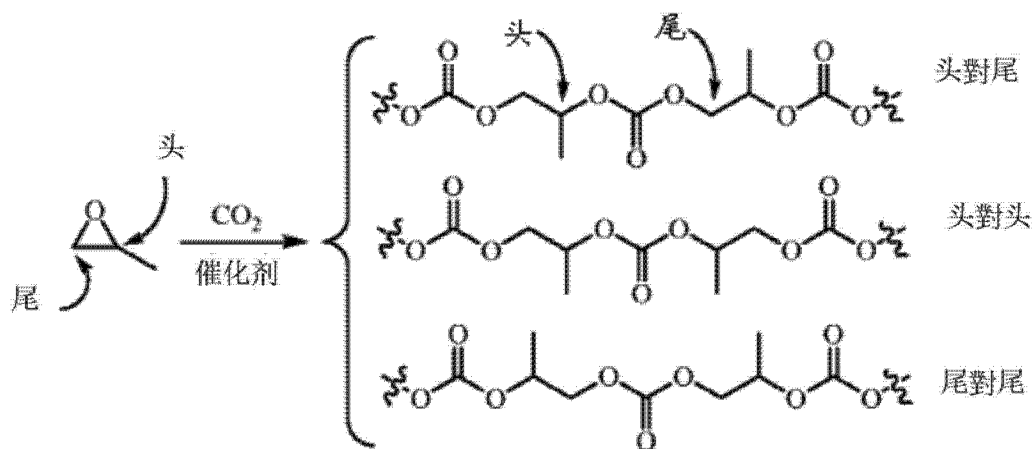
[0051] 在“任选取代的”基团的可取代氮原子上的合适的取代基包括  $-R^\dagger$ 、 $-NR^\dagger_2$ 、 $-C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)OR^\dagger$ 、 $-C(O)C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$ 、 $-S(O)_2R^\dagger$ 、 $-S(O)_2NR^\dagger_2$ 、 $-C(S)NR^\dagger_2$ 、 $-C(NH)NR^\dagger_2$  或  $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$ ; 其中每个  $R^\dagger$  独立地为氢、可以被下文定义所取代的  $C_{1-6}$  脂族, 未取代的  $-OPh$  或未取代的 5-6 元饱和的、部分不饱和的或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的芳基环, 或虽然已有上述定义, 两个独立出现的  $R^\dagger$  与它们的插入原子合起来一起形成未取代的 3-12 元饱和的、部分不饱和的或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的芳基单环 - 或双环。

[0052]  $R^\dagger$  的脂族基团上的合适的取代基独立地为卤素、 $-R^\bullet$ 、 $-(\text{卤基 } R^\bullet)$ 、 $-OH$ 、 $-OR^\bullet$ 、 $-O(\text{卤基 } R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^\bullet$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^\bullet$ 、 $-NR^\bullet_2$  或  $-NO_2$ , 其中每个  $R^\bullet$  为未被取代的或在前面有“卤基”的情况下仅被一个或多个卤素取代, 并且其独立为  $C_{1-4}$  脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$  或具有 0-4 个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的 5-6 元饱和、部分不饱和的或芳基环。

[0053] 当本文描述取代基时, 有时使用术语“基团”或“任选取代的基团”。在这个上下文中, “基团”意指具有可用位置用于附连于取代基结合的结构的部分或官能团。通常, 如果取代基为独立的中性分子而不是取代基, 那么附连点将具有氢原子。因此, 术语“基团”或“任选取代的基团”在这个上下文中可以与“基团”或“任选被取代的基团”互换使用。

[0054] 本文所用术语“头对尾”或“HT”是指聚合物链中相邻重复单元的区域选择。例如，在本文的聚（碳酸亚丙酯）（PPC）中，基于三种区域选择可能性的术语“头对尾”如下所示：

[0055]



[0056] 术语“头对尾比率 (H : T) 是指头对尾键与所有其它区域选择可能性总和的比例。关于聚合物结构的描述，尽管单体单元的具体区域选择性取向可以示于表示本文的聚合物结构，这并不旨在将聚合物结构限制于示出的区域选择性排列，但是除非另外说明，否则应解释成涵盖所有的区域选择性排列，包括所描述的区域选择性排列、相反的区域选择、无规混合物、全同立构物质、间同立构物质、外消旋物质和 / 或富含对映体的物质及任何这些物质的组合。

[0057] 本文所用术语“烷氧基化”意指分子上的一个或多个官能团（通常，官能团为醇、胺或羧酸，但并不严格地限于这些）具有附加于其的羟基封端的烷基链。烷氧基化化合物可以包含单一烷基或它们可以为低聚部分诸如羟基封端的聚醚。通过用环氧化物处理官能团，烷氧基化物质可以来源于母体化合物。

[0058] 本文所用术语“异氰酸酯系数”意指对于与聚氨酯组合物中的所有活性质子的 (1 : 1) 反应的超过理论量的过量异氰酸酯，以百分比表示（即 1 : 1 = 100）。因此，异氰酸酯系数 =  $100 \times (\text{实际使用的异氰酸酯的量}) / (\text{所需的异氰酸酯的理论量})$

#### 附图说明

[0059] 图 1 示出与基于市售聚酯或聚碳酸酯多元醇的粘合剂制剂相比本发明的粘合剂组合物的硬度和拉伸强度。

[0060] 图 2 示出表示与基于市售聚碳酸酯多元醇的粘合剂制剂相比本发明的粘合剂组合物的几种特性的蜘蛛图 (spider graph)。

[0061] 图 3 示出本发明的粘合剂组合物的一系列基材的粘合。

[0062] 图 4 示出与基于市售聚酯或聚碳酸酯多元醇的粘合剂制剂相比本发明的粘合剂组合物在升高的温度下的强度保留。

[0063] 图 5 示出与基于市售聚酯或聚碳酸酯多元醇的粘合剂制剂相比本发明的粘合剂组合物的耐溶剂性。

[0064] 图 6 示出本发明的粘合剂组合物的化学抗性特性。

[0065] 图 7 示出与基于市售聚碳酸酯多元醇的制剂相比本发明的聚氨酯组合物的透明

度。

- [0066] 图 8 示出本发明的几种共混的粘合剂制剂的强度和伸长率。
- [0067] 图 9 示出实施例 2 的粘合剂的 ASTM D412 拉伸试验。
- [0068] 图 10 示出实施例 5 的粘合剂的 ASTM D412 拉伸试验。
- [0069] 图 11 示出实施例 5 的粘合剂的 ASTM D624-Die C 撕裂试验。
- [0070] 图 12 示出实施例 5 的粘合剂的 ASTM D1938 撕裂试验。
- [0071] 图 13 示出实施例 6 的含有 PPC 的粘合剂的剥离试验。
- [0072] 图 14 示出不含有 PPC 多元醇的来自实施例 6 的对照粘合剂的剥离试验。

## 具体实施方式

[0073] 一方面,本发明涵盖包含通过氨基甲酸酯键交联的或链延伸的脂族聚碳酸酯的聚合物组合物。在某些实施方案中,这些聚合物组合物包含聚氨酯粘合剂。

[0074] 聚氨酯制造和配制的领域进展良好。在一些实施方案中,将本文呈现的新型材料根据本领域熟知的方法进行配制、处理和 / 或使用。将本领域的知识与本文的公开和教义组合,技术人员将易于理解本发明的组合物和方法的变化、修改和应用,并且此类变化明确地涵盖在本文中。以下参考文献通常含有聚氨酯粘合剂的配制、制造和使用的信息,这些参考文献中的每个的全部内容通过引用并入本文。

[0075] Polyurethanes ;Coatings Adhesives and Sealants, Ulrich Maeier-Westhues, 2007 (ISBN 3-87870-334-1)

[0076] The Polyurethanes Book, J. Wiley&Sons, 2003 (ISBN 978-0470850411)

[0077] Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press LLC, 1999 (ISBN 0-8493-0602-7)

[0078] Poyurethane Elastomers ;From Morphology to Mechanical Aspects. Springer-Verlag/Wein, 2011 (ISBN 978-3-7091-0513-9)

[0079] Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press LLC, 1999 (ISBN 0-8493-0602-7)

[0080] Polyurethane Handbook, Hanser, 1994 (ISBN 1569901570)

[0081] 在某些实施方案中,本发明的聚氨酯组合物通过组合以下两种组合物而得到:包含任选地含有稀释剂、溶剂、共反应剂等的一种或多种异氰酸酯化合物的第一组合物和包含任选地具有另外的反应物、溶剂、催化剂或添加剂的一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇的第二组合物。这些组合物可以分别配制然后组合,或者成品聚氨酯组合物的全部组分可以组合在单个步骤中。在充分描述这些组合物之前,将更充分地描述配制它们的多元醇和异氰酸酯。

[0082] I. 脂族聚碳酸酯多元醇

[0083] 本部分描述一些在制备本发明的组合物中具有实用性的脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中,本发明的组合物包含由一种或多种环氧化物和二氧化碳的共聚得到的脂族聚碳酸酯多元醇。合适的多元醇以及制备其的方法的实例公开于 PCT 公开 W02010/028362,其全部内容通过引用并入本文。

[0084] 对于本文所述的许多实施方案有利的是,所使用的脂族聚碳酸酯多元醇具有高百

分比的反应性端基。此类反应性端基通常为羟基,但是如果处理多元醇以改性端基的化学,那么可能存在其它的反应性官能团,此类改性材料可以以氨基、硫醇基、烯炔基、羧基、异氰酸酯基、甲硅烷基、环氧基等封端。为了本发明的目的,术语‘脂族聚碳酸酯多元醇’包括常规的羟基封端的材料以及这些端基改性的组合物。

[0085] 在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的至少 90% 的端基为反应性端基。在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的至少 95%、至少 96%、至少 97% 或至少 98% 的端基为反应性端基。在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的大于 99%、大于 99.5%、大于 99.7% 或大于 99.8% 的端基为反应性端基。在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的大于 99.9% 的端基为反应性端基。

[0086] 在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的至少 90% 的端基为 -OH 基。在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的至少 95%、至少 96%、至少 97% 或至少 98% 的端基为 -OH 基。在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的大于 99%、大于 99.5%、大于 99.7% 或大于 99.8% 的端基为 -OH 基。在某些实施方案中,所使用聚碳酸酯多元醇的大于 99.9% 的端基为 -OH 基。

[0087] 表达多元醇组合物的 -OH 端基内含物的另一种方式为报告其 OH#, 这通过使用本领域熟知的方法测量。在某些实施方案中,在本发明中所用的脂族聚碳酸酯多元醇具有大于约 20 的 OH#。在某些实施方案中,在本发明中所利用的脂族聚碳酸酯多元醇具有大于约 40 的 OH#。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇具有大于约 50、大于约 75、大于约 100 或大于约 120 的 OH#。

[0088] 在某些实施方案中,如果脂族聚碳酸酯多元醇组合物具有相当大比例的伯羟基端基,则是有利的。这对于包含聚(碳酸亚乙酯)的组合物为常态,但是对于由取代的环氧化物与 CO<sub>2</sub> 的共聚得到的多元醇,一些或大多数链端组成仲羟基是常见的。在某些实施方案中,处理此类多元醇以增加伯 -OH 端基的比例。这可以通过将仲羟基与试剂诸如环氧乙烷、反应性内酯等反应实现。在某些实施方案中,用  $\beta$  内酯、己内酯等处理脂族聚碳酸酯多元醇以引入伯羟基端基。在某些实施方案中,用环氧乙烷处理脂族聚碳酸酯多元醇以引入伯羟基端基。

[0089] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和一种或多种环氧化物的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧乙烷的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧丙烷的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和 1,2- 环氧丁烷和 / 或 1,2- 环氧己烷的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧环己烷的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧环戊烷的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和 3- 乙烯基环氧环己烷的共聚物。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和 3- 乙基环氧环己烷的共聚物。

[0090] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧乙烷连同一种或多种另外的环氧化物的三元共聚物,所述另外的环氧化物选自环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、2,3- 环氧丁烷、环氧环己烷、3- 乙烯基环氧环己烷、3- 乙基环氧环己烷、环氧环戊烷、表氯醇、缩水甘油基酯、缩水甘油基醚、氧化苯乙烯和高级  $\alpha$  烯烃的环氧化物。在某些实施方案中,此类三元共聚物含有来源于环氧乙烷的大部分重复单元及来源于一个或多个另外的环氧化物

的较少量重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有约 50%至约 99.5%环氧乙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 60%环氧乙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 75%环氧乙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 80%环氧乙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 85%环氧乙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 90%环氧乙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 95%环氧乙烷衍生的重复单元。

[0091] 在实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧丙烷连同一种或多种另外的选自以下的环氧化物的共聚物:环氧乙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、环氧环戊烷、表氯醇、缩水甘油基酯、缩水甘油基醚、氧化苯乙烯和高级  $\alpha$  烯烃的环氧化物。在某些实施方案中,此类三元共聚物含有来源于环氧丙烷的大部分重复单元及来源于一个或多个另外的环氧化物的较少量重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有约 50%至约 99.5%环氧丙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 60%环氧丙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 75%环氧丙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 80%环氧丙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 85%环氧丙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 90%环氧丙烷衍生的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约 95%环氧丙烷衍生的重复单元。

[0092] 在某些实施方案中,上文描述的聚合物组合物中,脂族聚碳酸酯链具有 500g/mol 至约 250,000g/mol 范围内的数均分子量 ( $M_n$ )。

[0093] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有小于约 100,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有小于约 70,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有小于约 50,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 500g/mol 至约 40,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有小于约 25,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 500g/mol 至约 20,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 500g/mol 至约 10,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 500g/mol 至约 5,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 1,000g/mol 至约 5,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 5,000g/mol 至约 10,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 500g/mol 至约 1,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 1,000g/mol 至约 3,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 5,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 4,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 3,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 2,500g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 2,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 1,500g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 1,000g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 750g/mol 的  $M_n$ 。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链具有约 500g/mol 的  $M_n$ 。

[0094] 在某些实施方案中,所用的脂族聚碳酸酯多元醇特征在于它们具有窄的分子量分布。这可以由脂族聚碳酸酯聚合物的多分散指数 (PDI) 指示。在某些实施方案中,脂族聚

碳酸酯组合物具有小于 3 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有小于 2 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有小于 1.8 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有小于 1.5 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有小于 1.4 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有约 1.0 至 1.2 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有约 1.0 至 1.1 的 PDI。

[0095] 在某些实施方案中,所用的脂族聚碳酸酯组合物不具有窄的 PDI。如果,例如,多分散性链转移剂用于引发环氧化物  $\text{CO}_2$  共聚,或如果具有不同分子量的多个脂族聚碳酸酯多元醇组合物共混,则这可以是这种情况。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有大于 3 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有大于 2 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有大于 1.8 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有大于 1.5 的 PDI。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯组合物具有大于 1.4 的 PDI。

[0096] 在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物基本上包含含有高百分比的碳酸酯键和低含量的醚键的交替聚合物。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 85% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 90% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 91% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 92% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 93% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 94% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 95% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物的特征在于,在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 96% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 97% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 98% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 99% 或更高。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物的特征在于,在组合物中碳酸酯键的平均百分比为 99.5% 或更高。在某些实施方案中,以上百分比排除存在于聚合引发剂或链转移剂的醚键且仅指环氧化物  $\text{CO}_2$  共聚过程中形成的键。

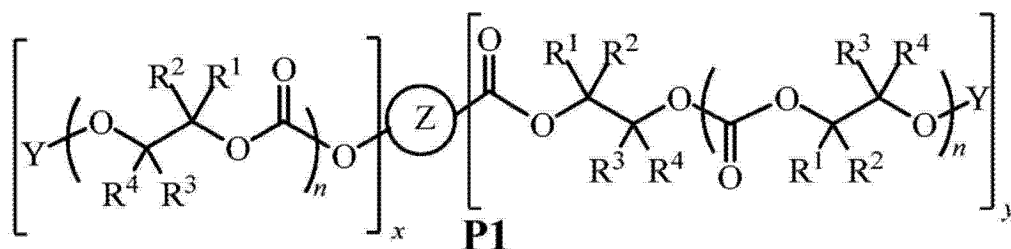
[0097] 在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物的特征在于,它们在由环氧化物  $\text{CO}_2$  共聚得到的聚合物链内或在可能存在于该聚合物中的任何聚合引发剂、链转移剂或端基内基本上不含有醚键。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于它们在组合物中平均含有少于一个醚键 / 聚合物链。在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯组合物特征在于它们基本上不含有醚键。

[0098] 在某些实施方案中,其中脂族聚碳酸酯衍生自单 - 取代的环氧化物 (例如,诸如环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、表氯醇、环氧化  $\alpha$  烯烃或缩水甘油衍生物),脂族聚碳酸酯的特征在于其为立体规则性。立体规则性可以表示为邻近单体单元的百分比,所述单体单元定位于聚合物链内头对尾排列。在某些实施方案中,本发明聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链具有高于约 80% 的头对尾含量。在某些实施方案中,头对尾含量高于约 85%。在某些实

施方案中,头对尾含量高于约 90%。在某些实施方案中,头对尾含量大于约 91%、大于约 92%、大于约 93%、大于约 94%或大于约 95%。在某些实施方案中,聚合物的头对尾含量如通过质子或碳-13NMR 光谱确定。

[0099] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含具有以下结构 P1 的脂族聚碳酸酯多元醇:

[0100]



[0101] 其中,

[0102]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$ ,在聚合物链中每次出现时,独立地选自 -H、氟、任选取代的  $C_{1-30}$  脂族基和任选取代的  $C_{1-40}$  杂脂族基以及任选取代的芳基,其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中的任何两者或更多者可任选地连同居间原子一起形成一个或多个任选取代的任选地含有一个或多个杂原子的环;

[0103] Y,在每次出现时,独立地为 -H、反应性基团(如上文所定义)或连接至本文的类别和亚类中描述的任何链延伸部分或异氰酸酯的位点;

[0104] n,在每次出现时,独立地为约 2 至约 50 的整数;

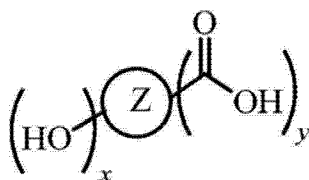
[0105]  $\textcircled{Z}$  为键或多价部分;和

[0106] x 和 y 各自独立地为 0 至 6 的整数,其中 x 和 y 的总和为 2 至 6。

[0107] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链内嵌入的多价部分  $\textcircled{Z}$  衍生自具有可以发生环氧化物/ $\text{CO}_2$  共聚的两个或更多个位点的多官能链转移剂。在某些实施方案中,此类共聚在存在多官能链转移剂的情况下进行,如示例于公布的 PCT 申请 WO 2010/028362。在某些实施方案中,此类共聚如在 US 2011/0245424 中所示例地进行。在某些实施方案中,此类共聚如在 GreenChem. 2011, 13, 3469-3475 中所示例地进行。

[0108] 在某些实施方案中,多官能的链转移剂具有下式:

[0109]

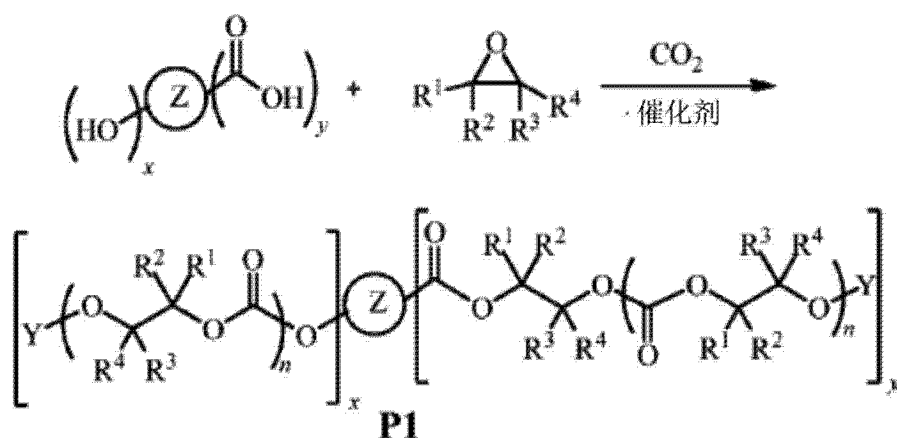


[0110] 其中,每个  $\textcircled{Z}$ 、x 和 y 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0111] 在某些实施方案中,在本发明聚合物组合物中脂族聚碳酸酯链来源于在存在如方案 2 中示出的此类多官能链转移剂的情况下,将一种或多种环氧化物与二氧化碳进行共

聚：

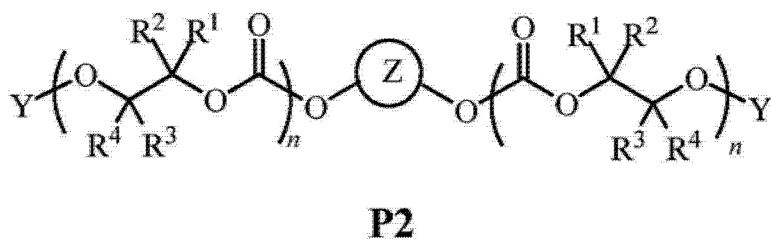
[0112]



[0113] 方案 2

[0114] 在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含具有以下结构 P2 的链:

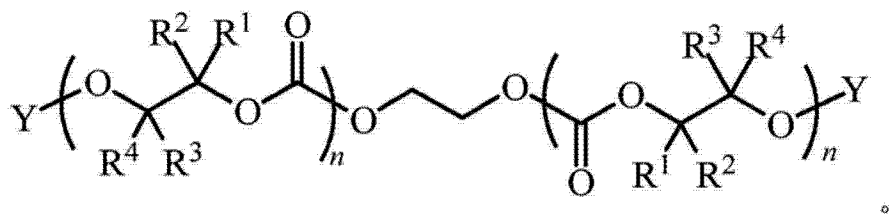
[0115]



[0116] 其中每个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、Y、 $\text{Z}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0117] 在某些实施方案中,其中脂族聚碳酸酯链具有结构 P2,  $\text{Z}$  来源于二元醇。在此情况下  $\text{Z}$  表示二元醇的含碳主链,而邻近于  $\text{Z}$  的两个氧原子来源于二醇的 -OH 基。例如,如果多官能链转移剂为乙二醇,那么  $\text{Z}$  将为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  并且 P2 将具有以下结构:

[0118]



[0119] 在某些实施方案中,其中  $\text{Z}$  来源于二元醇,所述二元醇包含  $\text{C}_{2-40}$  二醇。在某些实施方案中,所述二元醇选自:1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇、

1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、异山梨醇、甘油单酯、甘油单醚、三羟甲基丙烷单酯、三羟甲基丙烷单醚、季戊四醇二酯、季戊四醇二醚和这些中的任何的烷氧基衍生物。

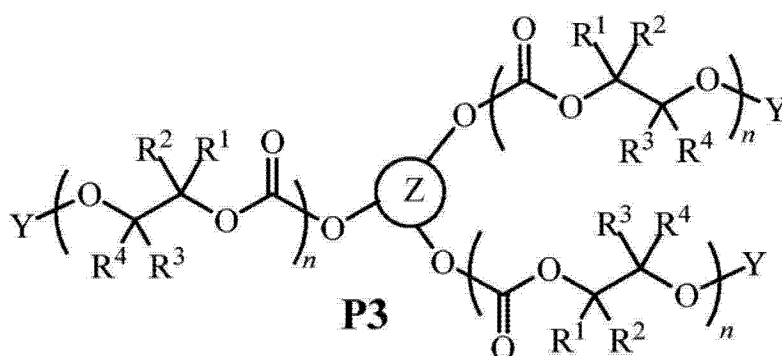
[0120] 在某些实施方案中,其中(Z)来源于二元醇,所述二元醇选自:二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、诸如具有数均分子量为220至约2000g/mol的那些高级聚(乙二醇)、双丙二醇、三丙二醇和诸如具有数均分子量为234至约2000g/mol的那些高级聚(丙二醇)。

[0121] 在某些实施方案中,其中(Z)来源于二元醇,所述二元醇包含选自二酸、二醇或羧酸的化合物的烷氧基化衍生物。在某些实施方案中,烷氧基化衍生物包含乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0122] 在某些实施方案中,其中(Z)来源于二元醇,所述二元醇包含聚合二醇。在某些实施方案中,聚合二醇选自聚醚、聚酯、羟基封端的聚烯烃、聚醚共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚碳酸酯共聚酯、聚甲醛聚合物和这些中的任一者的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,聚合二醇具有小于约2000g/mol的平均分子量。

[0123] 在某些实施方案中,(Z)来源于具有多于两个羟基的多元醇。在实施方案中,其中(Z)来源于具有多于两个羟基的多元醇,这些>2官能多元醇是主要含有具有两个羟基的多元醇的多元醇混合物的组分。在某些实施方案中,这些>2官能多元醇小于总多元醇混合物重量的20%。在某些实施方案中,这些>2官能多元醇小于总多元醇混合物的10%。在某些实施方案中,这些>2官能多元醇小于总多元醇混合物的5%。在某些实施方案中,这些>2官能多元醇小于总多元醇混合物的2%。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含脂族聚碳酸酯链,其中部分(Z)衍生自三醇。在某些实施方案中,此类脂族聚碳酸酯链具有结构P3:

[0124]



[0125] 其中每个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、(Z) 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0126] 在某些实施方案中,其中(Z)衍生自三醇,所述三醇选自:甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、己烷三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基己烷、1,2,

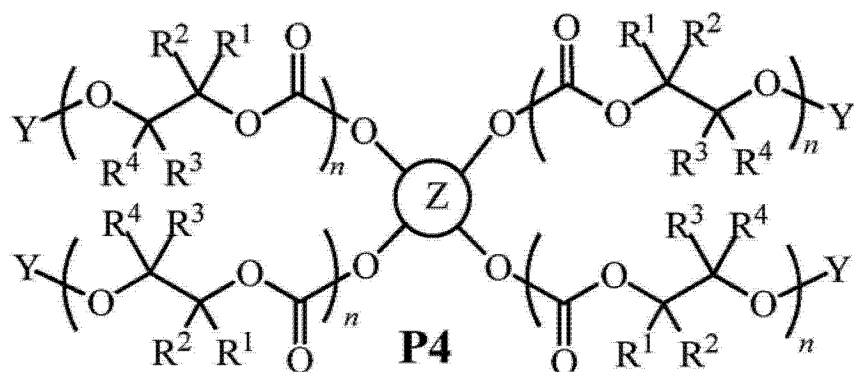
4-环己烷三甲醇、季戊四醇单酯、季戊四醇单醚和这些中的任一者的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,此类烷氧基化衍生物包含乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0127] 在某些实施方案中,  $\textcircled{\text{Z}}$  来源于三官能羧酸或三官能羟基酸的烷氧基化衍生物。在某些实施方案中,烷氧基化衍生物包含乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0128] 在某些实施方案中,其中  $\textcircled{\text{Z}}$  衍生自聚合三醇,所述聚合三醇选自聚醚、聚酯、羟基-封端的聚烯烃、聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚甲醛聚合物、聚碳酸酯-共聚酯和这些中的任一者的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,烷氧基化聚合三醇包含乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0129] 在某些实施方案中,  $\textcircled{\text{Z}}$  来源于具有四个羟基的多元醇。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含脂族聚碳酸酯链,其中部分  $\textcircled{\text{Z}}$  来源于四醇。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含具有结构 P4 的链:

[0130]

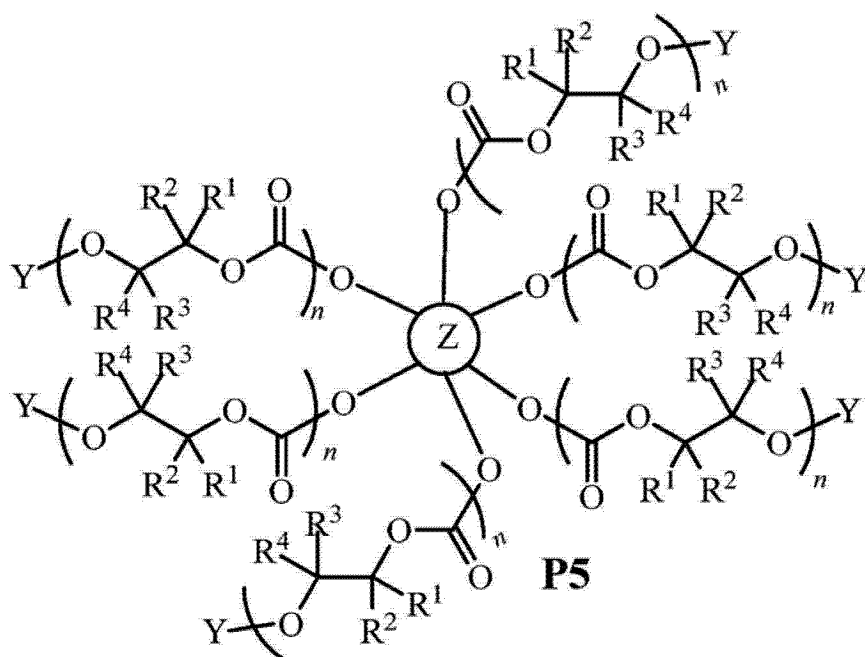


[0131] 其中每个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、Y、 $\textcircled{\text{Z}}$  和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0132] 在某些实施方案中,  $\textcircled{\text{Z}}$  衍生自具有多于四个羟基的多元醇。在某些实施方案中,

$\textcircled{\text{Z}}$  衍生自具有六个羟基的多元醇。在某些实施方案中,多元醇为二季戊四醇或其烷氧基化类似物或其它衍生物。在某些实施方案中,多元醇为山梨糖醇或其烷氧基化类似物。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含具有结构 P5 的链:

[0133]

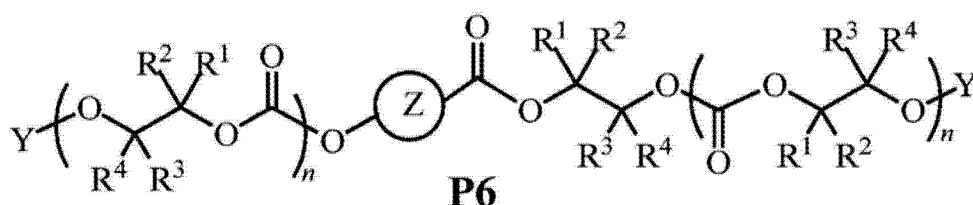


[0134] 其中每个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、 $(Z)$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0135] 在某些实施方案中,本发明的脂族聚碳酸酯包含双官能链(例如式 P2 的聚碳酸酯)联合较高官能链(例如式 P3 至 P5 的一个或多个聚碳酸酯)的组合。

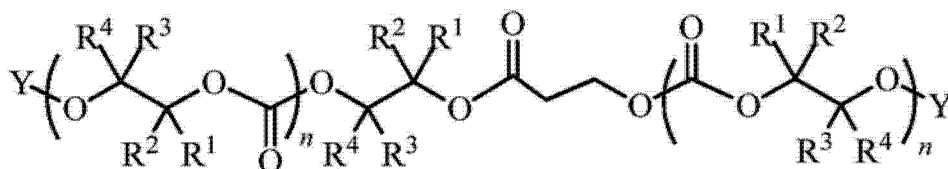
[0136] 在某些实施方案中, $(Z)$  来源于羟基酸。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含具有结构 P6 的链:

[0137]



[0138] 其中每个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、 $(Z)$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。在此类情况下, $(Z)$  表示羟基酸的含碳主链,而邻近于 $(Z)$ 的酯和碳酸酯键来源于羟基酸的  $-CO_2H$  基团和羟基基团。例如,如果 $(Z)$ 来源于 3-羟基丙酸,那么 $(Z)$ 将为  $-CH_2CH_2-$  并且 P6 将具有以下结构:

[0139]



[0140] 在某些实施方案中, $(Z)$  来源于任选取代的  $C_{2-40}$  羟基酸。在某些实施方案中, $(Z)$  来源于聚酯。在某些实施方案中,此类聚酯具有小于约 2000g/mol 的分子量。

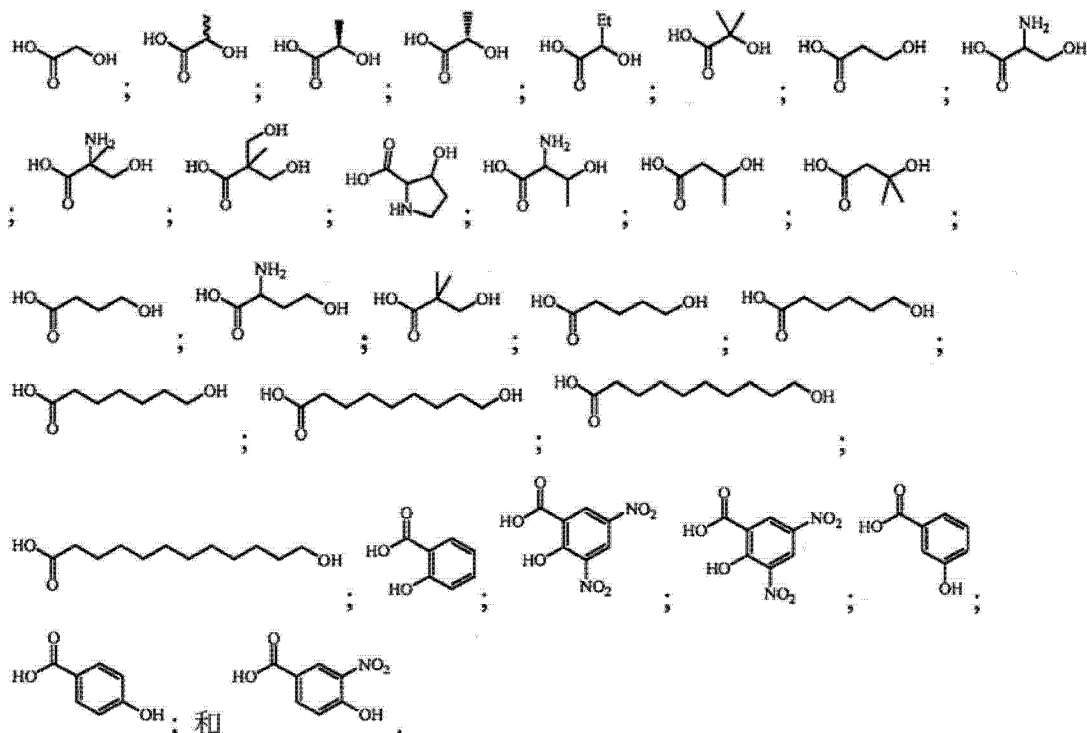
[0141] 在某些实施方案中, 羟基酸为  $\alpha$ -羟基酸。在某些实施方案中, 羟基酸选自: 乙醇酸、DL-乳酸、D-乳酸、L-乳酸、柠檬酸和扁桃酸。

[0142] 在某些实施方案中, 羟基酸为  $\beta$ -羟基酸。在某些实施方案中, 羟基酸选自: 3-羟基丙酸、DL3-羟基丁酸、D-3-羟基丁酸、L-3-羟基丁酸、DL-3-羟基戊酸、D-3-羟基戊酸、L-3-羟基戊酸、水杨酸和水杨酸衍生物。

[0143] 在某些实施方案中, 羟基酸为  $\alpha$ - $\omega$  羟基酸。在某些实施方案中, 羟基酸选自任选取代的  $C_{3-20}$  脂族  $\alpha$ - $\omega$  羟基酸和低聚酯。

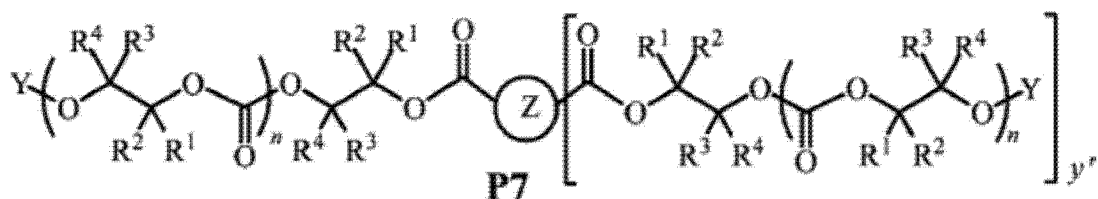
[0144] 在某些实施方案中, 羟基酸选自:

[0145]



[0146] 在某些实施方案中,  $\textcircled{Z}$  来源于聚羧酸。在某些实施方案中, 本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包括具有结构 P7 的链:

[0147]

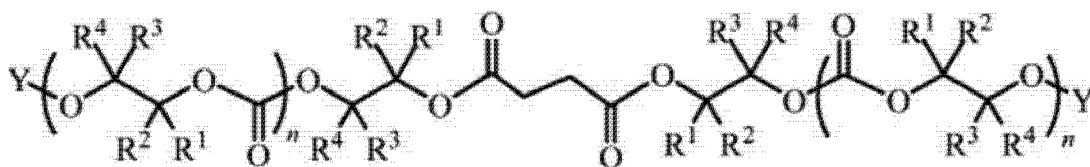


[0148] 其中每个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、 $\textcircled{Z}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中, 并且  $y'$  为 1 至 5 的整数 (包括端值)。

[0149] 在其中脂族聚碳酸酯链具有结构 P7 的实施方案中,  $\textcircled{Z}$  表示聚羧酸的含碳主链 (或在草酸的情况下为键), 而邻近于  $\textcircled{Z}$  的酯基来源于聚羧酸的  $-\text{CO}_2\text{H}$  基。例如, 如果  $\textcircled{Z}$

来源于琥珀酸 ( $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), 那么 (Z) 将为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  并且 P7 将具有以下结构:

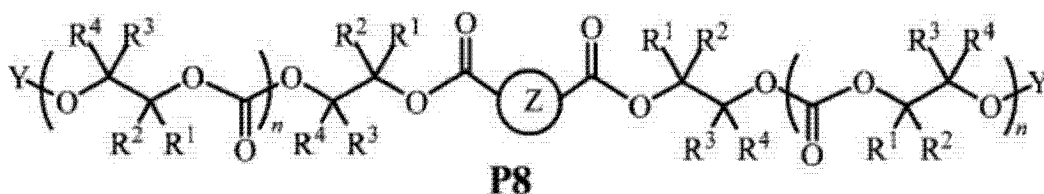
[0150]



[0151] 其中每个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0152] 在某些实施方案中, (Z) 来源于二羧酸。在某些实施方案中, 本发明的聚合物组合物中的脂族聚碳酸酯链包含具有结构 P8 的链:

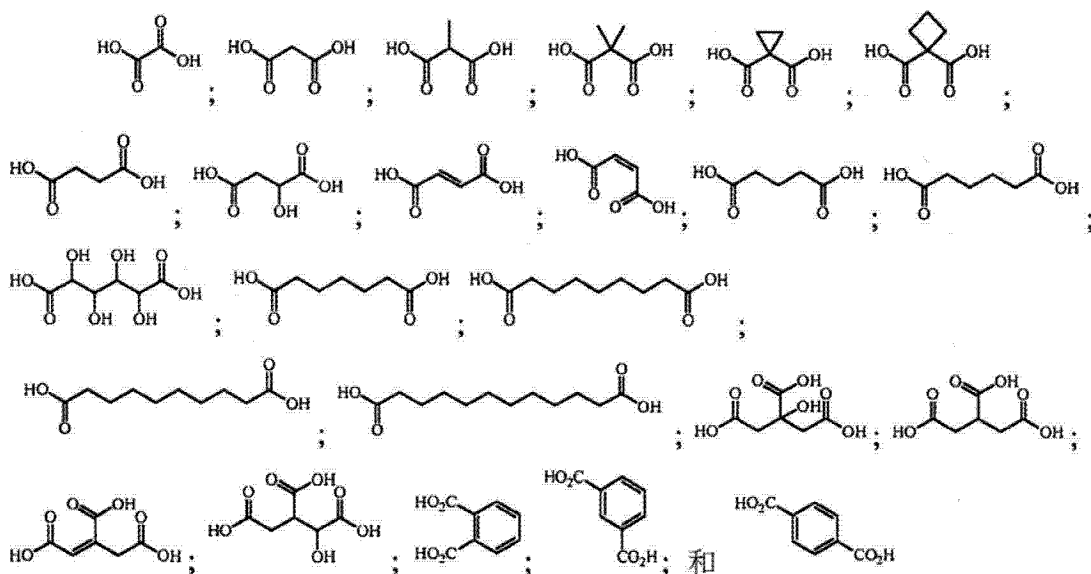
[0153]



[0154] 在某些实施方案中, (Z) 选自: 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸和壬二酸。

[0155] 在某些实施方案中, (Z) 来源于选自以下的二酸:

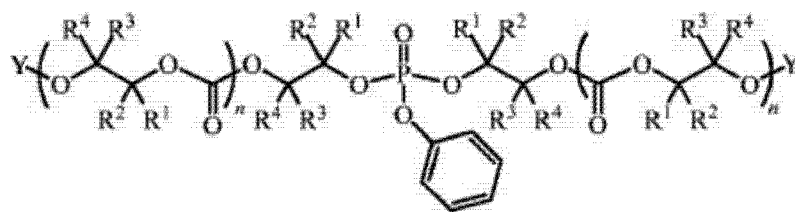
[0156]



[0157] 在某些实施方案中, (Z) 来源于含磷分子。在某些实施方案中, (Z) 具有式  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_k-$ , 其中每个 R 独立地为任选取代的 C1-20 脂族基团或任选取代的芳基并且 k 为 0、1 或 2。

[0158] 例如, 如果 (Z) 来源于  $\text{PhO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , 那么 (Z) 将为  $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})-$  并且 P7 将具有以下结构:

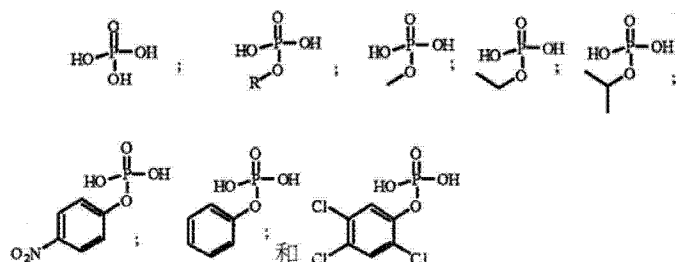
[0159]



[0160] 其中每个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

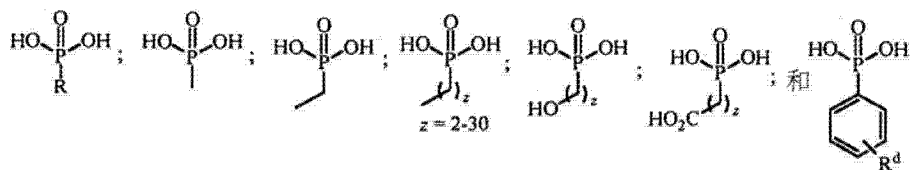
[0161] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  来源于选自以下的含磷分子：

[0162]



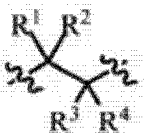
[0163] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  具有式  $-\text{P}(O)(R)-$ ，其中 R 为任选取代的  $C_{1-20}$  脂族基或任选取代的芳基并且 k 为 0、1 或 2。在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  来源于选自以下的含磷分子：

[0164]

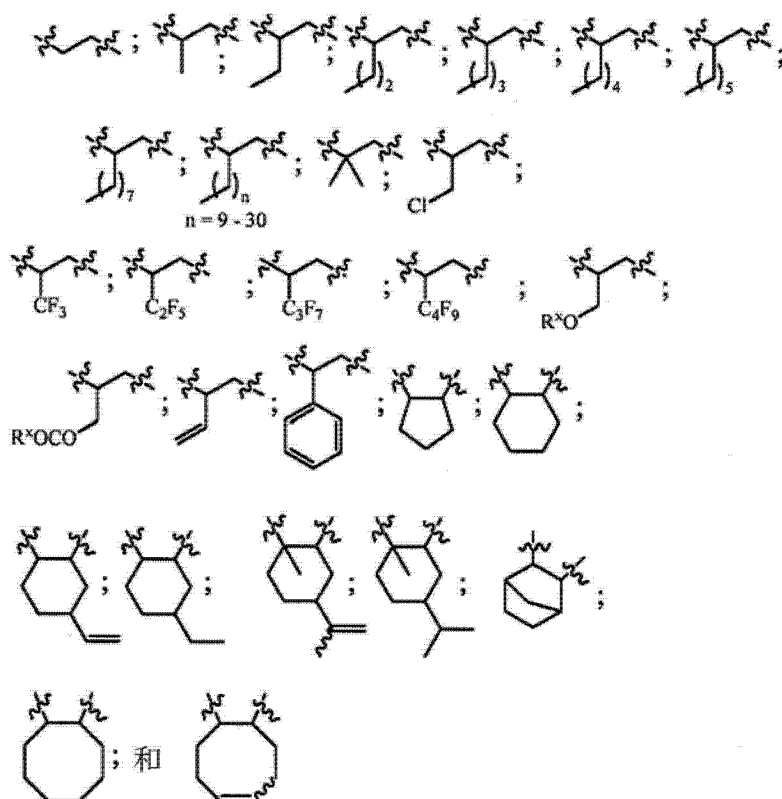


[0165] 其中每个 R 和  $R^d$  如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0166] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  具有式  $-\text{PR}-$ ，其中 R 为任选取代的  $C_{1-20}$  脂族基或任选取代的芳基。

[0167] 在某些实施方案中，本文结构中的每个  独立地选自：

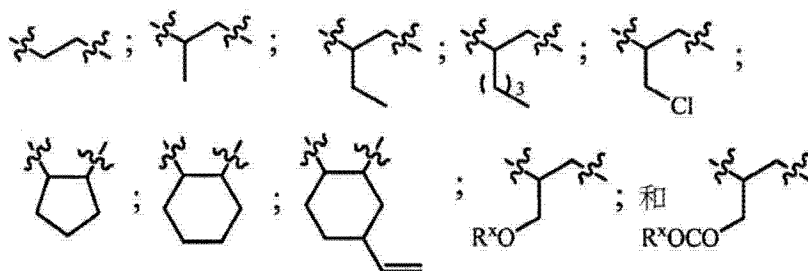
[0168]



[0169] 其中每个  $R^x$  独立地为任选取代的选自以下的部分： $C_{2-20}$  脂族、 $C_{2-20}$  杂脂族、3 至 14 元碳环、6 至 10 元芳基、5 至 10 元杂芳基和 3 至 12 元杂环。

[0170] 在某些实施方案中，本文结构中的每个  独立地选自：

[0171]

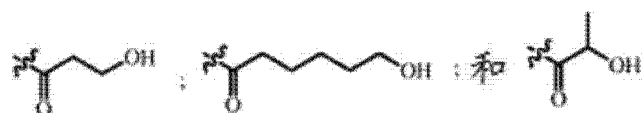


[0172] 其中， $R^x$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0173] 在某些实施方案中，本文结构中的部分  $-Y$  为  $-H$ 。

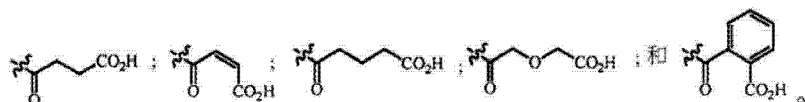
[0174] 在某些实施方案中， $-Y$  包含任选取代的用  $-OH$  基团封端的  $C_{2-40}$  连接子的酯键。在某些实施方案中， $-Y$  选自：

[0175]



[0176] 在某些实施方案中， $-Y$  包含任选取代的用  $-CO_2H$  基团封端的  $C_{2-40}$  连接子的酯键。在某些实施方案中， $-Y$  选自：

[0177]



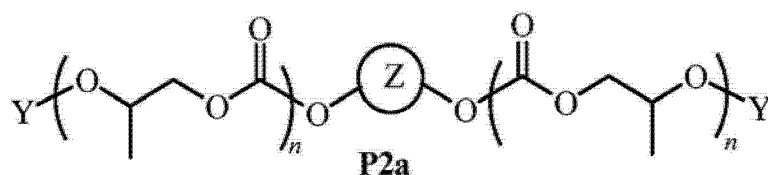
[0178] 在某些实施方案中,本文结构中的部分 -Y 包含羟基封端的聚合物。在某些实施方案中,-Y 包含羟基封端的聚醚。在某些实施方案中,-Y 包含  $\text{-(CH}_2\text{)}_t\text{O(CH}_2\text{)}_t\text{H}$ , 其中 t 为 1 至 20 的整数。

[0179] 在某些实施方案中,-Y 包含羟基封端的聚酯。在某些实施方案中,-Y 选自:

[0180]  $\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{O(CH}_2\text{)}_s\text{H}$ ;  $\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{O(CH}_2\text{)}_s\text{H}$ ; 和  $\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{O(CH}_2\text{)}_s\text{H}$  其中 s 为 2 至 20 的整数。

[0181] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

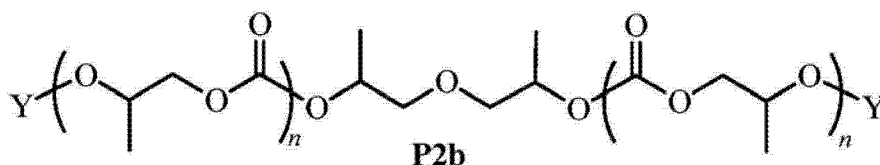
[0182]



[0183] 其中,每个  $\text{(Z)}$ 、-Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0184] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

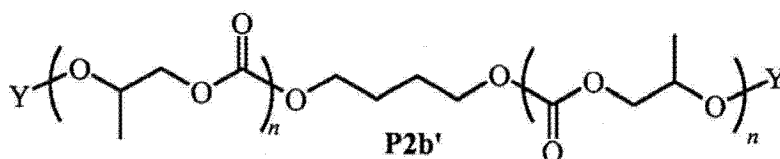
[0185]



[0186] 其中,每个 -Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0187] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

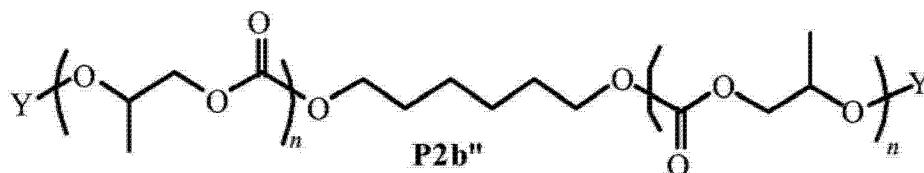
[0188]



[0189] 其中,每个 -Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0190] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

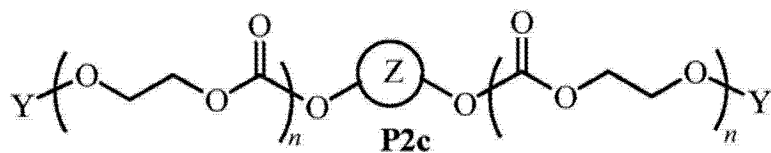
[0191]



[0192] 其中,每个 -Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0193] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

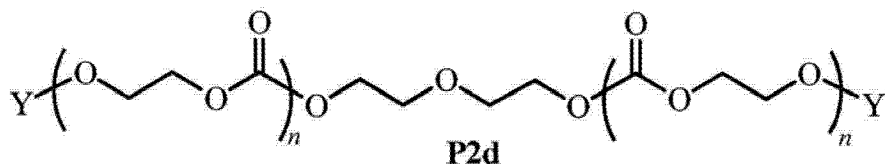
[0194]



[0195] 其中,每个  $\textcircled{Z}$ 、-Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0196] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

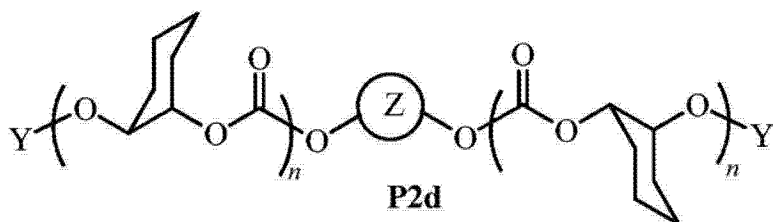
[0197]



[0198] 其中,每个 -Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0199] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

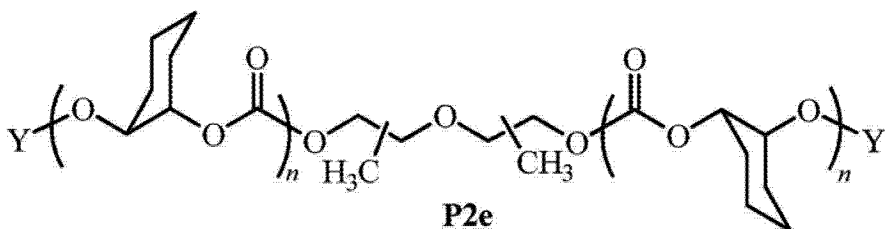
[0200]



[0201] 其中,每个  $\textcircled{Z}$ 、-Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0202] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

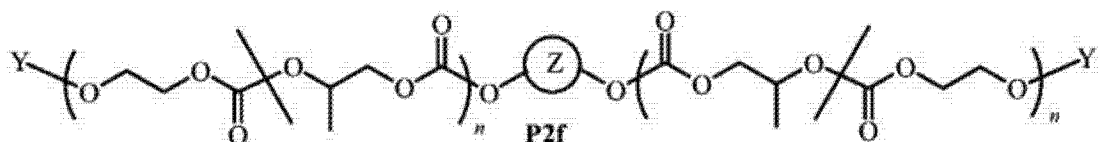
[0203]



[0204] 其中,每个 -Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0205] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

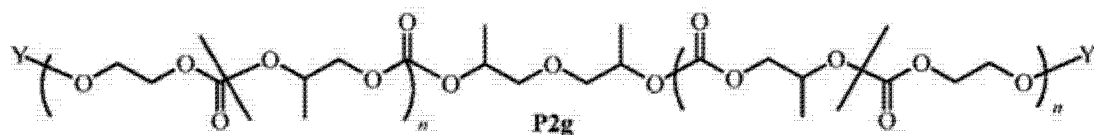
[0206]



[0207] 其中,每个  $\textcircled{Z}$ 、-Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0208] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

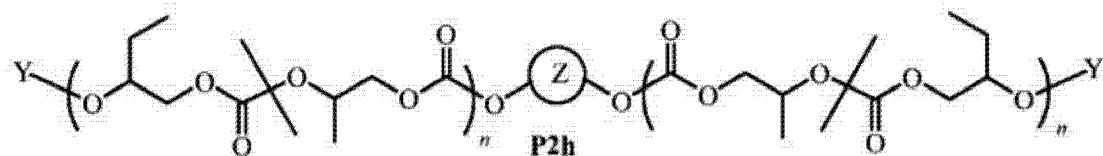
[0209]



[0210] 其中,每个  $-Y$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0211] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

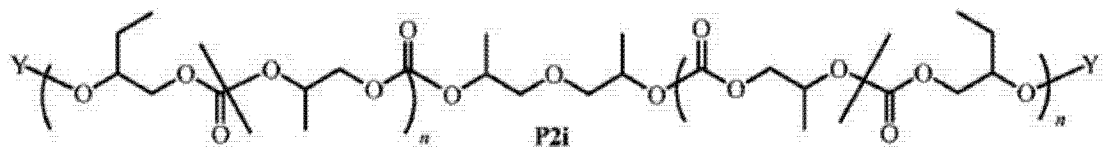
[0212]



[0213] 其中,每个  $\textcircled{Z}$ 、 $-Y$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0214] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

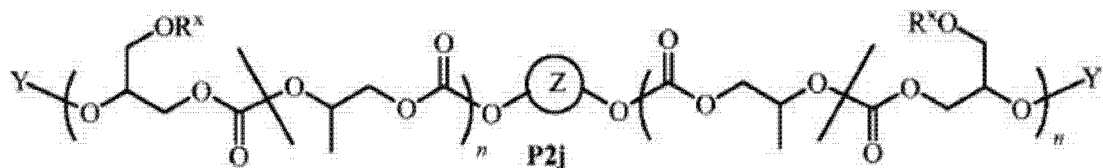
[0215]



[0216] 其中,每个  $-Y$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0217] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

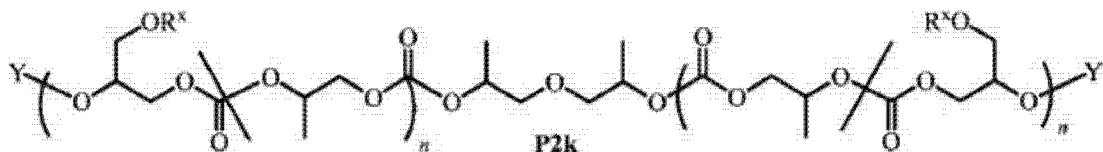
[0218]



[0219] 其中,每个  $\textcircled{Z}$ 、 $-Y$ 、 $R^x$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0220] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

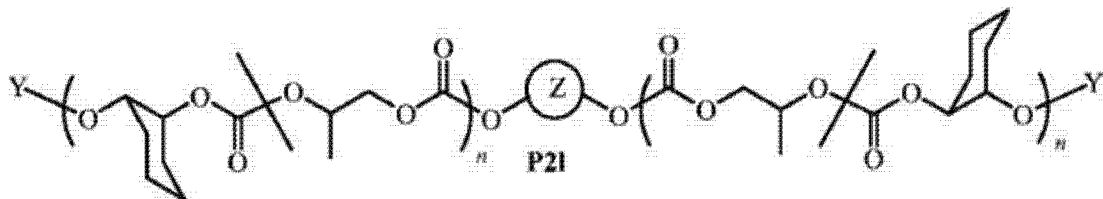
[0221]



[0222] 其中,每个  $-Y$ 、 $R^x$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0223] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

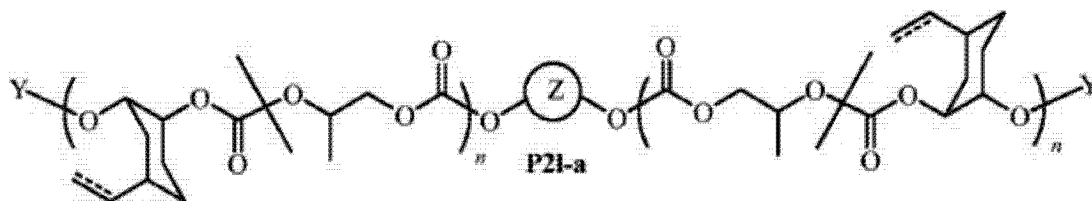
[0224]



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

[0226] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯链包含:

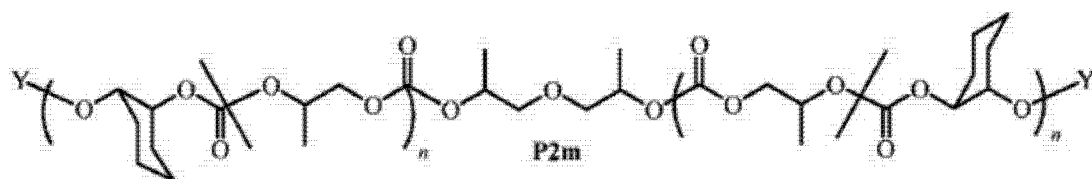
[0227]



[0228] 其中, 每个  $\textcircled{Z}$ 、-Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中; 并且每个  $\text{====}$  独立地表示单键或双键。

[0229] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

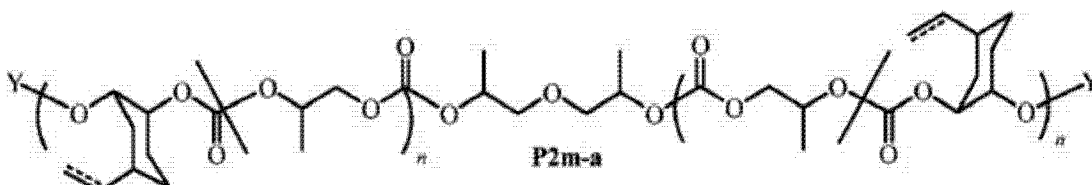
[0230]



[0231] 其中, 每个 -Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0232] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

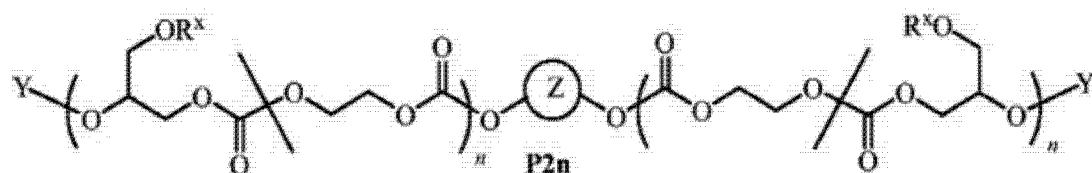
[0233]



[0234] 其中, 每个 -Y、 $\text{====}$  和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0235] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

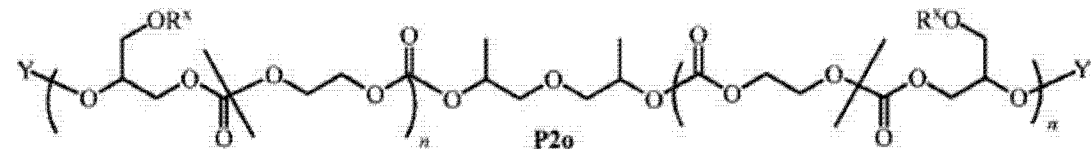
[0236]



[0237] 其中, 每个  $\textcircled{Z}$ 、 $\text{R}^x$ 、-Y 和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0238] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

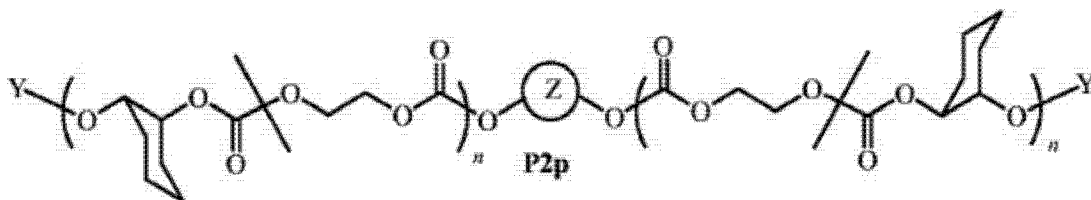
[0239]



[0240] 其中, 每个 -Y、 $\text{R}^x$  和 n 如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0241] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

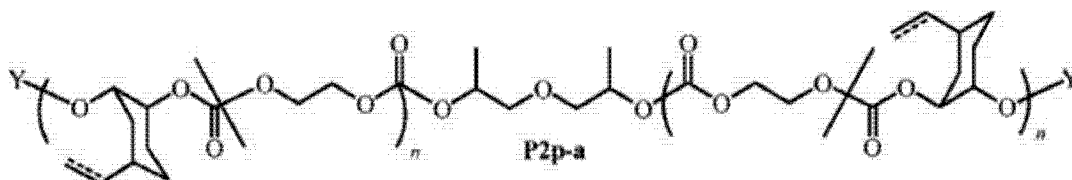
[0242]



[0243] 其中, 每个  $\text{Z}$ 、 $-\text{Y}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0244] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

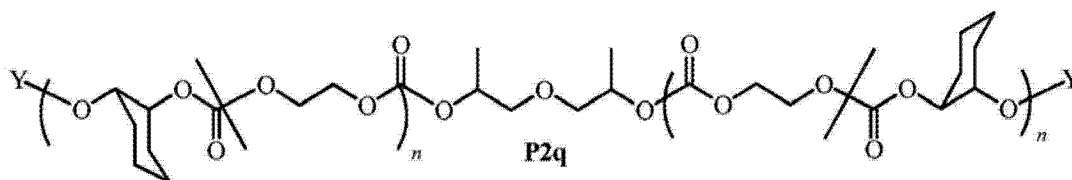
[0245]



[0246] 其中, 每个  $-\text{Y}$ 、 $\text{---}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0247] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

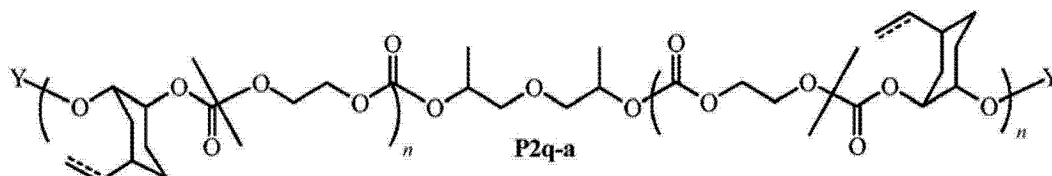
[0248]



[0249] 其中, 每个  $-\text{Y}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0250] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

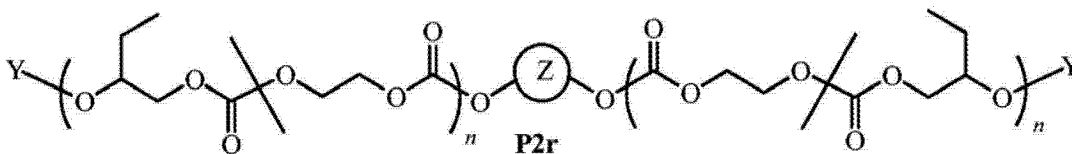
[0251]



[0252] 其中, 每个  $-\text{Y}$ 、 $\text{---}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0253] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

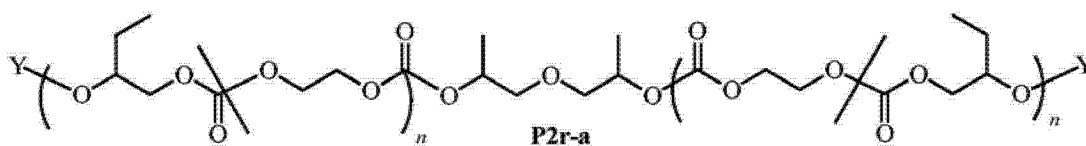
[0254]



[0255] 其中, 每个  $\text{Z}$ 、 $-\text{Y}$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0256] 在某些实施方案中, 脂族聚碳酸酯链包含:

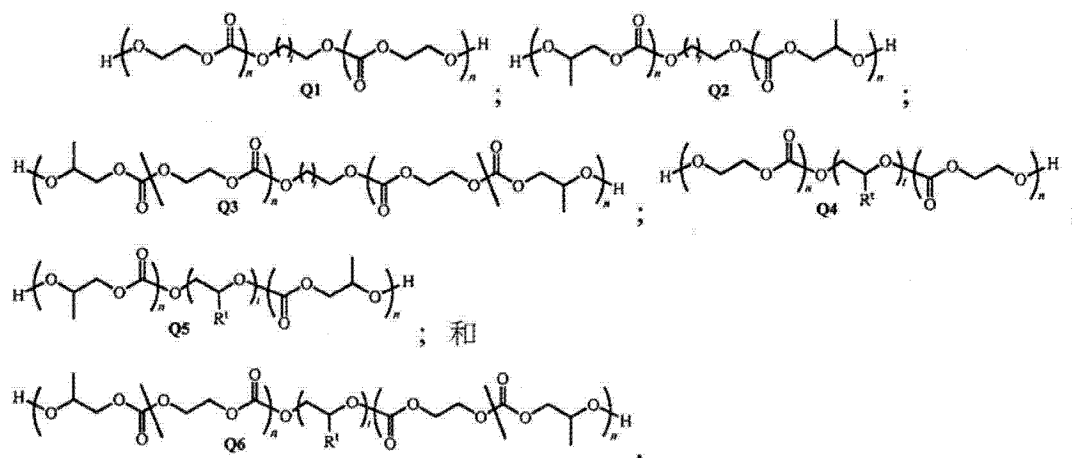
[0257]





[0263] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇选自 Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6 和这些中的任何两者或更多者的混合物。

[0264]



[0265] 其中,  $t$  为 1 至 12 的整数 (包括端值), 且  $R^t$  在每次出现时独立地为  $-H$  或  $-CH_3$ 。

[0266] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇选自:

[0267] 式 Q1 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 500g/mol 至约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0268] 式 Q1 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 500g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0269] 式 Q1 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 1,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0270] 式 Q1 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 2,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0271] 式 Q1 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0272] 式 Q2 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 至约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0273] 式 Q2 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0274] 式 Q2 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 1,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0275] 式 Q2 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 2,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0276] 式 Q2 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0277] 式 Q3 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 至约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0278] 式 Q3 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-OH$  端基;

[0279] 式 Q3 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 1,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0280] 式 Q3 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 2,000g/mol 的数均分子量(例如 n 平均为约 10 至约 11)、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0281] 式 Q3 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0282] 式 Q4 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 500g/mol 至约 3,000g/mol 的数均分子量(例如每个 n 为约 4 至约 16)、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0283] 式 Q4 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 500g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0284] 式 Q4 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 1,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0285] 式 Q4 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 2,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0286] 式 Q4 的聚(碳酸亚乙酯),其具有约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 85%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基。

[0287] 式 Q5 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 至约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0288] 式 Q5 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0289] 式 Q5 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 1,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0290] 式 Q5 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 2,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0291] 式 Q5 的聚(碳酸亚丙酯),其具有约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0292] 式 Q6 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 至约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0293] 式 Q6 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 500g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0294] 式 Q6 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 1,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

[0295] 式 Q6 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 2,000g/mol 的数均分子量(例如 n 平均为约 10 至约 11)、小于约 1.25 的多分散指数、至少 90%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;

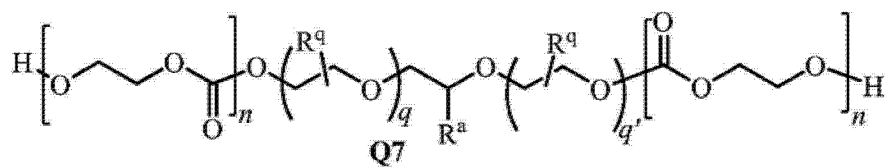
[0296] 式 Q6 的聚(亚乙基共碳酸亚丙酯),其具有约 3,000g/mol 的数均分子量、小于约 1.25 的多分散指数、至少 95%的碳酸酯键和至少 98%的 -OH 端基;以及

[0297] 这些中任何两种或更多种的混合物。

[0298] 在某些实施方案中,嵌入的链转移剂(Z)为衍生自聚合二醇或高级多元醇的部分。在某些实施方案中,此类聚合醇为聚醚或聚酯多元醇。在某些实施方案中,(Z)为包含乙二醇或丙二醇重复单元(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-或-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-)或这些的组合的聚醚多元醇。在某些实施方案中,(Z)为包含二醇和二酸的反应产物或由一种或多种内酯的开环聚合得到的物质的聚酯多元醇。

[0299] 在某些实施方案中,其中(Z)包含聚醚二醇,脂族聚碳酸酯多元醇具有结构 Q7:

[0300]



[0301] 其中,

[0302] R<sup>q</sup> 在聚合物链中每次出现时独立地为 -H 或 -CH<sub>3</sub>;

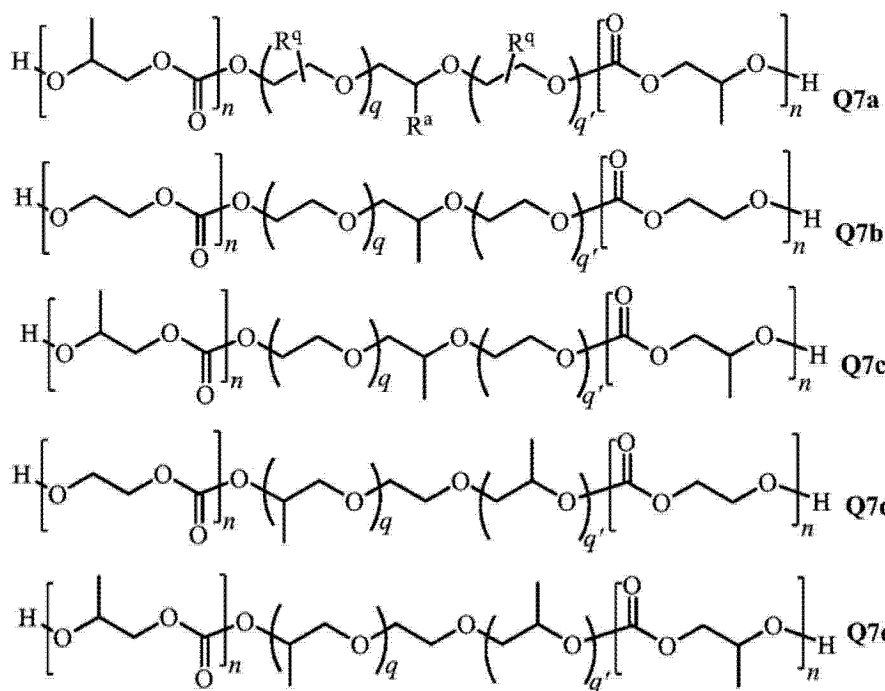
[0303] R<sup>a</sup> 为 -H 或 -CH<sub>3</sub>;

[0304] q 和 q' 独立地为约 0 至约 40 的整数;并且

[0305] 并且 n 如以上所定义且在本文的实施例和实施方案中。

[0306] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇选自:

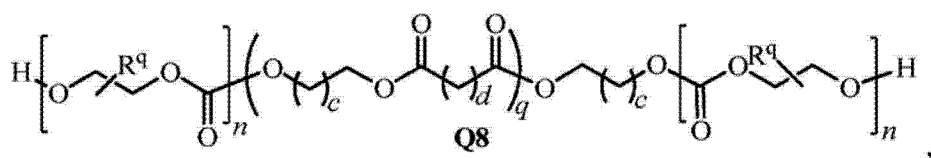
[0307]



[0308] 在某些实施方案中,其中脂族聚碳酸酯多元醇包含符合结构 Q7 的化合物,部分(Z)衍生自可商购获得的聚醚多元醇诸如通常用于配制聚氨酯组合物的那些。

[0309] 在某些实施方案中,其中(Z)包含聚酯二醇,脂族聚碳酸酯多元醇具有结构 Q8:

[0310]



[0311] 其中,

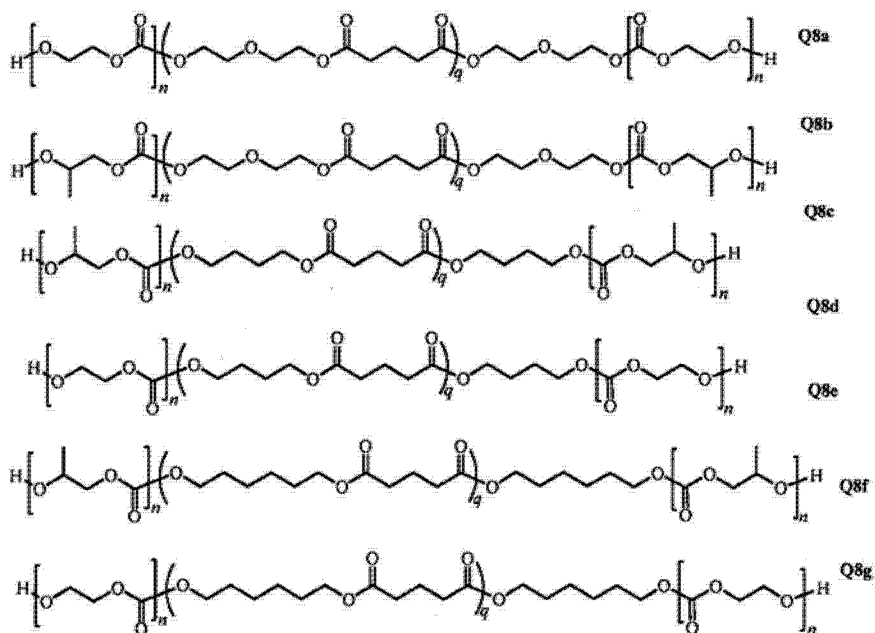
[0312] c 在聚合物链中每次出现时独立地为 0 至 6 的整数;

[0313] d 在聚合物链中每次出现时独立地为 1 至 11 的整数;并且

[0314] 每个  $\text{R}^q$ 、n、和 q 如以上所定义且在本文的实施例和实施方案中。

[0315] 在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇选自:

[0316]



[0317] 在某些实施方案中,其中脂族聚碳酸酯多元醇包含符合结构 Q8 的化合物,部分<sup>(z)</sup>衍生自可商购获得的聚酯多元醇诸如通常用于配制聚氨酯组合物的那些。

[0318] II. 异氰酸酯试剂

[0319] 如上所述,本发明的组合物包含与异氰酸酯试剂反应得到的高聚物。这些异氰酸酯试剂的目的为了与在脂族聚碳酸酯多元醇上的反应性端基反应以通过链延伸和/或交联形成高分子量结构。

[0320] 聚氨酯合成的领域进展良好且多种异氰酸酯和相关的聚氨酯前体是本领域已知的。尽管本说明书的这个部分描述了适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯,但是应理解使用替代的异氰酸酯连同本公开的教义以配制本发明范围内的物质的另外的组合物在聚氨酯配制领域的技术人员的能力内。合适的异氰酸酯化合物和相关方法的描述可见于: Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes Ionescu, Mihail 2005 (ISBN 978-1-84735-035-0), 和 H. Ulrich, "Urethane Polymers," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1997, 其每个的全部内容通过引用并入本文。

[0321] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂每个分子包含两个或更多个异氰酸酯基团。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂为二异氰酸酯。在其它实施方案中,异氰酸酯试剂为高级聚异氰酸酯诸如三异氰酸酯、四异氰酸酯、异氰酸酯聚合物或低聚物等,其通常主要为二异氰

酸酯的混合的少数组分。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂为脂族聚异氰酸酯或脂族聚异氰酸酯的衍生物或低聚物。在其它实施方案中,异氰酸酯为芳族聚异氰酸酯或芳族聚异氰酸酯的衍生物或低聚物。在某些实施方案中,组合物可以包含以上类型的异氰酸酯的任何两种或更多种的混合物。

[0322] 在某些实施方案中,用于生产聚氨酯粘合剂的异氰酸酯试剂包括脂族、环脂族和芳族二异氰酸酯化合物。

[0323] 合适的脂族和环脂族异氰酸酯化合物包括,例如,1,3- 三亚甲基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,9- 亚壬基二异氰酸酯、1,10- 十亚甲基二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯、2,2' - 乙醚二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯 - 缩二脲。

[0324] 芳族异氰酸酯化合物包括,例如,对亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4' - 二苯基二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、3,3' - 亚甲基甲苯-4,4' - 二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯 - 三羟甲基丙烷加合物、三苯基甲烷三异氰酸酯、4,4' - 二苯基醚二异氰酸酯、四氯亚苯基二异氰酸酯、3,3' - 二氯-4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和三异氰酸酯苯基硫代磷酸酯。

[0325] 在某些实施方案中,采用的异氰酸酯化合物包含一种或多种:4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。在某些实施方案中,采用的异氰酸酯化合物是4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯。上述二异氰酸酯化合物可单独采用或以其两种或更多种的混合物采用。

[0326] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂选自:1,6- 六甲基胺二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、4,4' 亚甲基双(环己基异氰酸酯) ( $H_{12}$ MDI)、2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷-4,4' - 二异氰酸酯 (MDI)、二苯基甲烷-2,4' - 二异氰酸酯 (MDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)、1,3- 双(异氰酸根合甲基)环己烷 (H6-XDI)、2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、间-四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、对-四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)、异氰酸根合甲基-1,8- 辛烷二异氰酸酯 (TIN)、三苯基甲烷-4,4',4''三异氰酸酯、三(对-异氰酸根合甲基)硫代硫酸酯、1,3- 双(异氰酸根合甲基)苯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,4- 环己基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、HDI 脲基甲酸酯 (allophonate) 三聚物、HDI 脲二酮 (urathdione) 和 HDI 三聚物以及这些中的任何两者或更多者的混合物。

[0327] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂选自4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂为4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂为1,6- 六亚甲基二异氰酸酯。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂为异佛尔酮二异氰酸酯。

[0328] 适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯可以以各种商标名商购获得。合适的可商购获得的异氰酸酯的实例包括以下商标名销售的材料:Desmodur® (Bayer Material Science)、Tolonate® (Perstorp)、Takenate® (Takeda)、Vestanat® (Evonik)、

Desmotherm® (Bayer Material Science)、Bayhydur® (Bayer Material Science)、Mondur (Bayer Material Science)、Suprasec (Huntsman Inc.)、Lupranate® (BASF)、Trixene (Baxenden)、Hartben® (Benasedo)、Ucopol® (Sapici) 和 Basonat® (BASF)。每个这些商标名涵盖多种以各种等级和制剂获得的异氰酸酯材料。选择合适的可商购获得的异氰酸酯材料作为试剂以生产用于特定应用的聚氨酯组合物在使用本专利申请的教义和公开连同由以上供应商提供的产品数据表中提供的信息的聚氨酯涂覆技术领域技术人员的能力内。

[0329] 适用于本发明的某些实施方案的另外的异氰酸酯以商标名 Lupranate® (BASF) 销售。在某些实施方案中, 异氰酸酯选自示于表 1 的材料, 并通常选自 1.95 至 2.1 官能异氰酸酯的这列的子集:

[0330]

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

[0331] 表 1

[0332] 适用于本发明的某些实施方案的其它异氰酸酯以得自 Bayer Material Science 的商标名 Desmodur® 销售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自示于表 2 的材料,并通常选自 1.95 至 2.1 官能异氰酸酯的这列的子集:

[0333]

| 商品名              | 描述                          |
|------------------|-----------------------------|
| Desmodur® 2460 M | 具有高 2,4'-异构体含量的单体二苯基甲烷二异氰酸酯 |

[0334]

| 商品名                                    | 描述                                        |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Desmodur <sup>®</sup> 44 M             | 单体二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。                  |
| Desmodur <sup>®</sup> 44 MC            | Desmodur 44 MC薄片为单体二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。 |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 1100/1        | 基于TDI的封闭型芳族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 1265 MPA/X    | 基于TDI的封闭型芳族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 3175 SN       | 基于HDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 3272 MPA      | 基于HDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 3370 MPA      | 基于HDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 3475 BA/SN    | 基于HDI/IPDI的脂族交联的烘烤型氨基甲酸乙酯树脂               |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 3575/1 MPA/SN | 基于HDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 4265 SN       | 基于IPDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                         |
| Desmodur <sup>®</sup> BL 5375          | 基于H 12 MDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                     |
| Desmodur <sup>®</sup> CD-L             | Desmodur CD-L为基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的改性的异氰酸酯。 |
| Desmodur <sup>®</sup> CD-S             | Desmodur CD-S为基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的改性的异氰酸酯。 |
| Desmodur <sup>®</sup> D XP 2725        | 亲水性改性的聚异氰酸酯                               |
| Desmodur <sup>®</sup> DA-L             | 基于六亚甲基二异氰酸酯的亲水性脂族聚异氰酸酯                    |
| Desmodur <sup>®</sup> DN               | 低挥发性的脂族聚异氰酸酯                              |
| Desmodur <sup>®</sup> E 1160           | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                      |
| Desmodur <sup>®</sup> E 1361 BA        | 基于甲代亚苯基二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                   |
| Desmodur <sup>®</sup> E 1361 MPA/X     | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                      |
| Desmodur <sup>®</sup> E 14             | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                      |
| Desmodur <sup>®</sup> E 15             | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                     |
| Desmodur <sup>®</sup> E 1660           | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                     |
| Desmodur <sup>®</sup> E 1750 PR        | 基于甲苯二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物                        |

[0335]

| 商品名                     | 描述                                                |
|-------------------------|---------------------------------------------------|
| Desmodur® E 20100       | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的改性的聚异氰酸酯预聚物。                         |
| Desmodur® E 21          | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| Desmodur® E 2190 X      | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的芳族聚异氰酸酯预聚物                    |
| Desmodur® E 22          | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                          |
| Desmodur® E 2200/76     | Desmodur E 2200/76 为具有异构体的基于 (MDI) 的预聚物。          |
| Desmodur® E 23          | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| Desmodur® E 29          | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物。                            |
| Desmodur® E 305         | Desmodur E 305 为主要为线性的基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族 NCO 预聚物。     |
| Desmodur® E 3265 MPA/SN | 基于六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的脂族聚异氰酸酯预聚物                     |
| Desmodur® E 3370        | 基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯预聚物                            |
| Desmodur® E XP 2605     | 基于甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物                     |
| Desmodur® E XP 2605     | 基于甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物                     |
| Desmodur® E XP 2715     | 基于 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4'-MDI) 和己烷二醇己二酸的芳族聚异氰酸酯预聚物 |
| Desmodur® E XP 2723     | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| Desmodur® E XP 2726     | 基于 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4'-MDI) 的芳族聚异氰酸酯预聚物         |
| Desmodur® E XP 2727     | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                          |

[0336]

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

[0337]

| 商品名                                      | 描述                                                    |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Desmodur <sup>®</sup> N 3900             | 基于六亚甲基二异氰酸酯的低粘度、脂族聚异氰酸酯树脂                             |
| Desmodur <sup>®</sup> N 50 BA/MPA        | 脂族聚异氰酸酯(HDI缩二脲)                                       |
| Desmodur <sup>®</sup> N 75 BA            | 脂族聚异氰酸酯(HDI缩二脲)                                       |
| Desmodur <sup>®</sup> N 75 MPA           | 脂族聚异氰酸酯(HDI缩二脲)                                       |
| Desmodur <sup>®</sup> N 75 MPA/X         | 脂族聚异氰酸酯(HDI缩二脲)                                       |
| Desmodur <sup>®</sup> NZ 1               | 脂族聚异氰酸酯                                               |
| Desmodur <sup>®</sup> PC-N               | Desmodur PC-N为改性的二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。              |
| Desmodur <sup>®</sup> PF                 | Desmodur PF为改性的二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。                |
| Desmodur <sup>®</sup> PL 340, 60 % BA/SN | 基于IPDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                                     |
| Desmodur <sup>®</sup> PL 350             | 基于HDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                                      |
| Desmodur <sup>®</sup> RC                 | 甲苯二异氰酸酯(TDI)在乙酸乙酯中的聚异氰脲酸酯的溶液。                         |
| Desmodur <sup>®</sup> RE                 | 三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯在乙酸乙酯中的溶液                         |
| Desmodur <sup>®</sup> RFE                | 三(对-异氰酸苯基)硫代磷酸盐在乙酸乙酯中的溶液                              |
| Desmodur <sup>®</sup> RN                 | 具有脂族和芳族NCO基团的聚异氰脲酸酯在乙酸乙酯中的溶液。                         |
| Desmodur <sup>®</sup> T 100              | 纯2,4'-甲苯二异氰酸酯(TDI)                                    |
| Desmodur <sup>®</sup> T 65 N             | 比率为67:33的2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)                        |
| Desmodur <sup>®</sup> T 80               | 比率为80 : 20的2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)                      |
| Desmodur <sup>®</sup> T 80 P             | 具有增加的可水解氯含量的比率为80: 20的2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)           |
| Desmodur <sup>®</sup> VH 20 N            | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯                                    |
| Desmodur <sup>®</sup> VK                 | Desmodur VK产物为具有异构体和高级官能同系物的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物 |

[0338]

| 商品名                    | 描述                                                                     |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Desmodur® VKP 79       | Desmodur VKP 79为具有异构体和同系物的改性的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。                    |
| Desmodur® VKS 10       | Desmodur VKS 10为具有异构体和高级官能同系物(PMDI)的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物          |
| Desmodur® VKS 20       | Desmodur VKS 20为具有异构体和高级官能同系物(PMDI)的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物          |
| Desmodur® VKS 20 F     | Desmodur VKS 20 F为具有异构体和高级官能同系物(PMDI)的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物        |
| Desmodur® VKS 70       | Desmodur VKS 70为具有异构体和同系物的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物。                   |
| Desmodur® VL           | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯                                                   |
| Desmodur® VP LS 2078/2 | 基于IPDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                                                      |
| Desmodur® VP LS 2086   | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                                                |
| Desmodur® VP LS 2257   | 基于HDI的封闭型脂族聚异氰酸酯                                                       |
| Desmodur® VP LS 2371   | 基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯预聚物。                                               |
| Desmodur® VP LS 2397   | Desmodur VP LS 2397为基于聚丙烯醚二醇和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的线型预聚物。它含有异氰酸酯基团           |
| Desmodur® W            | 单体环脂族二异氰酸酯                                                             |
| Desmodur® W/1          | 单体环脂族二异氰酸酯                                                             |
| Desmodur® XP 2404      | Desmodur XP 2404为单体聚异氰酸酯的混合物                                           |
| Desmodur® XP 2406      | 基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯预聚物                                                 |
| Desmodur® XP 2489      | 脂族聚异氰酸酯                                                                |
| Desmodur® XP 2505      | Desmodur XP 2505为具有异构体和高级官能同系物(PMDI)的基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的含有醚基的预聚物。 |

[0339]

| 商品名               | 描述                                           |
|-------------------|----------------------------------------------|
| Desmodur® XP 2551 | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯                         |
| Desmodur® XP 2565 | 基于异佛尔酮二异氰酸酯的低-粘度、脂族聚异氰酸酯树脂。                  |
| Desmodur® XP 2580 | 基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯                          |
| Desmodur® XP 2599 | 含有醚基且基于六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)的脂族预聚物             |
| Desmodur® XP 2617 | Desmodur XP 2617为主要为线性的基于六亚甲基二异氰酸酯的NCO预聚物。   |
| Desmodur® XP 2665 | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                |
| Desmodur® XP 2675 | 脂族聚异氰酸酯(高度官能HDI三聚物)                          |
| Desmodur® XP 2679 | 脂族聚异氰酸酯(HDI脲基甲酸酯三聚物)                         |
| Desmodur® XP 2714 | 基于六亚甲基二异氰酸酯的硅烷-官能脂族聚异氰酸酯                     |
| Desmodur® XP 2730 | 低粘度、脂族聚异氰酸酯(HDI脲二酮)                          |
| Desmodur® XP 2731 | 脂族聚异氰酸酯(HDI脲基甲酸酯三聚物)                         |
| Desmodur® XP 2742 | 改性的脂族聚异氰酸酯(HDI-三聚物)，含有SiO <sub>2</sub> -纳米颗粒 |

[0340] 表 2

[0341] 适用于本发明的某些实施方案的另外的异氰酸酯以商标名 Tolonate® (Perstorp) 销售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自示于表 3 的材料,并通常选自 1.95 至 2.1 官能异氰酸酯的这列的子集:

[0342]

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| Tolunate™ D2        | 封闭型脂族聚异氰酸酯，以芳族溶剂中的75%固体提供 |
| Tolunate™ HDB       | 粘性的不含溶剂的脂族聚异氰酸酯           |
| Tolunate™ HDB-LV    | 不含溶剂的低粘度脂族聚异氰酸酯           |
| Tolunate™ HDB 75 B  | 脂族聚异氰酸酯，以甲氧基乙酸丙酯中的75%固体提供 |
| Tolunate™ HDB 75 BX | 脂族聚异氰酸酯，以75%固体提供          |
| Tolunate™ HDT       | 中等粘度、不含溶剂的脂族聚异氰酸酯         |

[0343]

|                     |                                      |
|---------------------|--------------------------------------|
| Tolunate™ HDT-LV    | 为不含溶剂的低粘度脂族聚异氰酸酯                     |
| Tolunate™ HDT-LV2   | 不含溶剂的、非常低的粘度的脂族聚异氰酸酯                 |
| Tolunate™ HDT 90    | 脂族聚异氰酸酯，基于HDI-三聚物(异氰尿酸酯)，以90%固体提供    |
| Tolunate™ HDT 90 B  | 脂族聚异氰酸酯，基于HDI-三聚物(异氰尿酸酯)，以90%固体提供    |
| Tolunate™ IDT 70 B  | 脂族聚异氰酸酯，基于HDI-三聚物(异氰尿酸酯)，以70%固体提供    |
| Tolunate™ IDT 70 S  | 脂族聚异氰酸酯，基于HDI-三聚物(异氰尿酸酯)，以70%固体提供    |
| Tolunate™ X FD 90 B | 基于HDI-三聚物的高官能度、快速干燥的脂族聚异氰酸酯，以90%固体提供 |

[0344] 表 3

[0345] 适用于本发明的某些实施方案的其它异氰酸酯以得自 Bayer Material Science 的商标名 Mondur® 销售。在某些实施方案中，异氰酸酯选自示于表 4 的材料，并通常选自 1.95 至 2.1 官能异氰酸酯的这列的子集：

[0346]

| 商品名        | 描述                                                                            |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| MONDUR 445 | TDI/MDI共混的聚异氰酸酯；甲苯二异氰酸酯和聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯的共混物；NCO重量44.5-45.2%                     |
| MONDUR 448 | 改性的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)预聚物；NCO重量27.7%；粘度140 mPa•s @ 25℃；当量152；官能度 2.2          |
| MONDUR 489 | 改性的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO重量31.5%；粘度700 mPa•s @ 25℃；当量133；官能度3.0              |
| MONDUR 501 | 改性的单体二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI)；异氰酸酯-封端的聚酯预聚物；NCO重量19.0%；粘度1,100 mPa•s @ 25℃；当量221；官能度2 |
| MONDUR 541 | 聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；为复合木材制品的粘合剂且作为粘合剂制剂中的原料；NCO重量31.5%；粘度200 mPa•s @ 25℃      |

[0347]

|                |                                                                                                                         |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MONDUR 582     | 聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); 为复合木材制品的粘合剂且作为粘合剂制剂中的原料; NCO重量31.0%; 粘度200 mPa·s @ 25℃                                             |
| MONDUR 541-轻   | 聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量32.0%; 粘度70 mPa·s @ 25℃; 当量131; 官能度2.5                                                        |
| MONDUR 841     | 改性的聚合MDI预聚物; NCO, Wt 30.5%; 酸度, Wt 0.02%; 胺当量132; 在25℃下的粘度, mPa·s 350; 在25℃下的比重1.24; 闪点, PMCC, °F >200                  |
| MONDUR 1437    | 改性的二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI); 异氰酸酯-封端的聚醚预聚物; NCO重量10.0%; 粘度2,500 mPa·s @ 25℃; 当量420; 官能度2                                        |
| MONDUR 1453    | 改性的二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI); 基于聚丙烯醚二醇(PPG)的异氰酸酯-封端的聚醚预聚物; NCO重量16.5%; 粘度600 mPa·s @ 25℃; 当量254; 官能度2                            |
| MONDUR 1515    | 改性的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)预聚物; 用于生产硬质聚氨酯泡沫, 特别地用于家电行业; NCO重量30.5%; 粘度350 mPa·s @ 25℃                                        |
| MONDUR 1522    | 改性的单体4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI); NCO重量29.5%; 粘度50 mPa·s @ 25℃; 当量143; 官能度2.2                                                 |
| MONDUR MA-2300 | 改性的单体MDI, 脲基甲酸酯-改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI); NCO重量23.0%; 粘度450 mPa·s @ 25℃; 当量183; 官能度2.0                                  |
| MONDUR MA 2600 | 改性的单体MDI, 脲基甲酸酯-改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI); NCO重量26.0%; 粘度100 mPa·s @ 25℃; 当量162; 官能度2.0                                  |
| MONDUR MA 2601 | 芳族二异氰酸酯共混物, 脲基甲酸酯-改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与含有2,4'-异构体的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)共混; NCO重量29.0%; 粘度60 mPa·s @ 25℃; 当量145; 官能度2.2 |

[0348]

|                       |                                                                                                                                                                             |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MONDUR MA 2603</b> | MDI预聚物；异氰酸酯-封端的(MDI)预聚物与脲基甲酸酯-改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)共混；NCO重量16.0%；粘度1,050 mPa·s @ 25°C；当量263；官能度2.0                                                                        |
| <b>MONDUR MA-2902</b> | 改性的单体MDI，脲基甲酸酯-改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI)；NCO重量29.0%；粘度40 mPa·s @ 25°C；当量145；官能度2.0                                                                                           |
| <b>MONDUR MA-2903</b> | 改性的单体MDI；异氰酸酯-封端的(MDI)预聚物；NCO重量19.0%；粘度400 mPa·s @ 25°C；当量221；官能度2.0                                                                                                        |
| <b>MONDUR MA-2904</b> | 脲基甲酸酯-改性的MDI聚醚预聚物；NCO重量12.0%；粘度1,800 mPa·s @ 25°C；当量350；官能度2.0                                                                                                              |
| <b>MONDUR MB</b>      | 高纯度级别双官能异氰酸酯，二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯；用于生产聚氨酯弹性体、粘合剂、涂层和中间体聚氨酯产物；外观为无色固体或液体；比重@ 50°C ±15.5 1.19；闪点202°C PMCC；粘度(熔化形式) 4.1 mPa·S；堆密度(bult density)10磅/加仑(熔融的)或9.93磅/加仑(熔化的)；冻结温度39°C |
| <b>MONDUR MLQ</b>     | 单体二苯基甲烷二异氰酸酯；用于泡沫、铸件弹性体、涂层和粘合剂；外观为淡黄色透明液体，NCO 33.4% wt；在25°C下比重为1.19，196°C 闪点，DIN 51758；11-15°C冻结温度                                                                         |
| <b>MONDUR MQ</b>      | 高纯度等级双官能异氰酸酯，二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)；用于生产固体聚氨酯弹性体、粘合剂、涂料和中间的聚氨酯产品；外观无色的固体或液体；比重1.19 @ 50°C；闪点202°C PMCC；粘度 4.1 mPa·S；堆密度10磅/加仑(熔融的)或9.93磅/加仑(熔化的)；冻结温度39°C                     |
| <b>MONDUR MR</b>      | 聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO重量31.5%；粘度200 mPa·s @ 25°C；当量133；官能度2.8                                                                                                              |

[0349]

|                                     |                                                                                |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MONDUR MR LIGHT</b>              | 聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量31.5%; 粘度200 mPa·s @ 25℃; 当量133; 官能度2.8              |
| <b>MONDUR MR-5</b>                  | 聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量32.5%; 粘度50 mPa·s @ 25℃; 当量129; 官能度 2.4              |
| <b>MONDUR MRS</b>                   | 富含2,4'的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量31.5%; 粘度200 mPa·s @ 25℃; 当量133; 官能度2.6       |
| <b>MONDUR MRS 2</b>                 | 富含2,4'的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量33.0%; 粘度25 mPa·s @ 25℃; 当量127; 官能度2.2        |
| <b>MONDUR MRS-4</b>                 | 富含2,4'的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量32.5%; 粘度40 mPa·s @ 25℃; 当量129; 官能度2.4        |
| <b>MONDUR MRS-5</b>                 | 富含2,4'的聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI); NCO重量32.3%; 粘度55 mPa·s @ 25℃; 当量130; 官能度2.4        |
| <b>MONDUR PC</b>                    | 改性的4,4' 二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI); NCO重量25.8%; 粘度145 mPa·s @ 25℃; 当量163; 官能度2.1         |
| <b>MONDUR PF</b>                    | 改性的4,4' 二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI)预聚物; NCO重量22.9%; 粘度650 mPa·s @ 25℃; 当量183; 官能度2        |
| <b>MONDUR TD-65</b>                 | 单体甲苯二异氰酸酯(TDI); 2,4和2.6 TDI的65/35的混合物; NCO重量48%; 粘度3 mPa·s @ 25℃; 当量87.5; 官能度2 |
| <b>MONDUR TD-80 GRADE A</b>         | 单体甲苯二异氰酸酯(TDI); 2,4和2,6异构体的80/20的混合物; NCO重量48%; 粘度5 mPa·s @ 25℃; 当量87.5; 官能度2  |
| <b>MONDUR TD-80 GRADE A/GRADE B</b> | 单体甲苯二异氰酸酯(TDI); 2,4和2,6异构体的80/20的混合物; NCO重量48%; 粘度5 mPa·s @ 25℃; 当量87.5; 官能度2  |

[0350] 表 4

[0351] 在某些实施方案中,一种或多种上述的异氰酸酯组合物提供于通常为聚氨酯粘合

剂制造领域中已知的混合物的制剂中。此类混合物可包含通过摩尔过量的一种或多种异氰酸酯与包含反应性官能团诸如醇、胺、硫醇、羧酸酯等的反应性分子反应形成的预聚物。这些混合物还可包含溶剂、表面活性剂、稳定剂和本领域已知的其它添加剂。

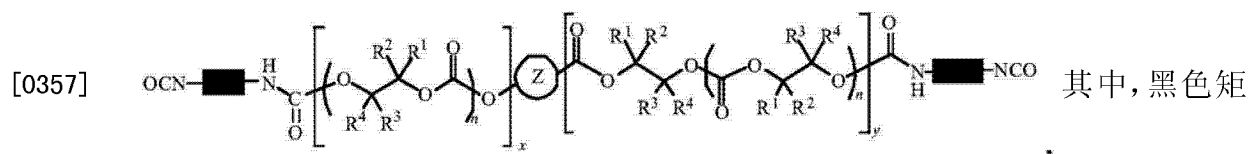
[0352] 在某些实施方案中, 粘合剂的组合物可以包含封闭型异氰酸酯。此类混合物在正常条件下甚至在水的存在下不反应。代替固化的是通过加热触发。

[0353] III. 预聚物

[0354] 另一方面,本发明涵盖包含异氰酸酯封端的环氧化物  $\text{CO}_2$ - 衍生的多元醇的预聚物。在某些实施方案中,此类异氰酸酯封端的预聚物包含多个环氧化物  $\text{-CO}_2$ - 衍生的多元醇片段,该多元醇片段通过从与聚异氰酸酯化合物的反应中形成的氨基甲酸酯键连接。

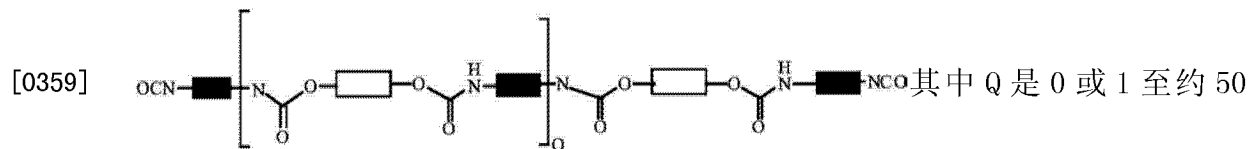
[0355] 在某些实施方案中,本发明的预聚物是上述一个或多个脂族聚碳酸酯多元醇与化学计量过量的本文所述的任何一种或多种二异氰酸酯之间的反应的结果。这些预聚物的聚合程度(即预聚物链含有的多元醇片段的平均数)可以通过控制异氰酸酯的相对量以及试剂加入的顺序和反应条件来操作。

[0356] 在某些实施方案中,预聚物包含符合下式的化合物:



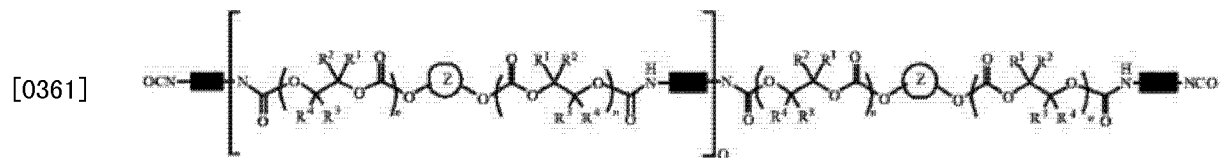
形  表示二异氰酸酯的碳骨架,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $n$ 、 $x$  和  $y$  如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0358] 在某些实施方案中,预聚物包含符合下式的化合物:



的整数,每个开放矩形, ,表示多元醇部分,其各自可以相同或不同,并且 ,如以上所定义且在本文的类别和亚类中。在这些实施方案的某些中,一些多元醇部分衍生自如本文所定义的一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇,而其它多元醇部分可衍生自其它多元醇,诸如如本文所述的聚醚或聚酯多元醇。

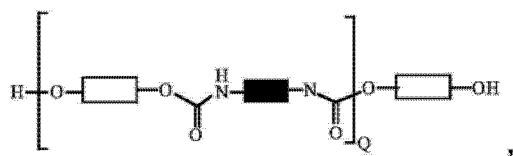
[0360] 在某些实施方案中, 预聚物包含符合下式的链:



其中,  $\mathbb{Z}$ 、 $\mathbb{Q}$ 、 $\mathbb{R}^1$ 、 $\mathbb{R}^2$ 、 $\mathbb{R}^3$ 、 $\mathbb{R}^4$  和  $n$  如以上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

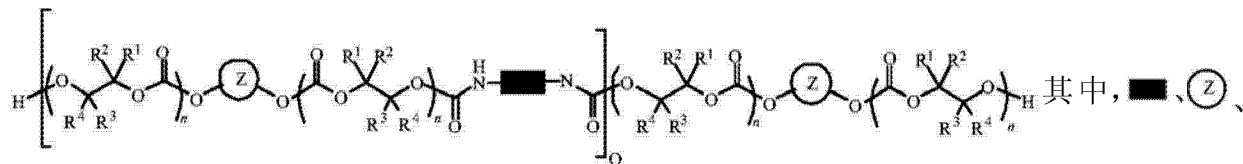
[0362] 在其它实施方案中,预聚物可以通过使化学计量过量的多元醇与有限量的异氰酸酯反应来形成。在此类实施方案中,本发明的预聚物具有-OH端基并含有两个或更多个通过氨基甲酸酯键连接的多元醇单元。在某些实施方案中,此类预聚物符合下列结构:

[0363]



[0364] 其中□、■和 Q 如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0365] 在某些实施方案中,此类预聚物具有符合以下的结构:



Q、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 n 如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0366] IV. 其它共反应剂和添加剂

[0367] 如上所述,在一些实施方案中,本发明的组合物可以包括一种或多种在以上部分 I 中描述的脂族聚碳酸酯多元醇。适用于配制本发明的此类混合物的另外的脂族聚碳酸酯多元醇公开于 WO 2010/028362。

[0368] 在某些实施方案中,这些混合物包含脂族聚碳酸酯多元醇与一种或多种另外的多元醇和 / 或一种或多种添加剂的组合。在某些实施方案中,另外的多元醇选自聚酯多元醇,在一些情况下,基于己二酸和各种二醇;聚醚多元醇;和 / 或聚己内酯多元醇。在某些实施方案中,混合物包含参与和异氰酸酯的成键反应的另外的称为扩链剂的反应性小分子诸如胺、醇、硫醇或羧酸。在某些实施方案中,添加剂选自:溶剂、填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变胶 (thixotropes)、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂、阻燃剂等。

[0369] A. 另外的多元醇

[0370] 在某些实施方案中,本发明的混合物包含如上所述的脂族聚碳酸酯多元醇与一种或多种另外的多元醇(诸如传统上用于聚氨酯粘合剂组合物的另外的多元醇)的组合。在其中存在另外的多元醇的实施方案中,它们可包含多达约 95 重量百分比的总多元醇含量,多元醇混合物的其余部分由一种或多种在以上部分 I 和本文的实施例与具体实施方案中描述的脂族聚碳酸酯多元醇构成。

[0371] 在其中本发明的混合物包含或来源于一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇和一种或多种另外的多元醇的混合物的实施方案中,另外的多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚苯乙烯多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚醚酯碳酸酯、丁二醇己二酸酯多元醇、乙二醇己二酸酯多元醇、己二醇己二酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 多元醇、EO/PO 聚醚多元醇和这些中的任何两者或更多者的混合物。在某些实施方案中,本发明的混合物包含或来源于如本文所述的一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇和一种或多种选自以下商标名可商购获得的物质的其它多元醇的混合物: Voranol® (Dow)、SpecFlex® (Dow)、Tercarol® (Dow)、Caradol® (Shell)、Hyperliter®, Acclaim® (Bayer Material Science)、Ultracel® (Bayer Material Science)、Desmophen® (Bayer Material Science)、Arcol® (Bayer Material Science)、Stepanpol® (Stepan)、Terate® (Invista)、Terol® (oxid)、Agrol® (BioBased Technologies)、BiOH® (Cargil)、

HB® (Honey Bee)、Polycin® (Vertellus)、Poly-BD® (Cray Valley) 和 Krasol® (Cray Valley)。

[0372] 在某些实施方案中,本发明的混合物含有聚醚多元醇、聚酯多元醇和/或聚己内酯多元醇与如本文所述的一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇的组合。在某些实施方案中,此类多元醇的特征在于它们具有约 500 至约 10,000g/mol 的 Mn。在某些实施方案中,此类多元醇具有约 500 至约 5,000g/mol 的 Mn。在某些实施方案中,此类多元醇具有约 1,500 至约 25,000g/mol 的 Mn。

[0373] 在某些实施方案中,本发明的混合物含有聚醚多元醇、聚酯多元醇和/或聚己内酯多元醇与如本文所述的一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇的组合。在某些实施方案中,此类多元醇的特征在于它们具有 1.9 至 2.5 的官能度。在某些实施方案中,此类多元醇的特征在于它们具有 1.95 至 2.2 的官能度。在某些实施方案中,此类多元醇具有大于 2.5 的官能度,在这种情况下,此类高官能度多元醇通常损害整个多元醇制剂中的少数。可能存在的聚酯多元醇包括可通过已知方法获得的那些,例如,聚酯多元醇可以基于己二酸或琥珀酸(或其相应的反应性衍生物或酸酐)与各种二醇包括丁二醇(BDO)、己二醇(HDO)和乙二醇(EG)、丙二醇(PDO)的反应。

[0374] 可能存在的聚醚多元醇包括可以通过已知方法获得的那些,例如,聚醚多元醇可以通过用碱金属氢氧化物(诸如氢氧化钠或氢氧化钾)或者碱金属醇化物(诸如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾)作为催化剂且加入含有 2 至 8 个(优选为 2 个)活性氢的至少一种引发剂分子的阴离子聚合生产或通过用路易斯酸(诸如五氯化锑、三氟化硼醚化物等)或漂自粘土作为催化剂与烯烃基团中具有 2 至 4 个碳的一种或多种烯烃氧化物的阳离子聚合生产。可以使用任何合适的烯烃氧化物诸如 1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和 2,3-环氧丁烷、环氧戊烷、氧化苯乙烯且优选环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷以及这些氧化物的混合物。聚亚烷基聚醚多元醇可以由其它原始材料制备,诸如四氢呋喃和烯烃氧化物-四氢呋喃混合物;表卤代醇诸如表氯醇;以及亚芳烷基氧化物(aralkylene oxide)诸如氧化苯乙烯。聚亚烷基聚醚多元醇可具有伯羟基或仲羟基,优选通过将环氧丙烷加入至引发剂而产生的仲羟基,因为这些基团反应较慢。聚醚多元醇包括聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇、聚丁二醇、嵌段共聚物,例如聚氧丙烯二醇和聚氧乙烯二醇、聚-1,2-氧化丁烯和聚氧乙烯二醇、聚-1,4-四亚甲基和聚氧乙烯二醇以及由两种或更多种烯烃氧化物的共混物或顺序添加制备的共聚物二醇。聚亚烷基聚醚多元醇可以通过任何已知的方法制备,诸如,例如由 Wurtz 在 Encycl opedia of Chemical Technology, 第 7 卷,第 257-262 页, Interscience Publishers, Inc. (1951) 出版或在美国专利号 1,922,459 中公开的方法。优选的聚醚包括多元醇的烯烃氧化物加成物诸如乙二醇、丙二醇、双丙二醇、三亚甲基二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、对苯二酚、间苯二酚甘油、丙三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、1,1,1-三羟甲基乙烷、季戊四醇、1,2,6-己烷三醇、 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷、蔗糖和山梨糖醇。术语“多元醇”还包括衍生自苯酚的化合物诸如通常被称为双酚 A 的 2,2-二(4-羟基苯酚)-丙烷。可以与烯烃氧化物缩合的合适的有机胺引发剂包括芳族胺-诸如苯胺、N-烷基亚苯基-二胺、2,4'-、2,2'-和 4,4'-亚甲基二苯胺、2,6-或 2,4-甲苯二胺、邻位甲苯二胺、邻-氯苯胺、对-氨基苯胺、1,5-二氨基萘、亚甲基二苯胺、苯胺和甲醛的各种缩合产物,和异构二氨基甲苯;以及脂族胺诸如单-、二-、和三烷醇胺、乙二胺、丙二胺、

二亚乙基三胺、甲胺、三异丙醇胺、1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基丁烷和 1,4-二氨基丁烷。优选的胺包括单乙醇胺、邻位甲苯二胺、乙二胺和丙二胺。被考虑用于本发明的再另一类芳族聚醚多元醇为基于 Mannich 的多元醇（一种苯酚 / 甲醛 / 烷醇胺树脂的烯烴氧化物加合物），通常被称为“Mannich”多元醇诸如公开于美国专利号 4,883,826 ;4,939,182 ;和 5,120,815。在其中存在另外的多元醇的实施方案中，它们包含约 5 重量百分比至约 95 重量百分比的总多元醇含量，多元醇混合物的其余部分由一种或多种在以上部分 I 和本文的实施例与具体实施方案中描述的脂族聚碳酸酯多元醇构成。在某些实施方案中，混合物的多达约 75 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的多达约 50 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的多达约 40 重量百分比、多达约 30 重量百分比、多达约 25 重量百分比、多达约 20 重量百分比、多达约 15 重量百分比或多达约 10 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的至少约 5 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的至少约 10 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的至少约 15 重量百分比、至少约 20 重量百分比、至少约 25 重量百分比、至少约 40 重量百分比或至少约 50 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。

[0375] 在某些实施方案中，存在少量的多元醇包含脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 10 重量百分比至约 50 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 10 重量百分比至约 40 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 10 重量百分比至约 30 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 5 重量百分比至约 20 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 5 重量百分比至约 15 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 5 重量百分比至约 10 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。

[0376] 在某些实施方案中，存在大量的多元醇包含脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 50 重量百分比至约 90 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 50 重量百分比至约 70 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 80 重量百分比至约 90 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中，混合物的约 90 重量百分比至约 95 重量百分比的总多元醇含量为脂族聚碳酸酯多元醇。

#### [0377] B. 扩链剂

[0378] 在某些实施方案中，本发明的混合物包括一种或多种对异氰酸酯有反应性的小分子。在某些实施方案中，包括在本发明混合物中的反应性小分子包含具有一种或多种官能团的低分子量有机分子，所述官能团选自醇、胺、羧酸、硫醇和这些中的任何两者或更多者的组合。

[0379] 在某些实施方案中，本发明的混合物包括一种或多种醇。在某些实施方案中，混合物包括多元醇。

[0380] 在某些实施方案中，包括在本发明混合物中的反应性小分子包含二元醇。在某些实施方案中，二元醇包含 C<sub>2-40</sub> 二醇。多元醇化合物选自脂族和环脂族多元醇化合物，例如，

乙二醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和1,4-二羟乙基环己烷；和脂族和芳族聚胺化合物，例如，乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、哌嗪和间-或对-二甲苯二胺；脂族、环脂族和芳族氨基醇化合物，例如，2-乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-苯基二丙醇胺；羟基烷基磺酰胺，例如，羟乙基磺酰胺和羟乙基氨基乙基磺酰胺；脲和水。在上述链增长化合物中，优选采用1,4-丁二醇、2-乙醇胺和1,2-丙二胺。在某些实施方案中，扩链剂选自：1,4-环己烷二乙醇、异山梨醇、甘油单酯、甘油单醚、三羟甲基丙烷单酯、三羟甲基丙烷单醚、季戊四醇二酯、季戊四醇二醚和这些中的任何的烷氧基衍生物。上述扩链化合物可以单独使用或以其两种或更多种的混合物使用。

[0381] 在某些实施方案中，包括在本发明混合物中的反应性小分子包含选自以下的二元醇：二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、高级聚(乙二醇)，诸如具有220g/mol至约2000g/mol的数均分子量的那些、双丙二醇、三丙二醇和高级聚(丙二醇)诸如具有234g/mol至约2000g/mol的数均分子量的那些。

[0382] 在某些实施方案中，包括在本发明混合物中的反应性小分子包含选自二酸、二醇或羟基酸的化合物的烷氧基化衍生物。在某些实施方案中，烷氧基化衍生物包含乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0383] 在某些实施方案中，包括在本发明混合物中的反应性小分子包含聚合二醇。在某些实施方案中，聚合二醇是选自聚醚、聚酯、羟基封端的聚烯烃、聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚碳酸酯-共聚酯和它们的任何烷氧基化类似物。在某些实施方案中，聚合二醇具有小于约2000g/mol的平均分子量。

[0384] 在某些实施方案中，反应性小分子包含具有通式 $(\text{HO})_x\text{Q}(\text{COOH})_y$ 的羟基-羧酸，其中Q为含有1至12个碳原子的直链或支链烃基，且x和y各自为1至3的整数。在某些实施方案中，共反应物包含二醇羧酸。在某些实施方案中，共反应物包含双(羟烷基)链烷酸。在某些实施方案中，共反应物包含双(羟甲基)链烷酸。在某些实施方案中，二醇羧酸选自2,2双-(羟甲基)-丙酸(二羟甲基丙酸，DMPA)2,2-双(羟甲基)丁酸(二羟甲基丁酸；DMBA)、二羟基琥珀酸(酒石酸)和4,4'-双(羟苯基)戊酸。在某些实施方案中，共反应剂包含N,N-双(2-羟烷基)羧酸。

[0385] 在某些实施方案中，反应性小分子包含含有一个或多个氨基的多元醇。在某些实施方案中，反应性小分子包含氨基二醇。在某些实施方案中，反应性小分子包含含有叔氨基的二醇。在某些实施方案中，氨基二醇选自：二乙醇胺(DEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、N-乙基二乙醇胺(EDEA)、N-丁基二乙醇胺(BDEA)、N,N-双(羟乙基)- $\alpha$ -氨基吡啶、二丙醇胺、二异丙醇胺(DIPA)、N-甲基二异丙醇胺、二异丙醇-对-甲苯胺、N,N-双(羟乙基))-3-氯苯胺、3-二乙基氨基丙烷-1,2-二醇、3-二甲基氨基丙烷-1,2-二醇和N-羟乙基哌啶。在某些实施方案中，共反应剂包含含有季氨基的二醇。在某些实施方案中，包含季氨基的共反应剂为上述任何氨基醇的酸盐或季胺衍生物。

[0386] 在某些实施方案中，反应性小分子选自：平均具有约2个或更多个伯和/或仲胺基团的无机或有机聚胺、多元醇、脲类和这些中的任何两者或更多者的组合。在某些实施

方案中,反应性小分子选自:二亚乙基三胺(DETA)、亚乙基二胺(EDA)、间-苯二亚甲基二胺(MXDA)、氨乙基乙醇胺(AEEA)、2-甲基戊烷二胺等及其混合物。也适用于实践本发明的为丙二胺、丁二胺、己二胺、环己二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)、3,3-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷和磺化伯胺和/或仲胺。在某些实施方案中,反应性小分子选自:肼、取代的肼、肼反应产物等及其混合物。在某些实施方案中,反应性小分子为多元醇,包括具有2至12个碳原子,优选为2至8个碳原子的那些,诸如乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇等及其混合物。合适的脲类包括脲及其衍生物等及其混合物。

[0387] 在某些实施方案中,含有至少一个碱性氮原子的反应性小分子选自:单-、双-或聚烷氧基化脂族、环脂族、芳族或杂环伯胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-异丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-异丁基二乙醇胺、N-油烯基二乙醇胺、N-硬脂酰二乙醇胺、乙氧基化椰子油脂肪胺、N-烯丙基二乙醇胺、N-甲基二异丙醇胺、N-乙基二异丙醇胺、N-丙基二异丙醇胺、N-丁基二异丙醇胺、环己基二异丙醇胺、N,N-二乙氧基苯胺、N,N-二乙氧基甲苯胺、N,N-二乙氧基-1-氨基吡啶、N,N'-二乙氧基哌嗪、二甲基-双-乙氧基肼、N,N'-双-(2-羟乙基)-N,N'-二乙基六氢对-苯二胺、N-12-羟乙基哌嗪、聚烷氧基化胺、丙氧基化甲基二乙醇胺、N-甲基-N,N-双-3-氨基丙胺、N-(3-氨基丙基)-N,N'-二甲基乙二胺、N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺、N,N'-双-(3-氨基丙基)-N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-双-(3-氨基丙基)-哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N,N'-双氧基乙基丙二胺、2,6-二氨基吡啶、二乙醇氨基乙酰胺、二乙醇氨基丙酰胺、N,N-双氧乙基苯基氨基硫脲、N,N-双-氧乙基甲基氨基脲、p,p'-双-氨基甲基二苄基甲基胺、2,6-二氨基吡啶、2-二甲基氨基甲基-2-甲基丙烷,3-二醇。在某些实施方案中,链延伸剂为含有两个氨基的化合物。在某些实施方案中,链延伸剂选自:乙二胺、1,6-己二胺和1,5-二氨基-1-甲基-戊烷。

#### [0388] C. 催化剂

[0389] 在某些实施方案中,混合物中不使用催化剂。在某些实施方案中,在聚氨酯的聚合反应中,包含胺化合物或锡化合物的常规催化剂可用于促进反应。这些实施方案在聚氨酯粘合剂生产的反应性挤出方法中最常见。可以使用任何合适的氨基甲酸乙酯催化剂,包括叔胺化合物并且可以使用有机金属化合物。示例性的叔胺化合物包括三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N,N-二甲基环己基胺、五甲基二乙烯三胺、四甲基亚乙基二胺、1-甲基-4-二甲基氨基乙基哌嗪、3-甲氧基-N-二甲基丙胺、N-乙基吗啉、二乙基乙醇胺、N-椰油吗啉(N-cocomorpholine)、N,N-二甲基-N',N'-二甲基异丙基亚丙基二胺、N,N-二乙基-3-二乙基氨基丙胺和二甲基苄胺。示例性的有机金属催化剂包括有机汞、有机铅、有机铁和有机锡催化剂,这些中有机锡催化剂为优选的。合适的锡催化剂包括氯化亚锡、羧酸的锡盐诸如二月桂酸二丁基锡以及诸如公开于美国专利号2,846,408的其它有机金属化合物。本文中也可任选地使用聚异氰酸酯的三聚化(产生聚异氰尿酸酯)的催化剂,诸如碱金属醇盐。以可测量地增加聚氨酯或聚异氰尿酸酯形成的比率的量使用此类催化剂。

[0390] 在某些实施方案中,其中本发明的混合物包含催化剂,所述催化剂包含基于锡的材料。在某些实施方案中,锡催化剂选自:二月桂酸二丁基锡、二丁基双(月桂基硫代)锡酸酯、双(异辛基巯基乙酸酯)二丁基锡和双(异辛基马来酸酯)二丁基锡、辛酸锡和这些

中的任何两者或更多者的混合物。

[0391] 在某些实施方案中,包括在混合物中的催化剂包含叔胺。在某些实施方案中,包括在混合物中的催化剂选自:DABCO、五甲基二亚丙基三胺、双(二甲基氨基乙醚)、五甲基二亚乙基三胺、DBU 苯酚盐、二甲基环己基胺、2,4,6-三(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚(DMT-30)、三氮杂双环癸烯(TBD)、N-甲基 TBD、1,3,5-三(3-二甲基氨基丙基)六氢-s-三嗪、铵盐和这些中的任一者的组合或制剂。

[0392] 在混合物中,典型的催化剂量为 0.001 至 10 份的催化剂每 100 重量份的总多元醇。在某些实施方案中,基于混合物中存在的多元醇的量,当使用时,制剂中的催化剂水平范围约为 0.001pph(每一百重量份)至约 3pph。在某些实施方案中,催化剂水平范围约为 0.05pph 至约 1pph 或约 0.1pph 至约 0.5pph。

#### [0393] D. 单官能材料

[0394] 在某些实施方案中,加入单官能组分。合适的单官能组分可以包括具有单个异氰酸酯反应性官能团(诸如醇、胺、羧酸或巯基)的分子。单官能组分将用作链终止,如果使用更高官能度的物质其可以用于限制分子量或交联。美国专利 5,545,706 说明单官能醇在基本线性聚氨酯制剂中的用途。单官能醇可以是具有可用于与异氰酸酯反应的一种醇(诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、苯酚等)的任何化合物。另外,可加入单官能组分作为由单官能醇引发或与单官能醇反应的低分子量聚合物。单官能醇可以是聚醚,诸如用所列的任何单官能醇起始的聚环氧丙烷或聚环氧乙烷。单官能醇可以是聚酯聚合物,其中将所述单官能醇加至制剂中。单官能醇可以为聚碳酸酯聚合物诸如以单官能化阴离子(诸如卤离子、硝酸根、叠氮化物、羧酸根或一元醇)起始的聚乙烯碳酸酯或聚碳酸亚丙酯。

[0395] 类似地,单官能组分可以是异氰酸酯。可以加入任何单官能异氰酸酯用于此相同作用。可能的材料包括苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯、甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、己基异氰酸酯、辛基异氰酸酯等。

#### [0396] E. 添加剂

[0397] 除了以上组分之外,本发明的混合物可任选地含有如聚氨酯粘合剂技术领域已知各种添加剂。此类添加剂可包括但不限于溶剂、填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变胶、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂、阻燃剂等。

#### [0398] 1. 溶剂

[0399] 如果需要,聚氨酯粘合剂或预聚物可分散于本领域技术人员已知的可包括水或有机溶剂的溶剂中。合适的溶剂可包括脂族、芳族、或卤化烃、醚、酯、酮、内酯、砜、腈、酰胺、硝基甲烷、碳酸丙烯酯、二甲基碳酸酯等。代表性的实例包括但不限于:丙酮、乙腈、苯、丁醇、乙酸丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、丁基卡必醇乙酸酯、卡必醇乙酸酯、氯仿、环己烷、1,2-二氯甲烷、二元酯、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、1,4-二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙醚、乙二醇、己烷、甲基丙烯酸羟甲酯、乙酸异丙酯、甲醇、乙酸甲酯、甲基戊基酮、甲基异丁基酮、二氯甲烷、甲基乙基酮、乙二醇二甲醚、甲基丙烯酸甲酯、碳酸丙烯酯、氧化丙烯、苯乙烯、 $\alpha$ -萘品醇、四氢呋喃、texanol、甲苯、琥珀酸二乙酯、二乙二醇甲醚、乙二醇二乙酸酯、三乙基磷酸酯等。

#### [0400] 2. 填料

[0401] 本发明粘合剂的任选组分包括填料。此类填料为本领域技术人员所熟知并且包括炭黑、二氧化钛、碳酸钙、表面处理过的硅石、氧化钛氧化、气相法二氧化硅、滑石、三水合铝等。在某些实施方案中,填料包括炭黑。在某些实施方案中,可以使用一种以上的增强填料,其中一种是炭黑并且足够量的炭黑用于给粘合剂提供所需的黑色。在某些实施方案中,使用足够量的增强填料以增加粘合剂的强度和 / 或给粘合剂提供触变特性。填料或其它添加剂的量将根据所需应用而变化。

### [0402] 3. 粘土

[0403] 在粘合剂组合物中的任选材料是粘土。用于本发明的优选的粘土包括高岭土、表面处理过的高岭土、煅烧高岭土、硅酸铝和表面处理过的无水硅酸铝。粘土可以促进可泵送粘合剂形成的任何形式而使用。优选地,粘土的形式为粉碎的粉末、喷雾干燥的颗粒或细磨颗粒。

### [0404] 4. 阻断剂

[0405] 一种或多种阻断剂用于提供混合两部分粘合剂组合物和开始固化之间的诱导期。阻断剂的加入提供导致混合粘合剂组分固化速率立即降低的诱导期。固化速率的降低导致在混合后立即产生比在不含阻断剂的组合物中发现的那些更低的初始拉伸剪切强度和储能模量。在诱导期后粘合剂快速固化使得拉伸剪切强度和储能模量与不含有阻断剂的粘合剂产生的那些类似。此类触变胶为本领域技术人员所熟知并且包括含有羟基的化合物诸如二乙二醇、单烷基醚、丁酮肟、甲基乙基酮肟、壬基苯酚、苯酚和甲酚;含有胺的化合物诸如己内酰胺、二异丙基胺、1,2,4-三唑和 3,5-二甲基吡唑;和含有脂族的化合物诸如丙二酸二烷基酯。

### [0406] 5. 稳定剂

[0407] 本发明的粘合剂还可包含用于保护该粘合剂组合物免受湿气从而抑制进度(advancement)并防止粘合剂制剂中异氰酸酯过早交联的稳定剂。包括在此类稳定剂中的是丙二酸二乙酯和烷基酚烷基化物。

### [0408] 6. 触变胶

[0409] 任选地,粘合剂组合物还可包含触变胶。此类触变胶为本领域技术人员所熟知并且包括氧化铝、石灰石、滑石、氧化锌、硫氧化物、碳酸钙、珍珠岩、板岩粉、盐(NaCl)、环糊精等。可以向粘合剂组合物中加入足够量的触变胶以提供所需的流变特性。

### [0410] 7. 增塑剂

[0411] 本发明的粘合剂组合物还可包含增塑剂以将流变特性改变至所需稠度。此类材料应当是不含水的、对异氰酸酯基团惰性并且与聚合物相容。合适的增塑剂为本领域所熟知,并且优选的增塑剂包括邻苯二甲酸烷基酯诸如邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯、作为"HB-40"可商购获得的部分氢化的萜烯、磷酸三辛酯、环氧增塑剂、甲苯-硫酰胺、氯化石蜡、己二酸酯、蓖麻油、甲苯和烷基萘。粘合剂组合物中增塑剂的量是提供所需流变特性和 / 或足以分散可存在于系统中的任何催化剂的量。

### [0412] 8. 增容剂

[0413] 在某些实施方案中,本发明的混合物包含一种或多种合适的增容剂。增容剂为允许两种或更多种不混溶的成分聚合在一起并产生均质液相的分子。许多此类分子对于聚氨酯工业为已知的,这些包括:酰胺、胺、烃油、邻苯二甲酸酯、聚丁二醇和脲类。

[0414] 9. 着色剂

[0415] 在某些实施方案中,本发明的混合物包含一种或多种合适的着色剂。典型的无机着色剂包括二氧化钛、氧化铁和氧化铬。有机颜料起源于偶氮 / 重氮染料、酞菁和二噁嗪以及炭黑。开发多元醇 - 结合着色剂的研究进展描述于:

[0416] Miley, J. W. ; Moore, P. D. "Reactive Polymeric Colorants For Polyurethane",

[0417] Proceedings Of The SPI-26th Annual Technical Conference ; Technomic : Lancaster,

[0418] Pa. , 1981 ; 83-86.

[0419] Moore, P. D. ; Miley, J. W. ; Bates, S. H. ; "New Uses For Highly Miscible Liquid Polymeric Colorants In The Manufacture of Colored Urethane Systems"; Proceedings of the SPI-27th Annual Technical/Marketing Conference ; Technomic : Lancaster, Pa. , 1982 ; 255-261.

[0420] Bates, S. H. ; Miley, J. W. "Polyol-Bound Colorants Solve Polyurethane Color Problems"; Proceedings Of The SPI-30th Annual Technical/Marketing Conference ; Technomic : Lancaster, pa. , 1986 ; 160-165

[0421] Vielee, R. C. ; Haney, T. V. "Polyurethanes"; In Coloring of Plastics ; Webber, T. G. , 编, Wiley-Interscience ; New York, 1979, 191-204.

[0422] 10. UV 稳定剂

[0423] 在某些实施方案中,本发明的混合物包含一种或多种合适的 UV 稳定剂。基于芳族异氰酸酯的聚氨酯在通过暴露于光下老化时通常将变成暗色调的黄色。聚氨酯风化现象的综述示于 : Dayi s, A. ; Sims, D. Weathering Of Polymers ; Applied Science : London, 1983, 222-237。光保护试剂,诸如羟基苯并三唑、二丁基硫代氨基甲酸锌、2,6- 二叔丁基邻苯二酚、羟基二苯甲酮、受阻胺和亚磷酸盐已用于改进聚氨酯的光稳定性。也已经成功使用彩色颜料。

[0424] 11. 阻燃剂

[0425] 在某些实施方案中,本发明的混合物包含一种或多种合适的阻燃剂。通常加入阻燃剂以减小可燃性。对于任何特定聚氨酯粘合剂,阻燃剂的选择通常取决于该粘合剂的期望的服务应用和控制该应用的附带的可燃性试验方案。可受添加剂影响的可燃性方面包括初始的可燃性、燃烧速率和烟雾的产生。

[0426] 最广泛使用的阻燃剂为氯化磷酸酯、氯化石蜡和三聚氰胺粉末。这些和许多其它组合物可获得自特殊化学品供应商。本主题的综述已给出于 : Kuryla, W. C. ; Papa, A. J. Flame Retardancy of Polymeric Materials, 第 3 卷 ; Marcel Dekker : New York, 1975, 1-133。

[0427] V. 聚氨酯粘合剂组合物

[0428] 另一方面,本发明涵盖来源于一种或多种以上所述的和本文公开的具体实施方案和实施例中的脂族聚碳酸酯多元醇组合物的聚氨酯粘合剂。在某些实施方案中,聚氨酯粘合剂组合物包含一种或多种异氰酸酯与含有一种或多种如上文所定义的脂族聚碳酸酯多元醇组合物的混合物的反应产物。

[0429] A. 反应性 1- 组分聚氨酯粘合剂

[0430] 一方面,本发明涵盖反应性的单组分粘合剂。在某些实施方案中,此类单组分粘合剂组合物来源于含有一种或多种如上文和在本文的实施方案和实施例中所定义的脂族聚碳酸酯多元醇组合物的混合物。

[0431] 在某些实施方案中,单组分粘合剂是用一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇制备的预聚物;这些预聚物通常具有低的异氰酸酯值并通过使过量的异氰酸酯与相对高分子量的多元醇反应而生产。这些粘合剂通常用水固化,所述水可被加入或存在于大气或粘合的材料中。

[0432] 在某些实施方案中,MDI 是与一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇和如上所述任选一种或多种其它多元醇反应的优选的异氰酸酯。在某些要求独特的粘合性能特性的实施方案中,TDI 和 / 或脂族异氰酸酯用于代替 MDI 或除了 MDI 之外使用。

[0433] 在某些实施方案中,单组分粘合剂包含 100% 固体(例如在应用时不存在溶剂)。在某些实施方案中,可使单组分粘合剂制剂在溶剂或水中溶解、分散和 / 或乳化以降低粘度或另外改进单组分粘合剂在这些应用中的适用性。

[0434] 在某些实施方案中不使用催化剂。在某些实施方案中,制剂中包括催化剂以增加游离异氰酸酯和水的反应速率。

[0435] 在某些实施方案中,丙烯酸羟乙酯基团可包括在脂族聚碳酸酯多元醇、其它多元醇和 / 或衍生的预聚物中以引入紫外光固化特性。

[0436] 在某些实施方案中,脂肪酸基团和 / 或具有不饱和官能度的其它分子可包括在脂族聚碳酸酯多元醇、其它多元醇和 / 或衍生的预聚物中以通过氧化能够交联。

[0437] 在某些实施方案中,1- 组分粘合剂混合物形成具有如下组成的最终固化的聚氨酯粘合剂:

[0438] 1-80 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的异氰酸酯组分或基于异氰酸酯组分的预聚物;

[0439] 20-99 重量份的多元醇组分或基于多元醇的预聚物组分,其中所述多元醇组分包含约 5 重量百分比至 100 重量百分比的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的脂族聚碳酸酯多元醇;

[0440] 0 至 1 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的催化剂;

[0441] 0 至 20 重量份的一种或多种扩链剂,其中所述扩链剂分子大体上如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述;以及

[0442] 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂,其中所述添加剂选自:如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变性材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

[0443] B. 反应性 2- 组分聚氨酯粘合剂

[0444] 一方面,本发明涵盖反应性的双组分粘合剂组合物。在某些实施方案中,此类双组分粘合剂组合物来源于含有一种或多种如上文和在本文的实施方案和实施例中所定义的脂族聚碳酸酯多元醇的混合物。

[0445] 在某些实施方案中,双组分粘合剂包括衍生自一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇的预聚物。可以使用过量异氰酸酯和 / 或过量羟基含量来生产这些预聚物,然后与上述一种

或多种异氰酸酯、脂族聚碳酸酯多元醇、其它多元醇和上述其它组分混合。

[0446] 在某些实施方案中,双组分粘合剂被配制成异氰酸酯系数为 90 至 150。在某些实施方案中,异氰酸酯系数大于 100 用于增加粘合剂的硬度并提高与基材(尤其是在其表面具有羟基的那些基材)的粘合。在某些实施方案中,异氰酸酯系数低于 100 用于产生更软且更柔的粘合剂。

[0447] 在某些实施方案中,MDI 是用于形成双组分粘合剂的优选的异氰酸酯。在某些实施方案中,TDI 是用于形成双组分粘合剂的优选的异氰酸酯。在某些实施方案中,这些异氰酸酯具有的官能度大于 2,并且是可聚合的。在某些实施方案中使用其它异氰酸酯,在需要抗紫外光的情况下包括脂族异氰酸酯。

[0448] 在某些实施方案中仅单个脂族聚碳酸酯多元醇用于双组分粘合剂的形成。在某些实施方案中,一种或多种聚碳酸酯多元醇与一种或多种如上所述的另外的多元醇混合。在某些实施方案中,这些多元醇具有的分子量为 200g/mol 至 10,000g/mol,优选 300g/mol 至 5,000g/mol。

[0449] 在某些实施方案中,双组分粘合剂与异氰酸酯和 / 或 2.0 或更低的官能度的多元醇一起配制。在某些实施方案中,粘合剂与异氰酸酯和 / 或官能度大于 2.0(换句话说,一定程度的支化)的多元醇一起配制以在固化的双组分粘合剂中引入交联。在某些实施方案中,总的交联水平相对较高以产生具有高模量、高硬度和良好的拉伸、剪切应力和剥离强度特性的粘合剂。在某些实施方案中,总的交联水平较低以产生具有更大弹性的粘合剂。

[0450] 在某些实施方案中,双组分粘合剂作为 100% 固体被应用。在某些实施方案中,可使双组分粘合剂在溶剂或水中溶解、分散和 / 或乳化以降低粘度或另外改进其适用性。在某些实施方案中,优选溶剂诸如丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、甲苯或二甲苯。

[0451] 在某些实施方案中,在双组分粘合剂中不存在填料。在其它实施方案中,碳酸钙、滑石、粘土等作为填料被加入以控制流变性、减少收缩、降低成本和 / 或为了其它原因。在某些实施方案中,双组分粘合剂包括触变剂、流动剂、成膜添加剂和 / 或催化剂以获得所需的处理中的和成品粘合剂的特性。

[0452] 在某些实施方案中,2- 组分粘合剂混合物形成具有如下组成的最终固化的聚氨酯粘合剂:

[0453] 10-40 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的异氰酸酯组分或基于异氰酸酯组分的预聚物;

[0454] 60-90 重量份的多元醇组分或基于多元醇的预聚物组分,其中所述多元醇组分包含约 5 重量百分比至 100 重量百分比的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的脂族聚碳酸酯多元醇;

[0455] 0 至 1 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的催化剂;

[0456] 0 至 20 重量份的一种或多种扩链剂,其中所述扩链剂分子大体上如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述;以及

[0457] 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂,其中所述添加剂选自:如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变性材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

[0458] 在某些实施方案中,本发明涵盖从包含一种或多种如上文所述的脂族聚碳酸酯多元醇和一种或多种可商购获得的聚酯或聚醚多元醇的多元醇共混物中配制的粘合剂。在某些实施方案中,此类共混物的脂族聚碳酸酯含量的范围为约 10% 至约 90%。可配制此类共混物以提供如图 8 所示的一定范围的硬度或弹性。在某些实施方案中,本发明涵盖由包含约 10%、约 20%、约 30%、约 40%、约 50%、约 60%、约 70% 或约 80% 的脂族聚碳酸酯多元醇且其余部分包含聚酯多元醇的多元醇共混物衍生的粘合剂组合物。在某些实施方案中,此类共混物包含聚(己二酸丁二醇酯)二醇作为聚酯多元醇。在某些实施方案中,本发明涵盖由包含约 10%、约 20%、约 30%、约 40%、约 50%、约 60%、约 70% 或约 80% 的脂族聚碳酸酯多元醇且其余部分包含聚醚多元醇的多元醇共混物衍生的粘合剂组合物。在某些实施方案中,此类共混物包含聚乙二醇或聚丙二醇作为聚醚多元醇组分。

#### [0459] C. 热熔聚氨酯粘合剂

[0460] 一方面,本发明涵盖反应性热熔粘合剂。在某些实施方案中,此类反应性热熔粘合剂组合物来源于含有一种或多种如上文和在本文的实施方案和实施例中所定义的脂族聚碳酸酯多元醇组合物的混合物。

[0461] 在某些实施方案中,热熔粘合剂包括衍生自一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇的预聚物。可以使用过量异氰酸酯和 / 或过量羟基含量来生产这些预聚物,然后与上述一种或多种异氰酸酯、脂族聚碳酸酯多元醇、其它多元醇和上述其它组分混合。在某些实施方案中,异氰酸酯与多元醇的摩尔比为 1.5 : 1 至 4 : 1,优选 1.9 : 1 至 3 : 1,且通常非常接近 2 : 1。

[0462] 在某些实施方案中,MDI 是与一种或多种脂族多元醇和如上所述可能的一种或多种其它多元醇反应的优选的异氰酸酯。在某些要求独特的热熔粘合性能特性的实施方案中,TDI 和 / 或脂族异氰酸酯用于代替 MDI 或除了 MDI 之外使用。

[0463] 在某些实施方案中,通过使过量的异氰酸酯与较高分子量的多元醇反应来生产反应性热熔粘合剂预聚物。这些预聚物因此具有与大气湿气反应以改进反应性热熔粘合剂的成品特性的过量异氰酸酯或“游离”异氰酸酯基团。在某些实施方案中,游离异氰酸酯的量为约 1-5 重量%。

[0464] 在某些实施方案中,配制包含反应性热熔粘合剂的主要组分的多元醇、异氰酸酯和 / 或预聚物,以使粘合剂制剂的粘度在施用温度下足够低以使得能够有效应用至基材上。反应性热熔粘度随着其冷却而增加以迅速提供良好的粘合特性。

[0465] 在某些实施方案中,反应性热熔聚氨酯粘合剂混合物形成具有如下组成的最终固化的聚氨酯粘合剂:

[0466] 5-40 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的异氰酸酯组分或基于异氰酸酯组分的预聚物;

[0467] 60-95 重量份的多元醇组分或基于多元醇的预聚物组分,其中所述多元醇组分包含约 5 重量百分比至 100 重量百分比的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的脂族聚碳酸酯多元醇;

[0468] 0 至 1 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所描述的催化剂;

[0469] 0 至 20 重量份的一种或多种扩链剂,其中所述扩链剂分子大体上如上文和在本文

的具体实施方案和实施例中所述 ; 以及

[0470] 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂, 其中所述添加剂选自 : 如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变性材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

[0471] D. 非反应性溶剂型聚氨酯粘合剂

[0472] 另一方面, 本发明涵盖非反应性溶剂型粘合剂。在某些实施方案中, 此类溶剂型粘合剂组合物来源于一种或多种如上文和在本文的实施方案和实施例中所定义的脂族聚碳酸酯多元醇组合物。

[0473] 在某些实施方案中, 通过使一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇与一种或多种异氰酸酯并且可能与一种或多种另外的多元醇和 / 或上述所有其它添加剂反应来生产溶剂型粘合剂以生成更高分子量的预聚物和 / 或聚氨酯粘合剂。然后将这些高分子量聚氨酯溶解于一种或多种溶剂中用以应用在各种基材上。在这些实施方案中, 溶剂型粘合剂被描述为单组分系统。制剂中可包括另外的填料和性能增强的添加剂。

[0474] 在某些实施方案中, 将溶剂型交联剂加至如上所述溶剂型聚氨酯粘合剂中以改进成品粘合剂的强度和抗性。交联剂可以是上述脂族聚碳酸酯多元醇、另外的多元醇和异氰酸酯的任何组合, 并且也可以是其它类型的热固性组分。在这些实施方案中, 溶剂型粘合剂被描述为双组分反应系统, 并因此在实施方案 ( 其中这些系统被溶解在一种或多种溶剂中 ) 中类似和 / 或等同于上述双组分反应性粘合剂。

[0475] 在某些实施方案中, 非反应性溶剂型粘合剂混合物形成具有如下组成的最终固化的聚氨酯粘合剂 :

[0476] 5-30 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的异氰酸酯组分或基于异氰酸酯组分的预聚物 ;

[0477] 70-95 重量份的多元醇组分或基于多元醇的预聚物组分, 其中所述多元醇组分包含约 5 重量百分比至 100 重量百分比的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的脂族聚碳酸酯多元醇 ;

[0478] 0 至 1 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的催化剂 ;

[0479] 0 至 20 重量份的一种或多种扩链剂, 其中所述扩链剂分子大体上如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述 ; 以及

[0480] 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂, 其中所述添加剂选自 : 如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变性材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

[0481] E. 非反应性水型粘合剂

[0482] 一方面, 本发明涵盖反应性水型粘合剂。在某些实施方案中, 此类水型粘合剂组合物来源于含有一种或多种如上文和在本文的实施方案和实施例中所定义的脂族聚碳酸酯多元醇组合物的混合物。

[0483] 在某些实施方案中, 通过使一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇与一种或多种异氰酸酯并且可能与一种或多种另外的多元醇和 / 或上述所有其它添加剂反应来生产水型粘合剂以生成然后分散于水中并称为聚氨酯分散体 (PUD) 的更高分子量的预聚物和 / 或聚氨酯

粘合剂。在某些实施方案中,它们可以含有低水平的溶剂以帮助稳定水中的聚合物。

[0484] 在某些实施方案中,最终 PUD 粘合剂的固体含量的范围为 25-75%,优选的范围为 35-50%。在某些实施方案中,根据粘度要求、其它处理考虑和所需的成品粘合剂特性,将水型粘合剂配制成这些范围的极高或极低值。

[0485] 在某些实施方案中,将水型交联剂加至如上所述的水型 PUD 中以改进成品粘合剂的性能。交联剂可以是上述脂族聚碳酸酯多元醇、另外的多元醇和异氰酸酯的任何组合,并且也可以是其它类型的热固性组分。在这些实施方案中,水型粘合剂类似于实施方案中上述(除了其分散于水系统)双组分反应系统,其中这些系统在水中分散或乳化。

[0486] 在某些实施方案中,非反应性水型粘合剂混合物形成具有如下组成的最终固化的聚氨酯粘合剂:

[0487] 20-50 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的异氰酸酯组分或基于异氰酸酯组分的预聚物;

[0488] 50-80 重量份的多元醇组分或基于多元醇的预聚物组分,其中所述多元醇组分包含约 5 重量百分比至 100 重量百分比的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的脂族聚碳酸酯多元醇;

[0489] 0 至 1 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的催化剂;

[0490] 0 至 20 重量份的一种或多种扩链剂,其中所述扩链剂分子大体上如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述;以及

[0491] 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂,其中所述添加剂选自:如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变性材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

[0492] F. 非反应性热熔粘合剂

[0493] 一方面,本发明涵盖非反应性热熔粘合剂。在某些实施方案中,此类非反应性热熔粘合剂组合物来源于含有一种或多种如上文和在本文的实施方案和实施例中所定义的脂族聚碳酸酯多元醇组合物的混合物。

[0494] 在某些实施方案中,通过使一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇与一种或多种异氰酸酯并且可能与一种或多种另外的多元醇和/或上述所有其它添加剂反应来生产非反应性热熔粘合剂以生成更高分子量的聚合物和/或聚氨酯粘合剂。制剂中可包括另外的填料和性能增强的添加剂。

[0495] 在某些实施方案中,配制包含非反应性热熔粘合剂的主要组分的多元醇、异氰酸酯、预聚物和/或聚氨酯粘合剂,以使粘合剂制剂的粘度在施用温度下足够低以使得能够有效应用至基材上。非反应性热熔粘度随着其冷却而增加以迅速提供良好的粘合特性。在某些应用中,它们可被配制成具有熔融粘度为 25,000mPa\*s 至 500,000mPa\*s,更优选 50,000mPa\*s 至 250,000mPa\*s。

[0496] 在某些实施方案中,非反应性热熔粘合剂混合物形成具有如下组成的最终固化的聚氨酯粘合剂:

[0497] 1-80 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所所述的异氰酸酯组分或基于异氰酸酯组分的预聚物;

[0498] 20-99 重量份的多元醇组分或基于多元醇的预聚物组分,其中所述多元醇组分包含约 5 重量百分比至 100 重量百分比的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的脂族聚碳酸酯多元醇;

[0499] 0 至 1 重量份的一种或多种如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的催化剂;

[0500] 0 至 20 重量份的一种或多种扩链剂,其中所述扩链剂分子大体上如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述;以及

[0501] 0 至 10 重量份的一种或多种添加剂,其中所述添加剂选自:如上文和在本文的具体实施方案和实施例中所述的填料、粘土、阻断剂、稳定剂、触变性材料、增塑剂、增容剂、着色剂、UV 稳定剂或阻燃剂。

#### [0502] G. 混合系统

[0503] 在某些实施方案中,在混合系统中任何上述反应性和非反应性粘合剂制剂与其它粘合剂化学品组合。在某些实施方案中,成品粘合剂为可采取多种形式的氨基甲酸乙酯丙烯酸系统,所述形式包括使用具有 PUD 的水分散性异氰酸酯和丙烯酸乳液聚合物的含水系统,混合丙烯酸和羟基多元醇以形成共聚树脂等。在某些实施方案中,乙烯基封端的丙烯酸聚合物用于改进抗冲击性。在某些实施方案中,具有丙烯酸官能团的聚氨酯也用于厌氧或辐射固化的粘合剂以提高韧性。在某些实施方案中,使用胺固化系统使聚氨酯和环氧化合物组合以产生快速固化粘合剂用于结构和重负荷 (heavy duty) 应用。

#### [0504] VI. 具有改进的特性的粘合剂

[0505] 由本发明提供的粘合剂具有独特的和出乎意料的性质。如上所述,掺入本发明的粘合剂的基于环氧化物- $\text{CO}_2$  的多元醇不同于现有的在相邻的碳酸酯键之间具有两个以上束缚的碳原子的商业聚碳酸酯多元醇。不受理论的约束或由此限制本发明的范围,一种可能性是与现有的聚碳酸酯多元醇相比,更高密度的碳酸酯官能团/基于  $\text{CO}_2$  的多元醇的单位链长导致所需特性(诸如粘合、高温强度和耐溶剂性)的出乎意料的增加。

#### [0506] A. 改进的高温强度

[0507] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含衍生自  $\text{CO}_2$  和一种或多种环氧化物共聚的多元醇并且特征在于固化粘合剂在升高的温度下具有出乎意料的高强度的粘合剂。可以通过在环境温度下使用 ASTM D1002 搭接剪切试验然后在一个或多个升高的温度下进行相同的测量来测量金属基材上固化的粘合剂强度来证明升高的温度下的高强度。

[0508] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂(即上文描述的任何粘合剂组合物)的特征在于在 50°C 使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的强度保持为在 25°C 使用相同方法测量的强度的至少 60%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50°C 测量的固化粘合剂的强度为在 25°C 使用相同方法测量的强度的至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85%、至少 90%、至少 92%、至少 95% 或至少 98%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50°C 测量的固化粘合剂的强度为在 25°C 使用相同方法测量的强度的 50% 至 100%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50°C 测量的固化粘合剂的强度为在 25°C 使用相同方法测量的强度的 50% 至 80%、70% 至 80%、60% 至 80%、70% 至 100% 或 80% 至 100%。在某些实施方案中,上面比较的强度由选自:破坏时的负荷;拉伸断裂能;屈服应力;和屈服应变的测量来指示。

[0509] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂(即上文描述的任何粘合剂组合物)的特征在于在 50℃使用 ASTM D1002 测量的由破坏时的负荷指示的固化粘合剂的强度为在 25℃使用相同方法测量的破坏时的负荷的至少 60%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的破坏时的负荷为在 25℃使用相同方法测量的破坏时的负荷的至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85%、至少 90%、至少 92%、至少 95%或至少 98%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的破坏时的负荷为在 25℃使用相同方法测量的破坏时的负荷的 50%至 100%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的破坏时的负荷为在 25℃使用相同方法测量的破坏时的负荷的 50%至 80%、70%至 80%、60%至 80%、70%至 100%或 80%至 100%。

[0510] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂(即上文描述的任何粘合剂组合物)的特征在于在 50℃使用 ASTM D1002 测量的由拉伸断裂能指示的固化粘合剂的强度为在 25℃使用相同方法测量的拉伸断裂能的至少 60%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的拉伸断裂能为在 25℃使用相同方法测量的拉伸断裂能的至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85%、至少 90%、至少 92%、至少 95%或至少 98%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的拉伸断裂能为在 25℃使用相同方法测量的拉伸断裂能的 50%至 100%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的拉伸断裂能为在 25℃使用相同方法测量的拉伸断裂能的 50%至 80%、70%至 80%、60%至 80%、70%至 100%或 80%至 100%。

[0511] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂(即上文描述的任何粘合剂组合物)的特征在于在 50℃使用 ASTM D1002 测量的由屈服应力或屈服应变指示的固化粘合剂的强度为在 25℃使用相同方法测量的屈服应力或屈服应变的至少 60%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的屈服应力或屈服应变为在 25℃使用相同方法测量的屈服应力或屈服应变的至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85%、至少 90%、至少 92%、至少 95%或至少 98%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的屈服应力或屈服应变为在 25℃使用相同方法测量的屈服应力或屈服应变的 50%至 100%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的屈服应力或屈服应变为在 25℃使用相同方法测量的屈服应力或屈服应变的 50%至 80%、70%至 80%、60%至 80%、70%至 100%或 80%至 100%。

[0512] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂(即上文描述的任何粘合剂组合物)的特征在于在 50℃使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的强度大于在 25℃时的强度。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的强度比在 25℃使用相同方法测量的强度高至少 10%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃的固化粘合剂的强度比在 25℃使用相同方法测量的强度大至少 15%、至少 20%、至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 75%、至少 100%或至少 150%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 50℃测量的固化粘合剂的强度为在 25℃使用相同方法测量的强度的 100%至 200%、100%至 150%、120%至 180%、120%至 150%或 100%至 120%。在某些实施方案中,上面比较的强度由选自:破坏时的负荷;拉伸断裂能;屈服应力;和屈服应变的测量来指示。在某些实施方案中,上面比较的强度由选自:破坏时的负

荷 ; 拉伸断裂能 ; 和屈服应变的测量来指示。

[0513] 在某些实施方案中, 本发明的粘合剂 (即上文描述的任何粘合剂组合物) 的特征在于在 50℃ 使用 ASTM D1002 测量的由破坏时的负荷指示的固化粘合剂的强度大于在 25℃ 的破坏时的负荷。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的破坏时的负荷比在 25℃ 使用相同方法测量的破坏时的负荷高至少 10%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 的固化粘合剂的破坏时的负荷比在 25℃ 的破坏时的负荷大至少 15%、至少 20%、至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 75%、至少 100% 或至少 150%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 测量的固化粘合剂的破坏时的负荷为在 25℃ 使用相同方法测量的破坏时的负荷的 100% 至 200%、100% 至 150%、120% 至 180%、120% 至 150% 或 100% 至 120%。

[0514] 在某些实施方案中, 本发明的粘合剂 (即上文描述的任何粘合剂组合物) 的特征在于在 50℃ 使用 ASTM D1002 测量的由拉伸断裂能指示的固化粘合剂的强度大于在 25℃ 的拉伸断裂能。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的拉伸断裂能比在 25℃ 使用相同方法测量的拉伸断裂能高至少 10%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 的固化粘合剂的拉伸断裂能比在 25℃ 的粘合剂的拉伸断裂能大至少 15%、至少 20%、至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 75%、至少 100% 或至少 150%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 测量的固化粘合剂的拉伸断裂能为在 25℃ 的粘合剂的拉伸断裂能的 100% 至 200%、100% 至 150%、120% 至 180%、120% 至 150% 或 100% 至 120%。

[0515] 在某些实施方案中, 本发明的粘合剂 (即上文描述的任何粘合剂组合物) 的特征在于在 50℃ 使用 ASTM D1002 测量的由屈服应变指示的固化粘合剂的强度大于在 25℃ 的屈服应变。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的屈服应变比在 25℃ 使用相同方法测量的屈服应变高至少 10%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 的固化粘合剂的屈服应变比在 25℃ 的粘合剂的屈服应变大至少 15%、至少 20%、至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 75%、至少 100% 或至少 150%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 测量的固化粘合剂的屈服应变为在 25℃ 的粘合剂的屈服应变的 100% 至 200%、100% 至 150%、120% 至 180%、120% 至 150% 或 100% 至 120%。

[0516] 在某些实施方案中, 本发明的粘合剂 (即上文描述的任何粘合剂组合物) 的特征在于在 70℃ 使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的强度保持为在 25℃ 使用相同方法测量的强度的至少 40%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 50℃ 测量的固化粘合剂的强度为在 25℃ 使用相同方法测量的强度的至少 55%、至少 60%、至少 65%、至少 70%、至少 75% 或至少 80%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 70℃ 测量的固化粘合剂的强度为在 25℃ 使用相同方法测量的强度的 40% 至 100%。在某些实施方案中, 本发明的粘合剂的特征在于在 70℃ 测量的固化粘合剂的强度为在 25℃ 使用相同方法测量的强度的 40% 至 80%、40% 至 60%、50% 至 80%、50% 至 70% 或 70% 至 90%。在某些实施方案中, 上面比较的强度由选自: 破坏时的负荷 ; 拉伸断裂能 ; 屈服应力 ; 和屈服应变的测量来指示。

[0517] 在某些实施方案中, 本发明的粘合剂 (即上文描述的任何粘合剂组合物) 的特征

在于在 70℃ 使用 ASTM D1002 测量的由屈服应变指示的固化粘合剂的强度大于在 25℃ 的屈服应变。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 70℃ 使用 ASTM D1002 测量的固化粘合剂的屈服应变比在 25℃ 使用相同方法测量的屈服应变高至少 10%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 70℃ 的固化粘合剂的屈服应变比在 25℃ 的粘合剂的屈服应变大至少 15%、至少 20%、至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 75%、至少 100% 或至少 150%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂的特征在于在 70℃ 测量的固化粘合剂的屈服应变为在 25℃ 的粘合剂的屈服应变的 100% 至 200%、100% 至 150%、120% 至 180%、120% 至 150% 或 100% 至 120%。

[0518] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含特征在于当用 ASTM D1002 测量时固化粘合剂具有以下特性的基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇的粘合剂组合物:- 为在 25℃ 破坏时的负荷的 75% 至 200% 的在 50℃ 破坏时的负荷;和

[0519] 超过在 25℃ 的拉伸断裂能的在 50℃ 的拉伸断裂能。

[0520] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含特征在于当用 ASTM D1002 测量时固化粘合剂具有以下特性的基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇的粘合剂组合物:

[0521] 为在 25℃ 的屈服应变的至少 60% 的在 50℃ 的屈服应变;和

[0522] 超过在 25℃ 的屈服应变的在 50℃ 的屈服应变。

[0523] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含特征在于当用 ASTM D1002 测量时固化粘合剂具有以下特性的基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇的粘合剂组合物:

[0524] 为在 25℃ 破坏时的负荷的 75% 至 200% 的在 50℃ 破坏时的负荷;

[0525] 超过在 25℃ 的拉伸断裂能的在 50℃ 的拉伸断裂能;

[0526] 为在 25℃ 的屈服应变的至少 60% 的在 50℃ 的屈服应变;和

[0527] 超过在 25℃ 的屈服应变的在 50℃ 的屈服应变。

[0528] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含特征在于当用 ASTM D1002 测量时固化粘合剂具有以下特性的基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇的粘合剂组合物:

[0529] 超过在 25℃ 破坏时的负荷的在 50℃ 破坏时的负荷;

[0530] 超过在 25℃ 的拉伸断裂能的在 50℃ 的拉伸断裂能;和

[0531] 等于或大于在 25℃ 的屈服应变的在 70℃ 的屈服应变。

[0532] B. 改进的透明度

[0533] 另一方面,本发明涵盖包含特征在于固化粘合剂高度透明的基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇的粘合剂组合物。此类透明特性是出乎意料的,因为用可商购获得的聚碳酸酯多元醇(例如在相邻的碳酸酯键之间具有两个以上束缚的碳原子的那些)配制的类似的粘合剂在固化后起雾(hazy)(例如参见图 7)。

[0534] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇,并且其特征还在于当使用 ASTM D100300 测量时它们具有的总的光透射率大于 85%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物的特征还在于当使用 ASTM D1003 测量时它们具有的光透射率大于 90%、大于 95%、大于 96%、大于 97%、大于 98% 或大于 99%。

[0535] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含基于环氧化物 -CO<sub>2</sub>- 的多元醇,并且其特征还在于当使用 ASTM D1003(对反射进行校正)测量时它们具有的总的光透射率大于 85%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物的特征还在于当使用 ASTM D1003 测量

时它们具有的光透射率大于 90%、大于 95%、大于 96%、大于 97%、大于 98%或大于 99%。

[0536] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含基于环氧化物  $-CO_2$  的多元醇,并且其特征还在于当使用 ASTM D1003-92 测量时它们具有的雾度值小于 20%。在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物的特征还在于当使用 ASTM D1003-92 测量时它们具有的雾度值小于 15%、小于 10%、小于 7%、小于 6%、小于 5%或小于 3%。

#### [0537] C. 改进的耐溶剂性

[0538] 另一方面,本发明涵盖包含特征在于固化粘合剂对溶剂有高度抗性的基于环氧化物  $-CO_2$  的多元醇的粘合剂组合物。此类耐溶剂性是出乎意料的,因为用可商购获得的聚碳酸酯多元醇(例如在相邻的碳酸酯键之间具有两个以上束缚的碳原子的那些)配制的类似的粘合剂被溶剂降解的程度大于本发明的粘合剂。(例如参见图 5)。

[0539] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含基于环氧化物  $-CO_2$  的多元醇,并且其特征还在于它们具有极好的对烃溶剂的抗性。在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物的特征在于它们对芳烃具有极好的抗性。在某些实施方案中,本发明包含特征在于当浸没在芳烃液体中 1 周时其质量增益小于 5%的基于环氧化物  $-CO_2$  的多元醇。在某些实施方案中,当浸没在甲苯中 1 周时其质量增益小于 5%。在某些实施方案中,当浸没在二甲苯中 1 周时其质量增益小于 1%。

#### [0540] D. 低拉伸永久变形的柔性粘合剂

[0541] 另一方面,本发明涵盖包含特征在于固化粘合剂在拉伸后具有极低的拉伸永久变形的基于环氧化物  $-CO_2$  的多元醇的粘合剂组合物。此类低拉伸永久变形的特性是出乎意料的,因为用可商购获得的聚碳酸酯多元醇(例如在相邻的碳酸酯键之间具有两个以上束缚的碳原子的那些)配制的类似的粘合剂不能证明此类低拉伸永久变形。

[0542] 在某些实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含基于环氧化物  $-CO_2$  的多元醇,并且其特征还在于在被拉伸至少 500%后它们具有小于 2%的拉伸永久变形。在某些实施方案中,在被拉伸至 500%后拉伸永久变形小于 1%或小于 0.5%。在某些实施方案中,在被拉伸至 1000%后拉伸永久变形小于 2%、小于 1%或小于 0.5%。

#### [0543] VII. 基于多元醇共混物的粘合剂

[0544] 粘合剂性质的上述改进在某些应用中是高度需要的。但是,仅基于环氧化物  $-CO_2$  衍生的多元醇的粘合剂的特性不适用于各种应用。例如,虽然基于 PPC 的粘合剂的强度极高,但是粘合剂不具有特别的柔性。在某些粘合剂的应用中,诸如其中粘合的部分必须具有柔性或彼此相对移动的那些应用中,这不是所希望的。幸运的是,发明人还发现了可以基于环氧化物  $-CO_2$  多元醇与常规的聚氨酯多元醇(诸如聚酯多元醇和聚醚多元醇)的混合物而配制的新型粘合剂。使用共混物可以配制跨越从非常高的拉伸强度但刚性的粘合剂至非常软且柔韧的粘合剂的连续范围的粘合剂。出乎意料地是,甚至当配制成高度柔性的粘合剂时,环氧化物  $-CO_2$  多元醇的掺入赋予显著的韧性。

[0545] 在某些实施方案中,本发明涵盖从上述  $-CO_2$  环氧化物衍生的聚碳酸酯多元醇与聚醚或聚酯多元醇的组合配制的粘合剂。在某些实施方案中,聚醚或聚酯多元醇包含存在于粘合剂制剂中的约 5%至约 50%的多元醇。在此范围内聚醚或聚酯多元醇的掺入提供比单独基于环氧化物  $-CO_2$  多元醇的那些粘合剂更柔软的粘合剂。

[0546] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含上面和在本文的类别、亚类和实施例描述

的一种或多种聚酯多元醇和一种或多种脂族聚碳酸酯多元醇的混合物的粘合剂。在某些实施方案中,此类粘合剂的多元醇组分包含 5%至约 10%、10%至约 25%或 20%至约 50%的聚酯多元醇且其余部分包含任何式 P2a 至 P2r-a(或它们中的两者或更多者的混合物)的脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中,存在的聚酯多元醇包含基于二醇和二酸的材料(例如基于己二酸(AA);癸二酸(SBA);琥珀酸酸(SA);十二烷二酸(DDA);间苯二酸(iPA);壬二酸(Az);乙二醇(EG);丙二醇(PG);1,3 丙二醇;1,4-丁二醇(BDO);1,6-己二醇(HID);二乙二醇(DEG);新戊二醇(NPG);3-甲基-1,5-戊二醇(MPD)的聚合物。这些的实施例包括但不限于:

- [0547] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-EG 聚酯;
- [0548] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-EG/BDO 聚酯;
- [0549] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-PG 聚酯;
- [0550] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-BDO 聚酯;
- [0551] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-BDO/HID 聚酯;
- [0552] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-DEG 聚酯;
- [0553] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-NPG 聚酯;
- [0554] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-NPG/HID 聚酯;
- [0555] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-HID 聚酯;
- [0556] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 AA-MPD 聚酯;
- [0557] 分子量为 2,000、3,000、4,000 或 5,000g/mol 的 SEA-HID 聚酯;
- [0558] 分子量为 2,000、3,000、4,000 或 5,000g/mol 的 DDA-HID 聚酯;
- [0559] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 Az-EG 聚酯;
- [0560] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 Az/iPA-EG/NPG 聚酯;
- [0561] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 SA-EG 聚酯;
- [0562] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 SA-DEG 聚酯;
- [0563] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 SA-NPG 聚酯;
- [0564] 分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的 SA-PG 聚酯;

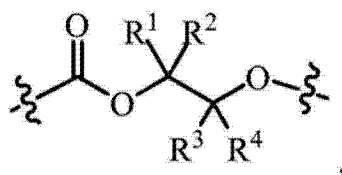
[0565] 在某些实施方案中,通过己内酯或丙内酯的开环聚合形成聚酯多元醇。例如,分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的聚己内酯;或分子量为 500、1,000、2,000 或 3,000g/mol 的聚丙内酯。

[0566] 在某些实施方案中,本发明涵盖由聚异氰酸酯与多元醇组合物反应衍生的聚氨酯粘合剂,其中所述多元醇组合物的特征在于它含有 50 重量%至 95 重量%的选自聚(碳酸亚丙酯);聚(碳酸亚乙酯);和聚(亚乙基共碳酸亚丙酯)的脂族聚碳酸酯多元醇和 5 重量%至 50 重量%的聚酯多元醇。在某些实施方案中,聚氨酯粘合剂的特征还在于脂族聚碳酸酯多元醇具有的 Mn 为约 500g/mol 至 10,000g/mol;或约 500 至 5,000g/mol;或约 500 至 3,000g/mol,或约 500 至 1,500g/mol,或约 1,000 至 2,500g/mol,或约 3,000 至 7,000g/mol。在某些实施方案中,聚氨酯粘合剂的特征还在于脂族聚碳酸酯多元醇具有的官能数为 2;或脂族聚碳酸酯多元醇具有的官能数大于 2。在某些实施方案中,聚氨酯粘合剂的特征还在于聚酯包含来源于一种或多种:己二酸(AA);癸二酸(SBA);琥珀酸酸(SA);十二烷二酸(DDA);间苯二酸(iPA);壬二酸(Az);乙二醇(EG);丙二醇(PG);1,3 丙二醇;1,4-丁二

醇 (BDO) ;1,6- 己二醇 (HID) ;二乙二醇 (DEG) ;新戊二醇 (NPG) ;和 3- 甲基 -1,5- 戊二醇 (MPD)。在某些实施方案中,此类粘合剂制剂的特征还在于它们具有的屈服应变 (即如使用 ASTM D1002 所测量) 大于 5%。在某些实施方案中,粘合剂制剂的特征还在于它们具有的屈服应变大于 10%。在某些实施方案中,此类粘合剂制剂的特征还在于它们具有的断裂伸长率 (即如使用 ASTM D412 所测量) 大于 100%。在某些实施方案中,粘合剂制剂的特征还在于它们具有的断裂伸长率大于 200%、大于 300%或大于 500%。

[0567] 另一方面,本发明提供包含上文所述的脂族聚碳酸酯多元醇与其它常用的多元醇的混合物的粘合剂组成和制剂。在某些实施方案中,本发明包含用于聚氨酯粘合剂的强度增强添加剂,其中所述添加剂包含从 CO<sub>2</sub> 和一种或多种环氧化物共聚衍生的聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中,添加剂具有如下结构的主要重复单元:

[0568]



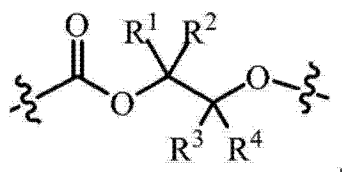
[0569] 其中,每个 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0570] 在某些实施方案中,添加剂包含约 1%至约 40%的存在于粘合剂制剂中的多元醇。在某些实施方案中,添加剂包含 2%至 5%的存在于粘合剂制剂中的多元醇以及从二氧化碳和一种或多种环氧化物共聚衍生的脂族聚碳酸酯多元醇。在某些实施方案中,添加剂的用量为存在的多元醇的 1%至 5%、5%至 10%、10%至 20%、20%至 30%或 30%至 40%。

[0571] 关于这一点,本发明还提供通过用环氧化物 -CO<sub>2</sub> 衍生的多元醇取代基础制剂中的一部分多元醇来改进聚氨酯粘合剂强度的方法。

[0572] 在某些实施方案中,该方法包括改变基础聚氨酯粘合剂制剂,其中所述基础制剂包括聚酯多元醇。通过用从二氧化碳和一种或多种环氧化物共聚衍生并具有如下结构的主要重复单元的脂族聚碳酸酯多元醇取代聚酯多元醇的一部分来进行改性:

[0573]

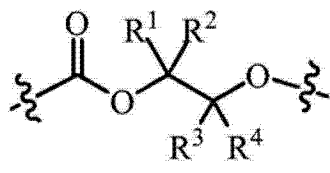


[0574] 其中,每个 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0575] 在某些实施方案中,取代的聚酯多元醇部分为约 2%至约 50%。在某些实施方案中,该方法包括用从二氧化碳和一种或多种环氧化物共聚衍生的脂族聚碳酸酯多元醇取代 2%至 5%的粘合剂制剂中的聚酯多元醇。在某些实施方案中,制剂中 5%至 10%、10%至 20%、20%至 30%或 30%至 50%的聚酯多元醇被取代。

[0576] 在某些实施方案中,该方法包括改变基础聚氨酯粘合剂制剂,其中所述基础制剂包括聚醚多元醇。通过用从二氧化碳和一种或多种环氧化物共聚衍生并具有如下结构的主要重复单元的脂族聚碳酸酯多元醇取代聚醚多元醇的一部分来进行改性:

[0577]



[0578] 其中,每个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  如以上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0579] 在某些实施方案中,取代的聚醚多元醇部分为约 2% 至约 50%。在某些实施方案中,该方法包括用从二氧化碳和一种或多种环氧化物共聚衍生的脂族聚碳酸酯多元醇取代 2% 至 5% 的粘合剂制剂中的聚醚多元醇。在某些实施方案中,制剂中 5% 至 10%、10% 至 20%、20% 至 30% 或 30% 至 50% 的聚醚多元醇被取代。

[0580] 在上述方法的某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇具有与聚酯或聚醚多元醇基本相同的 OH# (其中它被取代)。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇具有与聚酯或聚醚多元醇基本相同的官能数 (其中它被取代)。在某些实施方案中,脂族聚碳酸酯多元醇具有与聚酯或聚醚多元醇基本不同的 OH# (其中它被取代) (例如,不同超过 5%、不同超过 10% 或不同超过 25%), 并且该方法包括另外的步骤: 调节包括在粘合剂制剂中的异氰酸酯的量以适应所得的与基础制剂有关的共混多元醇 OH# 的不同。

[0581] 实施例

[0582] 实施例 X 至 Y 的一般制剂和试验方法:

[0583] 原料

[0584] 实施例 1 至 5 所述的制剂使用以下原料:

[0585] ● 聚碳酸亚丙酯 (PPC) 二醇, 分子量范围为 ~ 800 至 ~ 3000 克 /mol

[0586] ○ 所有多元醇的多分散指数为 < 1.2

[0587] ○ 用二醇链转移剂 (即它们为式 P2) 起始所有多元醇

[0588] ○ 所有二醇为没有不饱和的 2.0 官能或其它官能度

[0589] ○ 羟基为 ~ 85% 仲羟基和 15% 伯羟基的混合物

[0590] ● 分子量为 2000 克 /mol (EBD) 的线形脂族乙烯 / 丁烯聚酯二醇

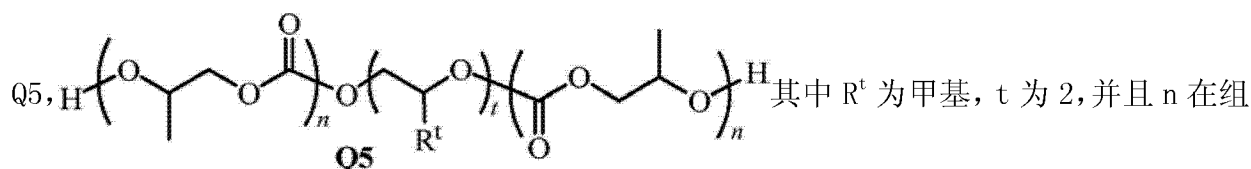
[0591] ● 官能度为 2.2 (MM103) 的改性的二苯基甲烷 -4,4'-二异氰酸酯 (MDI)

[0592] ● 基于酯的异氰酸酯封端的两个官能预聚物

[0593] ● 常规的锡型聚氨酯催化剂

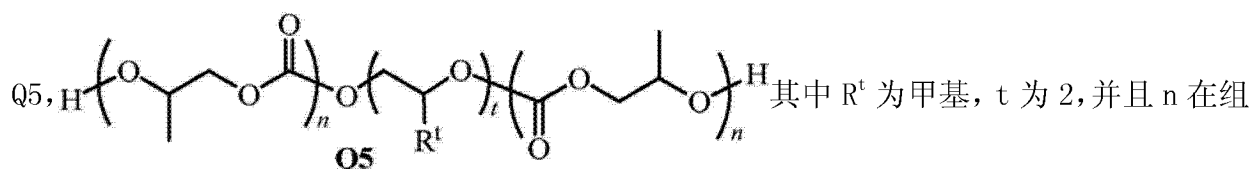
[0594] ● 粘合促进剂和其它添加剂

[0595] ● 78-083 为用双丙二醇起始的聚 (碳酸亚丙酯) 多元醇且具有  $M_n$  为 1,940g/mol、PDI 为 1.06, 含有大于 99% -OH 端基和 > 99% 碳酸酯键 (不包括起始物)。此材料符合式



合物中平均为约 8.8。

[0596] ● 58-064 为用双丙二醇起始的聚 (碳酸亚丙酯) 多元醇且具有  $M_n$  为 3,180g/mol、PDI 为 1.04, 含有大于 99% -OH 端基和 > 99% 碳酸酯键 (不包括起始物)。此材料符合式



合物中平均为约 15。

[0597] ●

[0598] 程序

[0599] 以下一般用于实施例 1 至 5：

[0600] ●使多元醇在 2mm 真空下加热并脱气以除去残余的挥发性组分。

[0601] ●在一些情况下,生成预聚物。当实验要求预聚物时,通过使指定的多元醇与 MM103 反应来制备。使这些预聚物成分彻底混合,然后脱气,再在 2mm 真空下,直到鼓泡最小,然后在指定的温度和时间下用干燥氮气覆盖来完成该反应。

[0602] ●对于预聚物,使用标准二丁基胺滴定方法测定剩余未反应的异氰酸酯基团。

[0603] ●当需要时,然后从最终 NCO 测量中“反算”多元醇的有效羟基数以得到用于进一步实验的实践基础。

[0604] ●对于一些制剂,最终聚合物通过“一次注料 (one shot)”方法制备,而不经预聚物步骤。

[0605] ●一旦鉴定为未反应的异氰酸酯,以各种化学计量比使用各种共反应剂,然后预聚物反应成给定的实验制剂。通常,在所有成分充分混合进实验室混合器后也发生最终脱气。在某些情况下在固化后,或在某些情况下在大量固化发生前,然后将混合物应用至所指定的粘合基材,从而产生热熔系统或 2K 反应系统。

[0606] ●同样,对于显示希望成为热熔或反应系统的制剂,制备片状样品用于测试 ASTM D412 特性,包括极限拉伸强度、极限伸长率和在 100%、300% 和 500% 伸长率的应力测量。

[0607] ●按照 ASTM D624 Die C 和 ASTM D1938 进行撕裂强度测量。

[0608] 实施例 1：

[0609] 由 PPC 74-083 制备具有 MM103 的预聚物至测量 NCO% 为 7.79。用封闭的二胺 (来自 Chemtura 的 Duracast 3C-LF) 和 MDI 制备最终系统。将系统加热至 300F 保持 30 分钟,然后将温度降低至 275F 保持 16 小时。

[0610] 结果:在 275° F 的硬度为 75A- 在此温度下比任何其它系统 (其中 PPC 二醇是唯一的大分子成分) 硬很多。所述样品在室温下硬化到 76D 并且是易碎的。然而,对于快速固化使用这种技术的 1K 系统是有前途的,反应性热熔粘合剂不依赖于湿气并且能够在非常高的温度下用于聚氨酯材料。

[0611] 实施例 2：

[0612] 基于聚酯的预聚物 (来自 Bayer 的 MS242 预聚物) 与基于 PPC 多元醇的预聚物 (类似于实施例 1 所述的预聚物,但基于 PPC 58-064 且具有的 NCO% 为 8.1%) 组合并在常规的叔胺催化剂系统 (来自 Dabco 的 33LV) 和 BDO (1,4- 丁二醇) 下固化。配制物为 30 重量% PPC 多元醇。凝胶时间为 ~ 2 分钟。多个测试板被创建 (脱模时间为 ~ 1 小时) 并测试。

[0613] ● ASTM D412 试验结果 (参见图 9)

[0614] ○ 拉伸 :7,160psi/7,460psi/6,200psi

[0615] ○ 伸长率 500% /520%

[0616] ○ 系数 :100% 1,215/1215psi ;300% 2,670/2,760psi ;500% 7,160/6,840psi

[0617] ○ 拉伸永久变形 :500%后 + 伸长率 25%

[0618] ○ 硬度计 :在室温下 85A

[0619] 实施例 3 :

[0620] 在实施例 2 中描述的 PPC 预聚物 (NCO% 为 8.1) 与 EBD 反应,并且在该反应完成后,将其进一步与封闭的二胺反应。在此制剂中,PPC 包含 28% 的总聚合物重量。在 300F 将混合物放入模具和烘箱中。1/2 小时后材料被固化成凝胶。在 280F 将材料再固化 4 小时后,在 275F 硬度为 80A。

[0621] 结果 :在室温硬度增加到 88A 并且具有韧性和弹性。在 275F 将另外的材料固化过夜。在 275F 下 22 小时后测量材料为 81A,并且在室温下其硬度增加至 85A。仅在其冷却至室温后 2 小时,将单个拉伸样品从片材上切割下来并且测量 3860psi,并且 100% 模具仅 720psi,说明热塑性。

[0622] 实施例 4 :

[0623] 将称为 HM4、HM5、HM6 和 HM7 的四个独立的热熔制剂配制成具有几乎相等部分的 PPC 多元醇和 EBD 的相同成分。前三个制剂为反应性热熔物并且 HM7 为真正热熔物。异理论在四种制剂之间发生变化。

[0624] 结果 :所有这些制剂在基材上具有显著粘合,然而它们在室温下非常软。HM7 可被用作永久的粘性粘合剂。随着硬度的适度增加,它可用作鞋底粘合剂。

[0625] 实施例 5 :

[0626] 随着与 EBD 有关的 PPC 的量的增加 (大约 2 : 1),可生成与实施例 4 类似的制剂。此系统作为真正热熔物和反应系统均被测试。

[0627] 热熔结果 :极好地粘合到木头上 ;很好地粘合到铝上,优于标准商业热熔体。硬度计硬度为 75A,快速下降到 50A,通常为软的粘合剂材料。

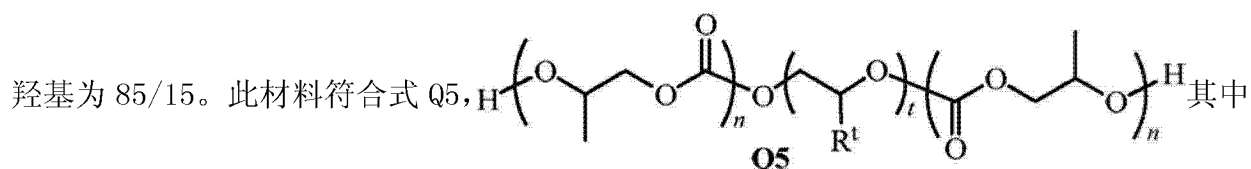
[0628] 反应系统结果 :与铝、钢、PVC、尼龙、丙烯酸、聚碳酸酯、乙缩醛和 ABS 的粘合都是极好的。测量物理特性。拉伸图示出超过 900% 的非常高的伸长率和聚合物的连续逐渐屈服 ;D624、Die C 撕裂也示出一些屈服但没有通常期望的突然破坏。另外, D1938 分离撕裂示出指示韧性的撕裂抗性的显著逐渐增加。(参见图 10、11 和 12)。对于作为极软的胶的各种基材,粘合剂显示其作为反应系统的良好特性。ASTM D1002 试验导致铝带上的 LSS 结果为 300psi。在试验中,既没有粘结或也没有粘合破坏。相反,条带热塑性地滑开至试验的扩展极限,在此处测量应力。

[0629] 实施例 6 :

[0630] 基于实施例 1 至 5 描述的研究,配制瞄准鞋类和纺织品应用的双组分粘合剂系统。将含有 PPC 多元醇的氨基甲酸乙酯粘合剂系统的性能与不含 PPC 多元醇的等效系统进行比较。

[0631] 原料

[0632] ● 1000Mw 聚碳酸亚丙酯 (PPC) 二醇,官能度为 2.0,PDI 为 < 1.2,并且仲羟基 / 伯



$R^t$  为甲基,  $t$  为 1, 并且  $n$  在组合物中平均为大约 4.5。

[0633] ● Panelam Piethane 50-2000EBA, 线形脂族聚酯二醇为 2000Mw

[0634] ● 官能度为 2.2 (MM103) 的改性的二苯基甲烷 -4,4'-二异氰酸酯 (MDI)

[0635] ● 丁二醇扩链剂

[0636] 程序

[0637] 生产 7-8% NCO 预聚物, 其为大约相等比例的 PPC 多元醇和 EBA 聚酯多元醇的组合。然后在应用后使制剂的多元醇侧完全与预聚物反应以得到成品粘合剂。通过加热可以加速固化时间, 并且对于大多数粘合剂粘合强度随时间继续增加。制剂 100% 不含 VOC。

[0638] 生成将 1000Mw EBA 聚酯多元醇取代为 Nevemer 1000mw PPC 多元醇的等效基线粘合剂。制剂的其它组分保持不变。

[0639] 所配制的粘合剂系统在复合橡胶和 EVA 基材上进行试验, 因为这些通常用于纺织品、鞋类、体育用品和其它类似的应用。

[0640] 结果

[0641] 所得结果如下 (参见图 13 和 14) :

[0642] ● 剥离试验结果 (复合橡胶基材)

[0643] ○ 含有大约 36% 1000Mw PPC 多元醇 : 3.2kg/cm 粘合破坏的配制系统

[0644] ○ 将 1000Mw 聚酯多元醇取代为 PPC 多元醇 : 1.45kg/cm 粘合破坏的等效系统

[0645] ● 剥离试验结果 (EVA 基材)

[0646] ○ 含有大约 36% 1000Mw PPC 多元醇 : > 5-6kg/cm 基材撕裂的配制系统

[0647] 将 PPC 多元醇加至标准的基于聚酯的双组分反应性粘合剂为加至橡胶基材的粘合强度的两倍多。相同的基于 PPC 的系统表现出与 EVA 基材的极好粘合, 其强度足以导致基材破坏。更广泛而言, 聚 (碳酸亚丙酯) 主链似乎同时赋予与通用应用机会结合的改进的粘合性和高强度特性。PPC 多元醇与现有的聚酯多元醇完全相容并与常见的氨基甲酸乙酯催化剂和其它添加剂反应良好。

[0648] 实施例 7 :

[0649] 在实施例 7 中, 配制一系列反应性单组分粘合剂并完成对其性能的定性评估。在此实施例中, 使用具有测量 OH# 为 181 的 PPC 二醇。

[0650] 程序 :

[0651] 以多元醇比异氰酸酯比增链剂为 1/2/1 的当量比来配制 PPC 多元醇以生产 ~ 7.5% NCO 的预聚物。首先, 将所需量的 2,4/4,4-MDI 称重放入 3 颈烧瓶中并加热至 80°C。将脂族聚碳酸酯多元醇加热至 50°C 并在搅拌下在使反应温度保持在大约 80°C 的速率下加至异氰酸酯中。加入所有的多元醇后, 继续加热并搅拌另外 3 小时。将预聚物转移至瓶中并在干燥的  $N_2$  下密封。该预聚物组合物如下所示。

[0652] Novomer 多元醇 2,4-MDI

[0653] 1/2/1 308 250

[0654] 测量 NCO 含量百分比并与理论计算值比较并示出具有良好的一致性。

[0655] 然后将预聚物经过搭接剪切试验（粘合性粘合的金属样品的搭接剪切强度 ASTM D1002）。一英寸宽的冷轧钢板在 1/2" 标记处标记。准备好 10g 预聚物并加入 0.1g 玻璃隔离珠并混入。然后将混合物铺在一个金属条的 1/2"×1" 区域内，并且第二条带与第一条带重叠 1/2" 并且两个条带夹紧在一起，并且使其在室温下固化 72 小时。对于每个预聚物制备三个样品。固化 72 小时后，使试验样品夹在 Instron 并分离。

[0656] 实施例 8：

[0657] 在实施例 8 中，配制一系列反应性双组分粘合剂并完成对其性能的定性评估。在此实施例中，以多元醇比异氰酸酯比扩链剂为 1/2/1 和 1/3.5/1 的当量比，将具有测量的 OH# 为 181 的 620Mw PPC 二醇配制成两种不同制剂，以分别生产 ~7% 和 ~14% NCO 的预聚物。首先，将所需量的 2,4/4,4-MDI 称重放入 3 颈烧瓶中并加热至 80℃。如果粘度太高而不易倾倒，则将脂族聚碳酸酯多元醇加热到 50℃ 或略高。将多元醇在搅拌下在使反应温度保持在大约 80℃ 的速率下加至异氰酸酯中。加入所有的多元醇后，继续加热并搅拌另外 3 小时。将预聚物转移至瓶中并在干燥的 N<sub>2</sub> 下密封。该预聚物组合物如下所示。

[0658] Novomer 多元醇 2,4-MDI

[0659] 1/2/1 308 250

[0660] 1/3.5/1 308 437.5

[0661] 测量 NCO 含量百分比并与理论计算值比较并示出具有良好的一致性。

[0662]

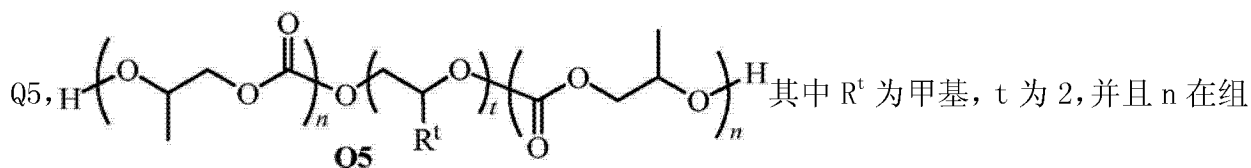
| 预聚物 1 当量多元醇/3.5 当量 MDI 的 %NCO |         |         |       |       |
|-------------------------------|---------|---------|-------|-------|
|                               | 理论 %NCO | 测量 %NCO |       |       |
|                               |         | 1       | 2     | 平均    |
| 多元醇                           |         |         |       |       |
| 聚 G 20-181                    | 14.05   | 12.63   | 12.56 | 12.60 |
| PTMEG 650                     | 13.74   | 13.48   | 13.42 | 13.45 |
| CAPA 2067A                    | 13.81   | 13.84   | 13.78 | 13.81 |
| Novomer                       | 14.09   | 13.70   | 13.64 | 13.67 |

[0663] 然后将预聚物经过搭接剪切试验（粘合性粘合的金属样品的搭接剪切强度 ASTM D1002）。一英寸宽的冷轧钢板在 1/2" 标记处标记。使 10g 预聚物和等量的丁二醇混合在一起，然后加入 0.1g 玻璃隔离珠并混合，最后加入 1 滴锡催化剂 (T-9) 并混合。然后将混合物铺在一个金属条的 1/2"×1" 区域内，并且第二条带与第一条带重叠 1/2"，然后两个条带夹紧在一起，并且使其在室温下固化 72 小时。对于每个预聚物制备三个样品。固化 72 小时后，使试验样品夹在 Instron 并分离。

[0664] 实施例 9：

[0665] 在此实施例中,目标是确定聚氨酯粘合剂中基于 CO<sub>2</sub> 的聚(碳酸亚丙酯)二醇 (PPC 二醇) Novomer 58-076 的性能。

[0666] NOV-58-076 为用双丙二醇起始的聚(碳酸亚丙酯)多元醇且具有 Mn 为 816g/mol、PDI 为 1.15,含有大于 99% -OH 端基和 > 99% 碳酸酯键(不包括起始物)。此材料符合式



合物中平均为大约 3.3。

[0667] 以 MDI/多元醇/扩链剂为 2.02/1/1 的当量比,用 Novomer 58-076 多元醇和 4,4'-MDI 异氰酸酯配制双组分粘合剂(1,4-BD 作为扩链剂)。作为参考,使用 Eternacol1 UH-50 聚碳酸酯多元醇、1,4-BD 扩链剂和 4,4'-MDI 异氰酸酯并使用 Fomrez 44-160 聚酯多元醇、1,4-BD 扩链剂和 4,4'-MDI 异氰酸酯来配制双组分聚氨酯粘合剂。以相同的硬片段浓度配制所有聚氨酯系统。

[0668] 将多元醇和扩链剂(预先脱气)预热至 70℃,称重加入 Speed Mixer 杯中,加入苯甲酰氯并通过 Speed Mixer (FlackTek Inc.) 使所有组分在 2200rpm 混合 60 秒(组分 B)。将混合物在 70℃再处理 15 分钟。

[0669] 将所需量的熔融 MDI 置于注射器中并在 70℃处理(组分 A)。

[0670] 在 120℃处理金属板。将组分 A 加至组分 B 中并且通过 Speed Mixer 使所有组分在 2200rpm 混合 20 秒。混合后立即将约 0.075g 树脂置于每个板的重叠区域的中心。凝胶时间之前,通过重叠区域使两个板结合在一起,用夹钳闭合,并使其在 120℃固化 2 小时,然后在 110℃固化 20 小时。在测定之前将样品放置在室温条件下老化 5 天。

[0671] 双组分聚氨酯粘合剂由组分 A(其为直链异氰酸酯 4,4'-MDI)和组分 B(其为多元醇、扩链剂和少量苯甲酰氯的混合物)组成。基于 Eternacol1 UH-50 的系统的凝胶时间太快而不能处理粘合剂样品的制备。加入少量苯甲酰氯以稍微增加凝胶时间。

[0672] 基于 NCO 预聚物的双组分聚氨酯系统也太快(凝胶时间 60 秒)并且同样不适用于实验室制备粘合剂样品。

[0673] 基于 Novomer 58-076 多元醇和 Eternacol1 UH-50 的两种类型的聚氨酯粘合剂呈现类似的具有低应变(约 2%应变)屈服的应力应变特性。室温下的粘合特性也接近。然而,与用 Eternacol1 UH-50 制备的粘合剂相比,在 70℃基于 Novomer58-076 的粘合剂出乎意料地表现出粘合强度的更好保留。与 Eternacol UH-50 粘合剂的 29%相比,在 70℃下 Novomer58-076 粘合剂的屈服应力保留为 61%。与室温相比,在 70℃下 Novomer 58-076 粘合剂的屈服应变稍微增加。对于基于 Eternacol UH-50 多元醇的粘合剂,屈服应变下降。

[0674] 温度对双组分聚碳酸酯 PU 粘合剂特性的影响

[0675]

| 粘合剂类型                              | UH-50<br>(50% HS) | Novomer 58-076<br>(50% HS) |
|------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| <b>室温下的特性</b>                      |                   |                            |
| 破坏时的负荷, N/mm <sup>2</sup>          | 1166 ± 156        | 1850 ± 268                 |
| 拉伸断裂能, in-lbf/in <sup>3</sup>      | 17 ± 2            | 27 ± 4                     |
| 模量, psi                            | 181099 ± 31962    | 188948 ± 19184             |
| 屈服应力, psi                          | 3566 ± 120        | 3542 ± 164                 |
| 屈服应变, psi                          | 2.10 ± 0.17       | 2.19 ± 0.16                |
| <b>50℃下的特性</b>                     |                   |                            |
| 破坏时的负荷, 50℃, N/mm <sup>2</sup>     | 429 ± 52          | 2631 ± 317                 |
| 拉伸断裂能, 50℃, in-lbf/in <sup>3</sup> | 1.676 ± 0.063     | 67 ± 17                    |

[0676]

|                                    |                |                |
|------------------------------------|----------------|----------------|
| 模量, 50℃, psi                       | 105243 ± 9918  | 109948 ± 10556 |
| 屈服应力, 50℃, psi                     | 1854 ± 210     | 2707 ± 155     |
| 屈服应变, 50℃, psi                     | 2.13 ± 0.06    | 30.5 ± 0.46    |
| <b>70℃下的特性</b>                     |                |                |
| 破坏时的负荷, 70℃, N/mm <sup>2</sup>     | 251 ± 17       | 586 ± 62       |
| 拉伸断裂能, 70℃, in-lbf/in <sup>3</sup> | 0.431 ± 0.068  | 30.3 ± 0.76    |
| 模量, 70℃, psi                       | 128160 ± 17070 | 117612 ± 22535 |
| 屈服应力, 70℃, psi                     | 1039 ± 89      | 2174 ± 109     |
| 屈服应变, 70℃, psi                     | 1.02 ± 0.15    | 2.75 ± 0.54    |

[0677] 此外, Novomer 多元醇在包括耐溶剂性、透明度和与各种基材的粘合的许多另外的性能领域表现更有利 --- 这些结果总结在图 1-7。

[0678] 通过使 Novomer PPC 与聚酯多元醇在 20-58% 的范围内共混 (使用类似于上述用于纯材料的那些制剂), 制备一系列软的和硬的粘合剂。这些制剂的特性概述示于图 8。

[0679]

表 2. 基于聚碳酸酯多元醇的双组分聚氨酯粘合剂的制剂和特性

| 粘合剂类型                     | Novomer 58-076<br>(50% HS) |                        | UH-50<br>(50% HS)   |                        |
|---------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| 配方 (pbw)                  |                            |                        |                     |                        |
| 组分 B                      |                            |                        |                     |                        |
| Novomer 58-076            | 14.025                     |                        | 13                  |                        |
| 1,4-丁二醇                   | 2.052                      |                        | 2.381               |                        |
| 苯甲酰氯                      | 3 滴                        |                        | 3 滴                 |                        |
| 组分 A                      |                            |                        |                     |                        |
| Mondur M                  | 11.949                     |                        | 11.522              |                        |
| 硬片段, %                    | 50                         |                        | 50                  |                        |
|                           |                            |                        |                     |                        |
| 粘合剂样品制备                   |                            |                        |                     |                        |
| 组分温度, °C                  | 70                         |                        | 70                  |                        |
| 凝胶时间                      | 3-4 分钟                     |                        | 100 s               |                        |
| 固化时间和温度                   | 在 120°C 保持 2<br>小时         |                        | 在 120°C 保持 2 小<br>时 |                        |
| 固化后时间和温度                  | 在 110°C 保持 20<br>小时        |                        | 在 110°C 保持 20<br>小时 |                        |
|                           |                            | 特性保留<br>(70°C/RT)<br>% |                     | 特性保留<br>(70°C/RT)<br>% |
| 室温下的粘合剂特性                 |                            |                        |                     |                        |
| 破坏时的负荷, N/mm <sup>2</sup> | 1850 ± 266                 |                        | 1166 ± 153          |                        |

[0680]

|                                     |                |     |                |     |
|-------------------------------------|----------------|-----|----------------|-----|
| 拉伸断裂能, in-lbf/in <sup>3</sup>       | 27 ± 4         |     | 17 ± 2         |     |
| 模量, psi                             | 188948 ± 19184 |     | 181099 ± 31962 |     |
| 屈服应力, psi                           | 3542 ± 164     |     | 3566 ± 120     |     |
| 屈服应变, psi                           | 2.19 ± 0.16    |     | 2.10 ± 0.17    |     |
| 70°C 下的特性                           |                |     |                |     |
| 破坏时的负荷, 70°C, N/mm <sup>2</sup>     | 586 ± 62       | 32  | 251 ± 17       | 21  |
| 拉伸断裂能, 70°C, in-lbf/in <sup>3</sup> | 3.03 ± 0.76    | 11  | 0.431 ± 0.068  | 2.5 |
| 模量, 70°C, psi                       | 117612 ± 22535 | 62  | 128160 ± 17070 | 71  |
| 屈服应力, 70°C, psi                     | 2174 ± 109     | 61  | 1039 ± 89      | 29  |
| 屈服应变, 70°C, psi                     | 2.75 ± 0.51    | 125 | 1.02 ± 0.15    | 50  |

[0681] 等效方案

[0682] 本申请引用的所有材料,包括但不限于专利和专利申请,不管此类文献和类似材料的格式,通过引用明确地整体并入本文。在合并的文献和相似材料中的一个或多个与本申请不同或矛盾的情况下,包括但不限于所定义的术语、术语用法、所描述的技术或类似物,以本申请为准。

TPU中PPC的起始评价指示极高的硬度和拉伸强度

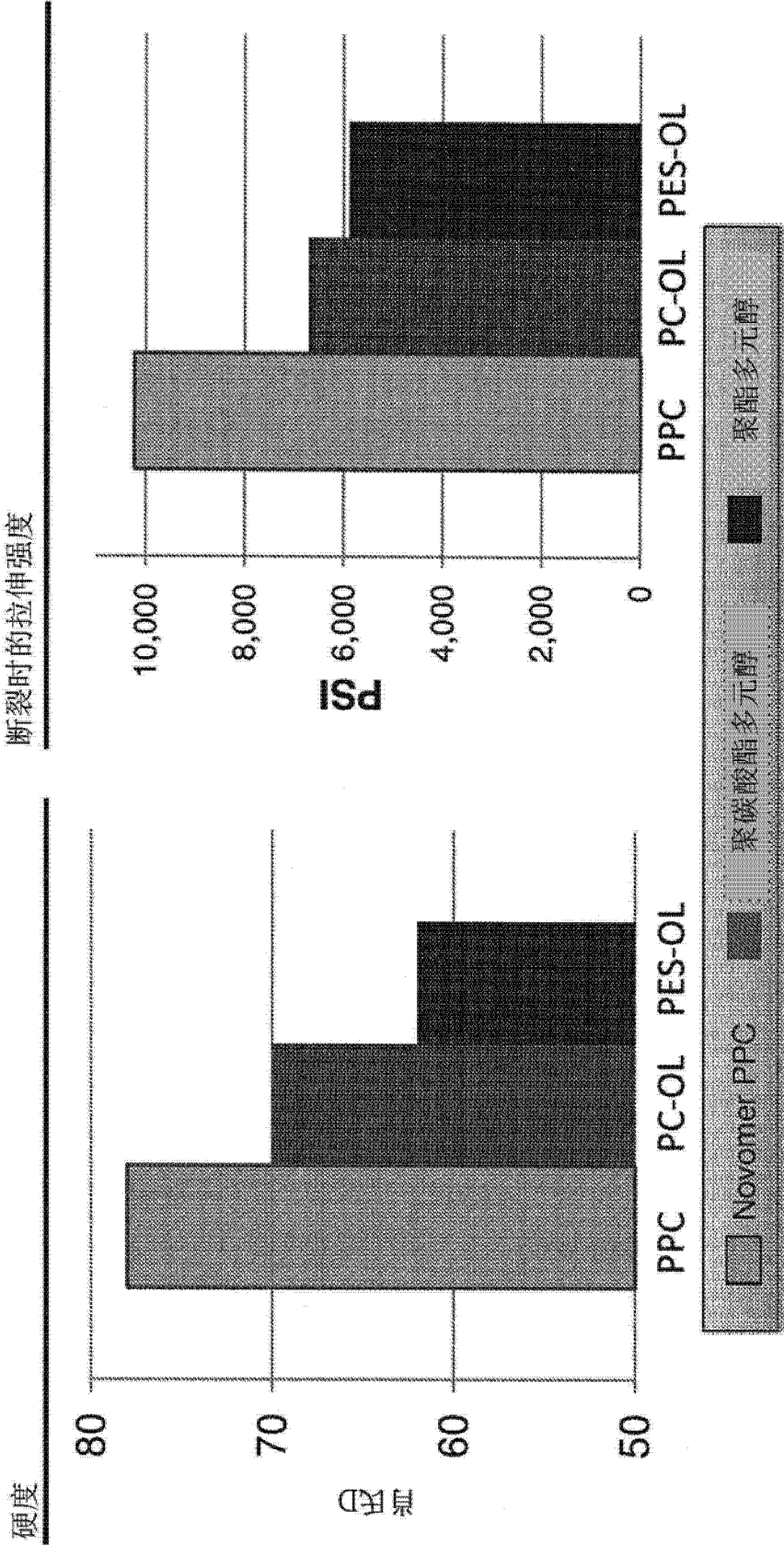


图 1

涂层、TPU和泡沫的进一步研究揭示优异的粘合特性

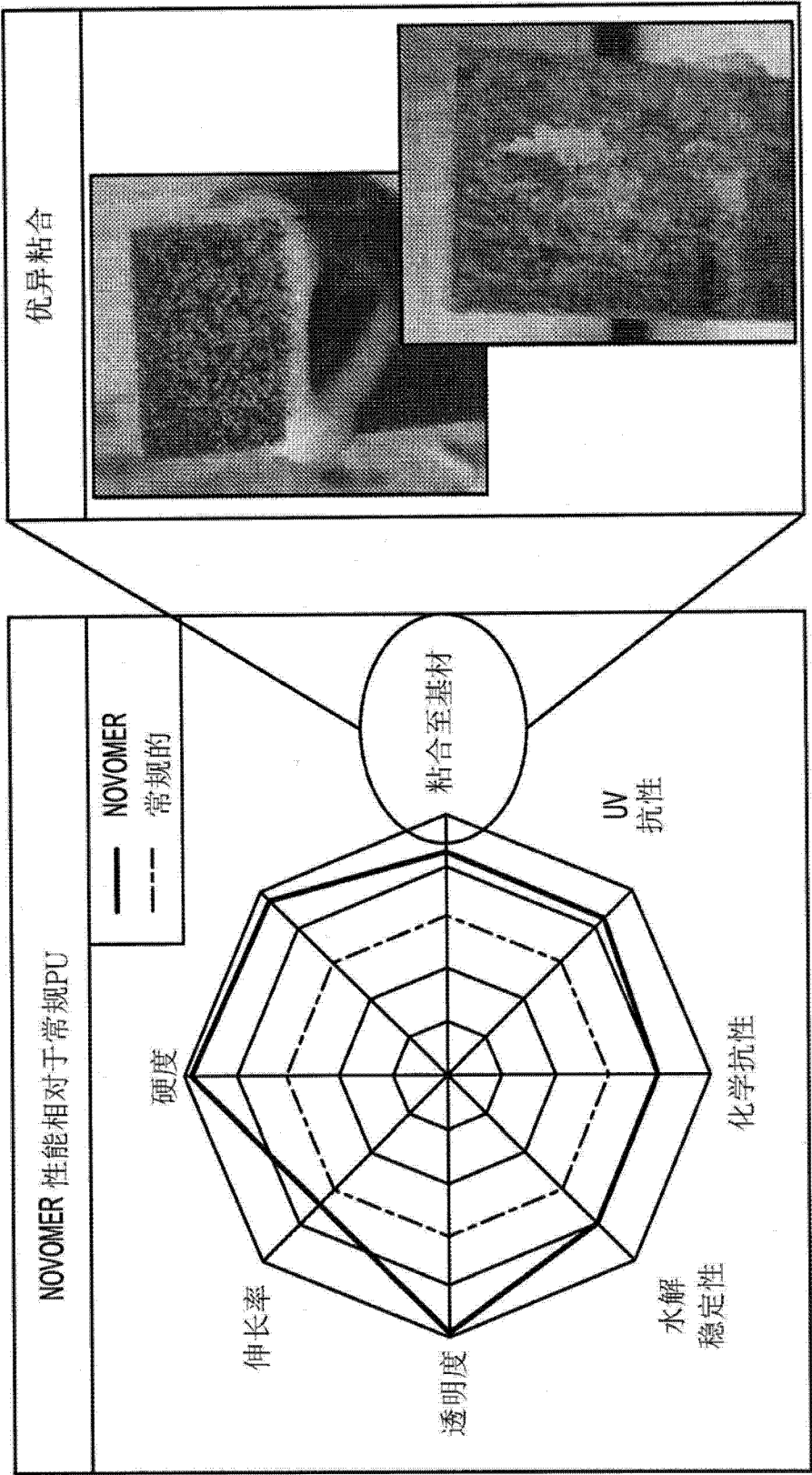
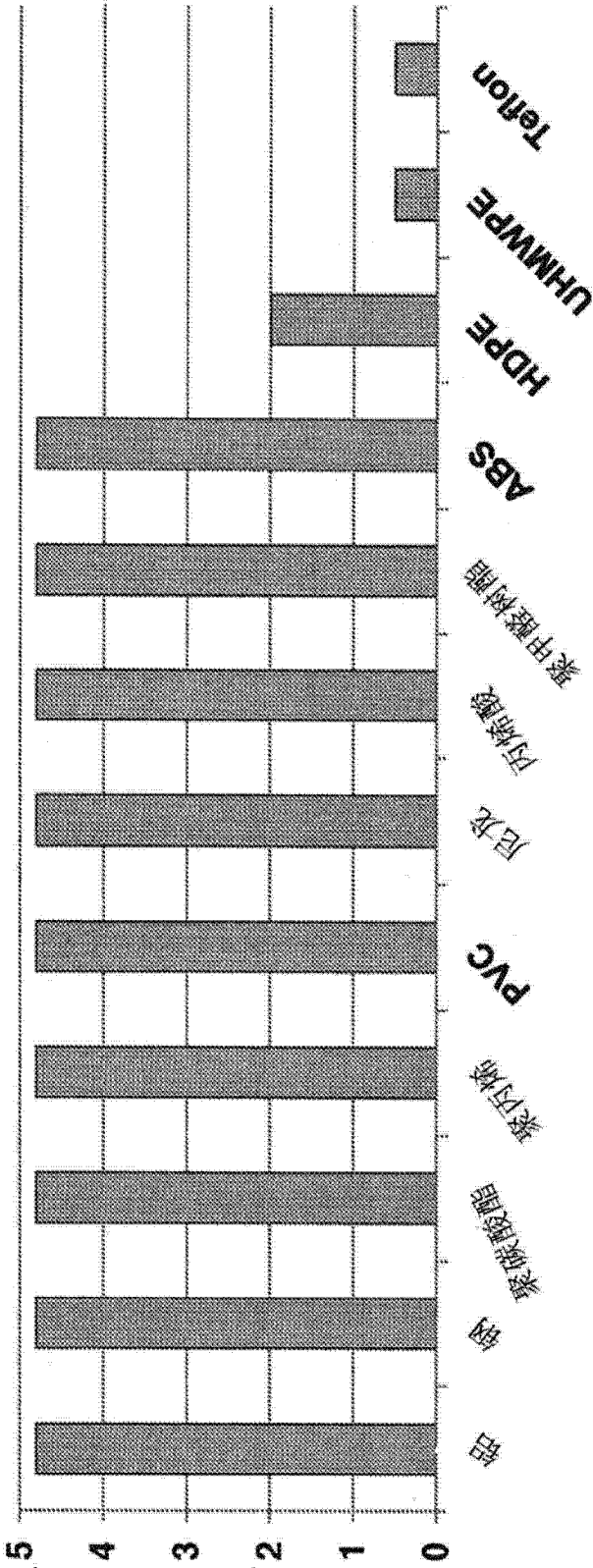


图 2

与大多数基材的粘合是优异的

各种基材上基于PPC的粘合剂制剂的定性扫描

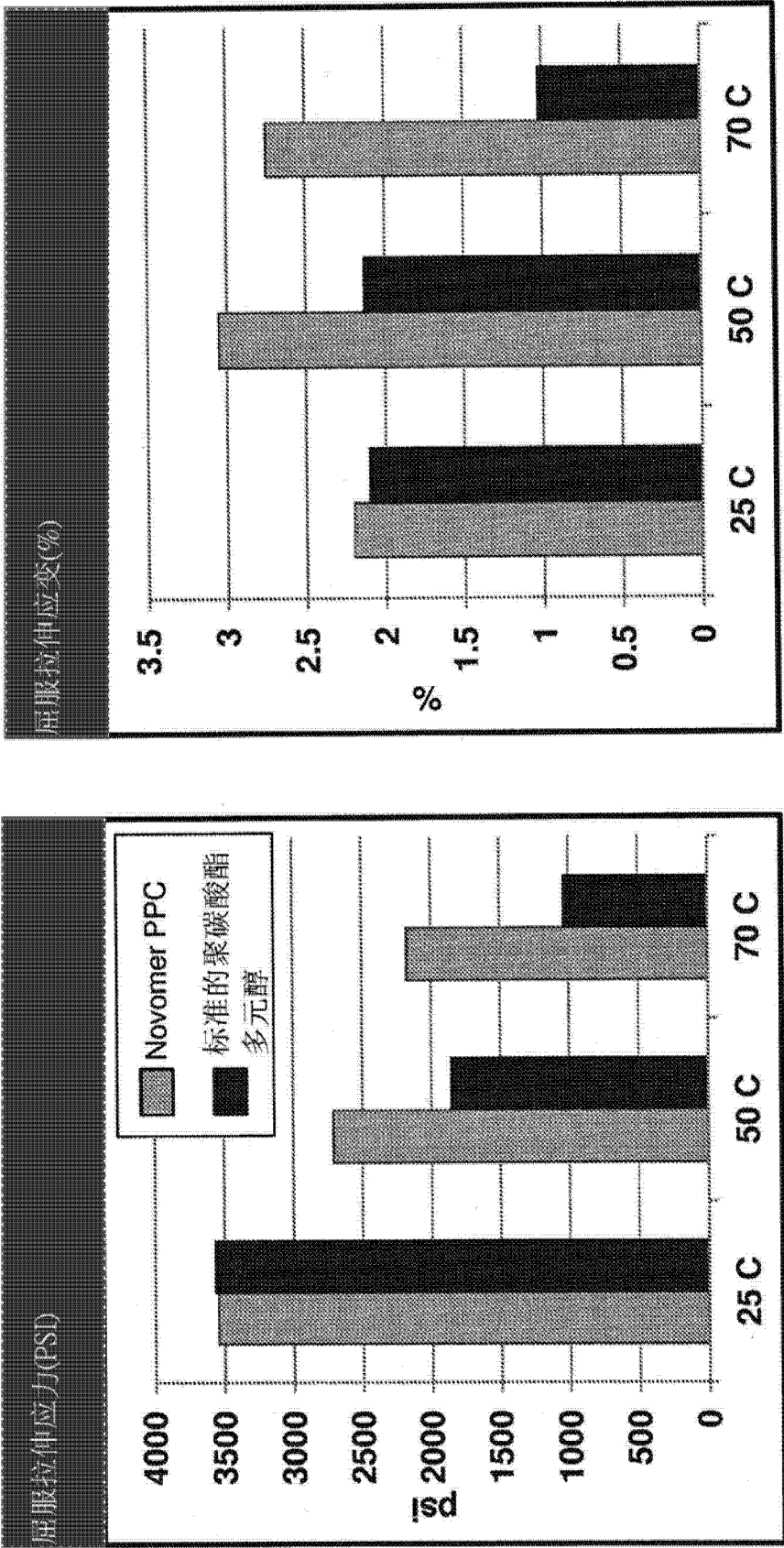


PPC主链赋予内在的良好的粘合  
破坏模型几乎是粘性的

**配制注意:** 含有2:1 PPC/聚多元和2.2 Fn改的4,4 MDI、58重量%PPC的配制的系统  
**试验注意:** 样品迅速用MEK擦拭，在室温下应用粘合剂，然后在~100C固化过夜。

图 3

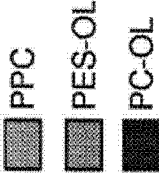
PPC递送跨越各温度的更好的强度保留相对于现有的聚碳酸酯多元醇



**配制注意:** 在50%硬片段浓度下使用BDO作为扩链剂并且苯甲酰氯作为添加剂以增加凝胶时间的基于4,4 MDI和PPC/常规的PC-OL的一次注射的线性PU粘合剂抑制剂

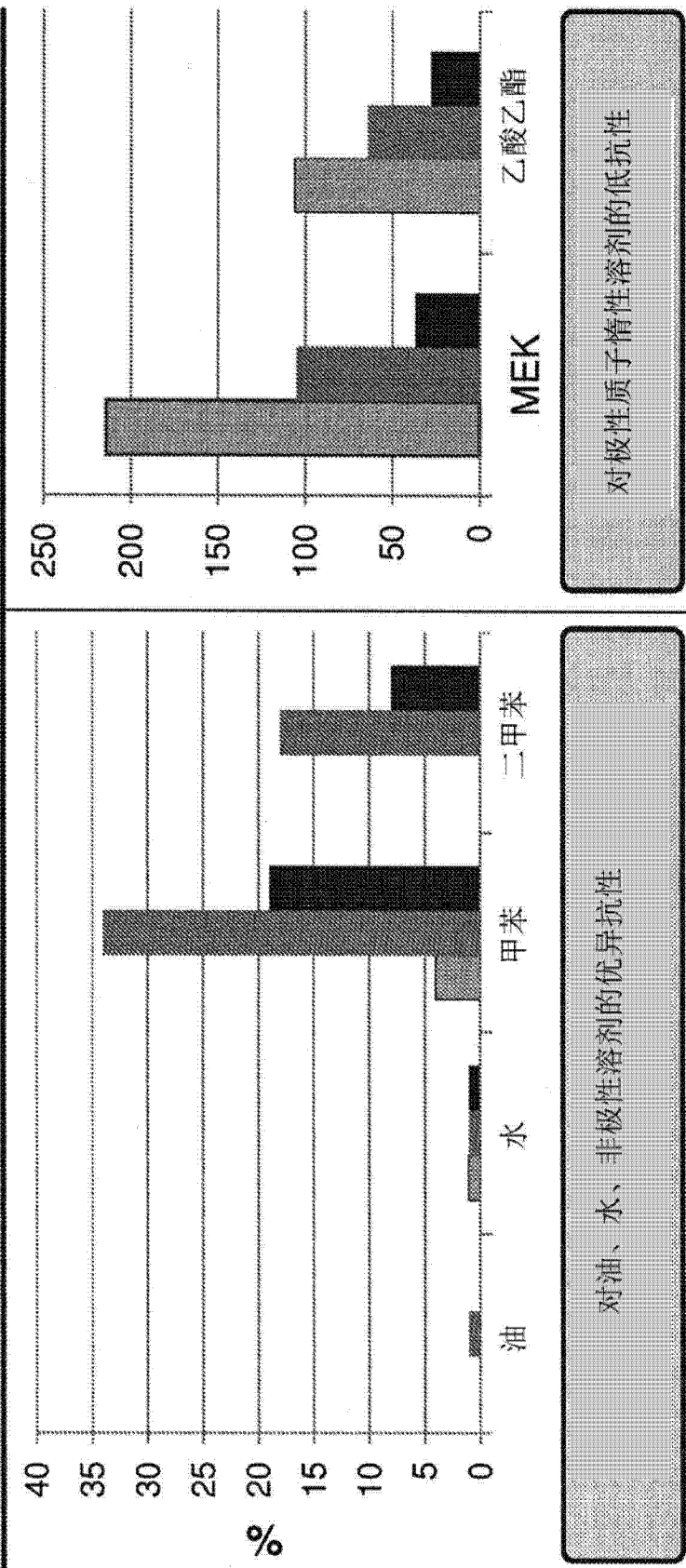
**试验注意:** 在所有情况下破模型是粘合的(不凝聚)

图 4



起始扫指示对油、水和非极性溶剂等的良好抗性...

暴露后的质量增益(越低越好)

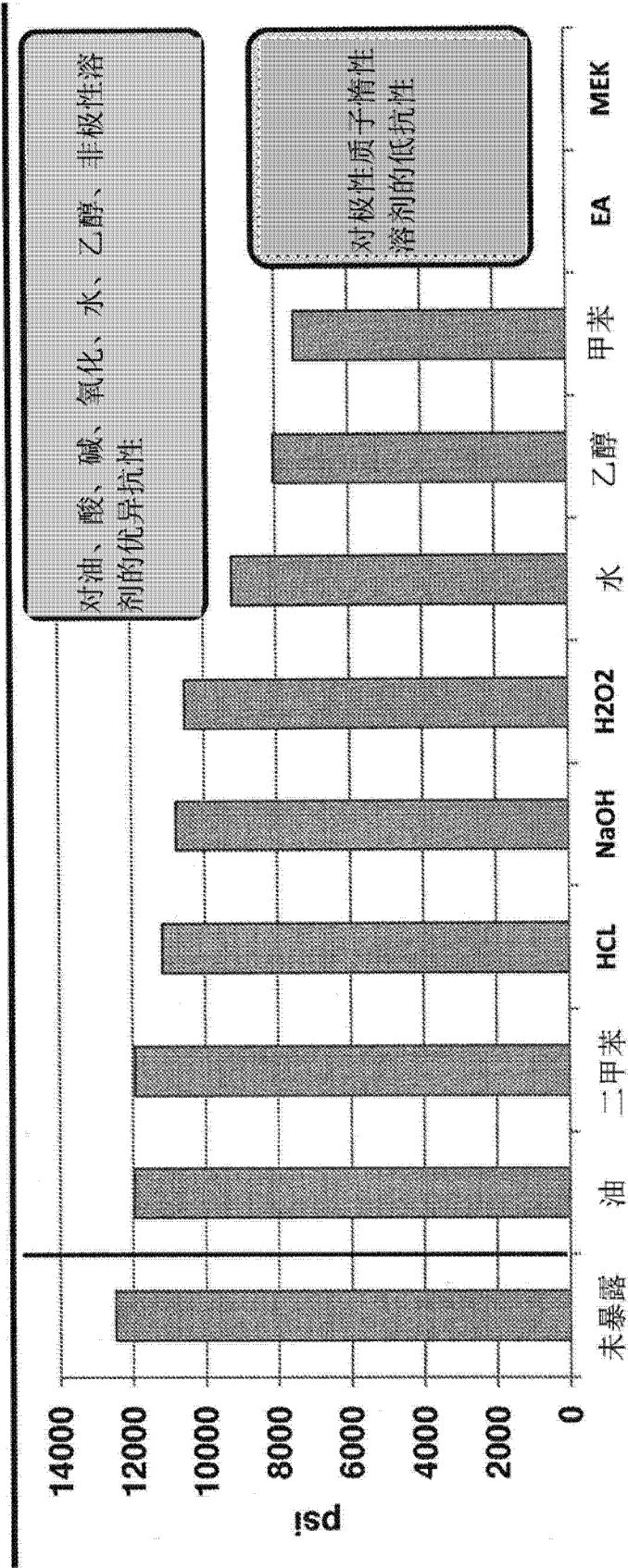


**配制注意:** 在50%硬片段浓度下通过预聚物步骤用基于4,4 MDI和PPC/聚(己二酸丁二醇酯)(PES—OL)常规聚碳酸酯多元醇(PC-OL)制备的线性PU测试板

图 5

…并且进一步试验证实暴露后物理特性的优异保留

暴露7天后基于PPC的PU测试板的拉伸强度保留



**配制注意:** 在50%硬片段浓度下用BDO作为扩链剂通过预聚物步骤用基于4,4 MDI和PPC制备的线性PU测试板  
**试验注意:** 除了规则变化周的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>外, 所有样品在室温下浸没7天

图 6

PPC多元醇生成透明的氨基甲酸酯系统

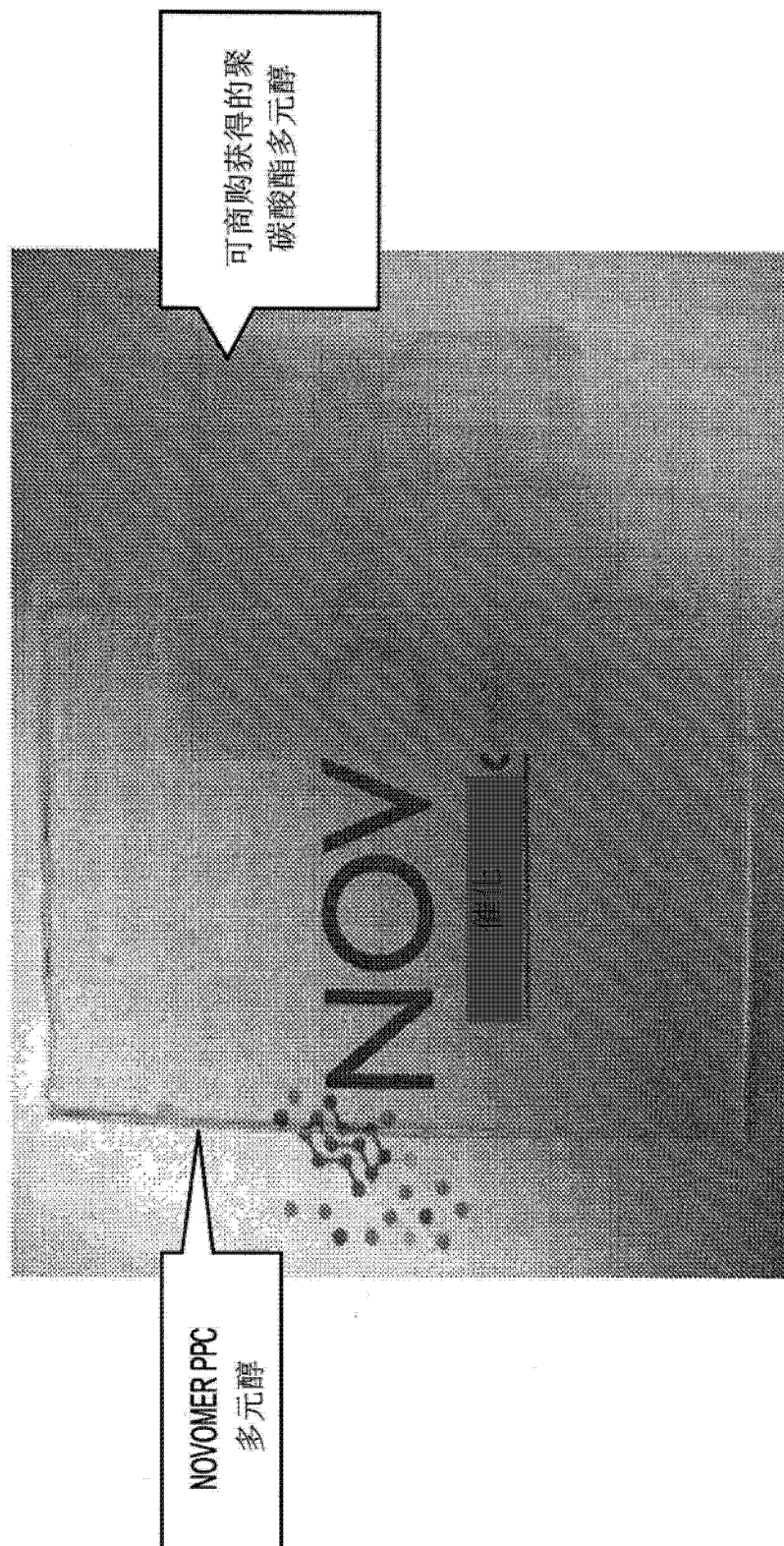
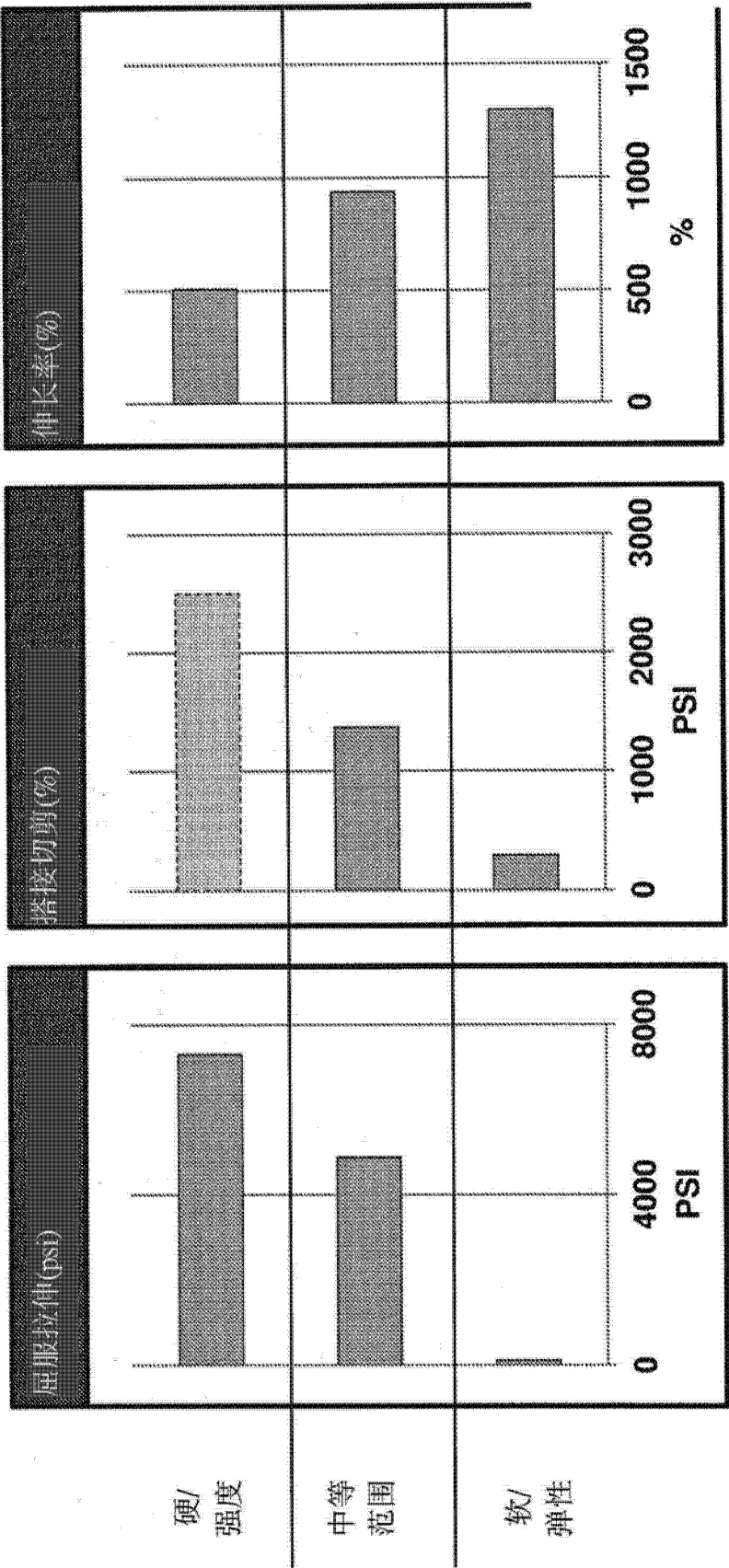


图 7

基于PPC多元醇可以配制宽范围的软的和硬的粘合剂



配制注意: 用聚酯多元和4,4 MDI作为其它组分PPC浓度变化从20重量%至58重量%

图 8

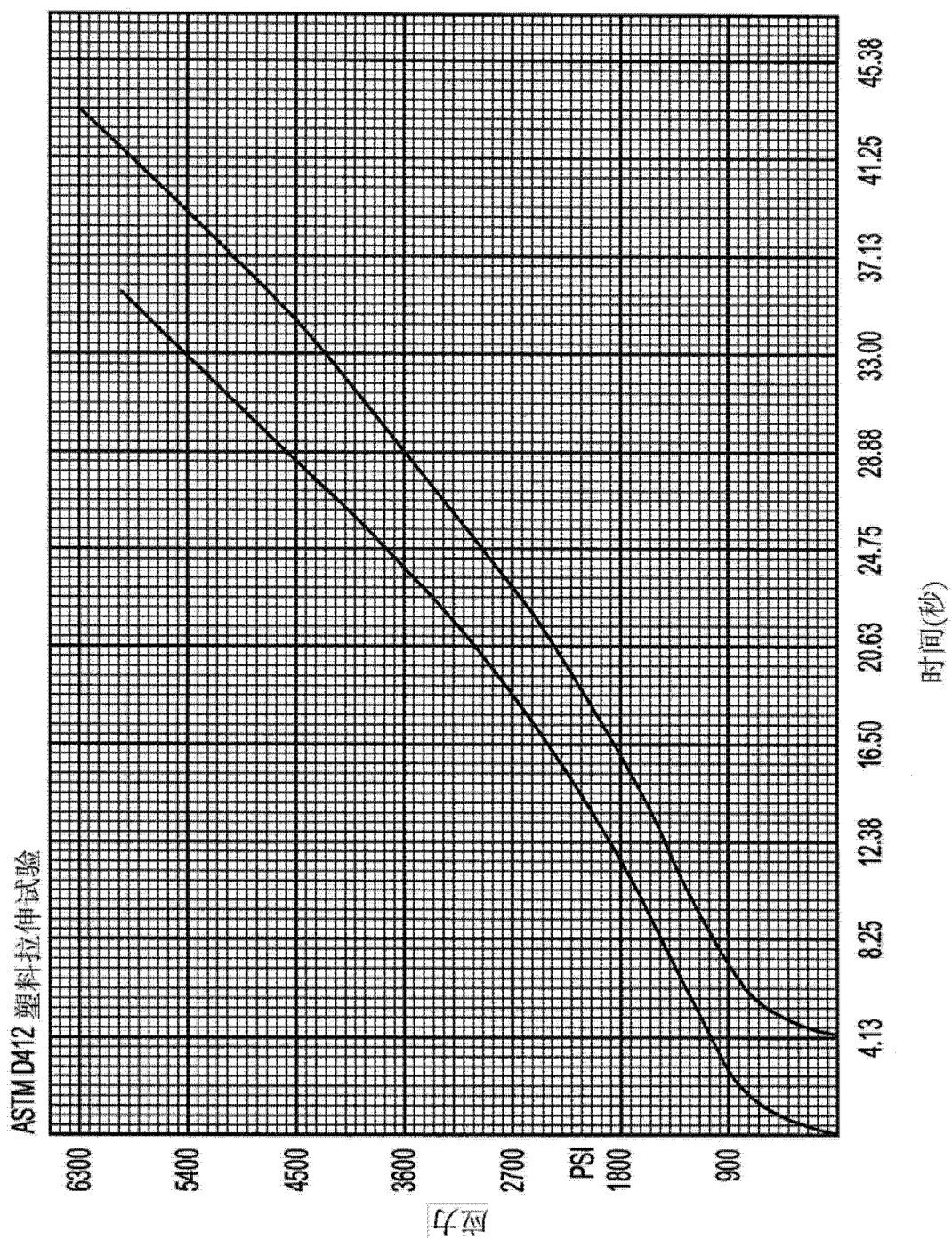


图 9

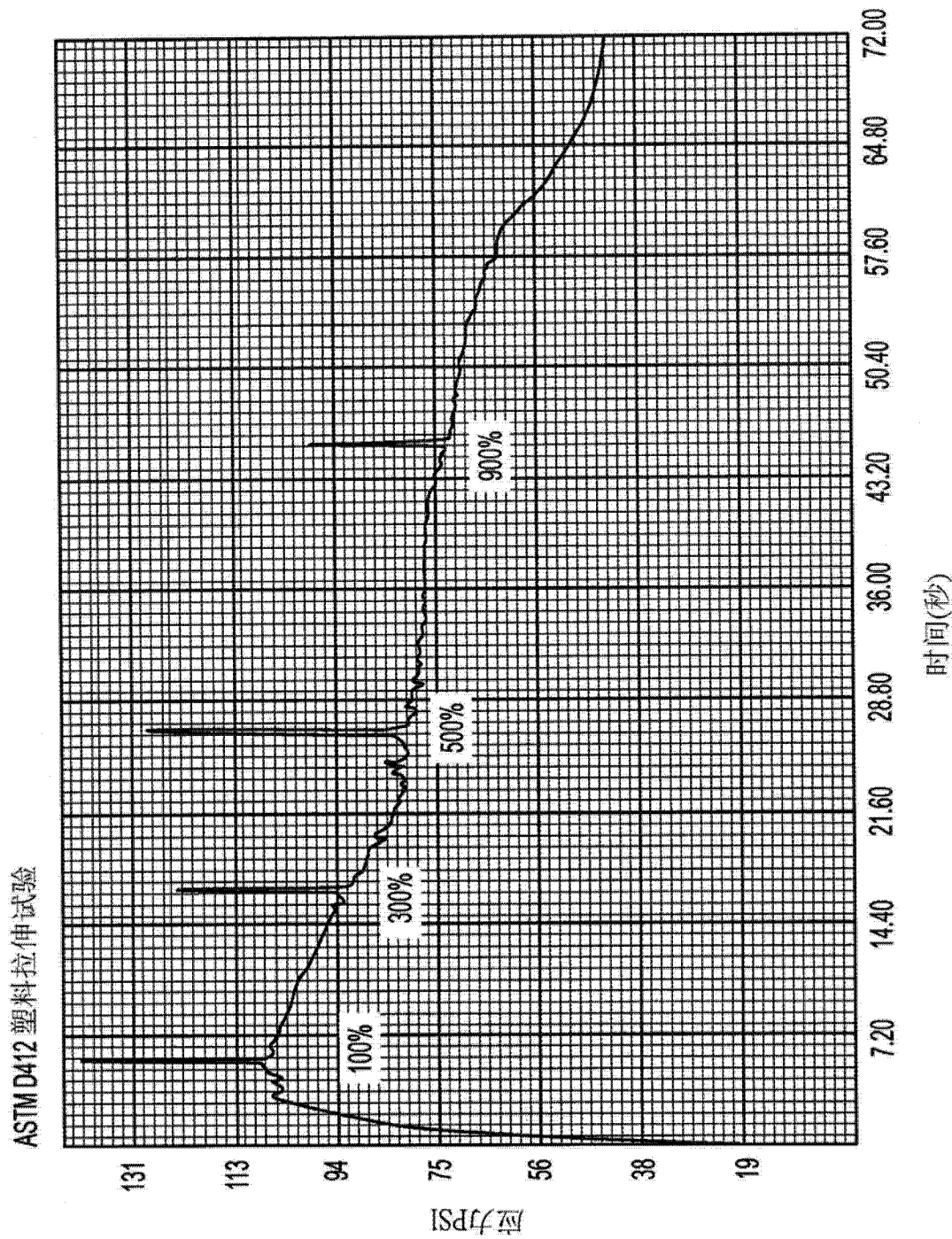


图 10

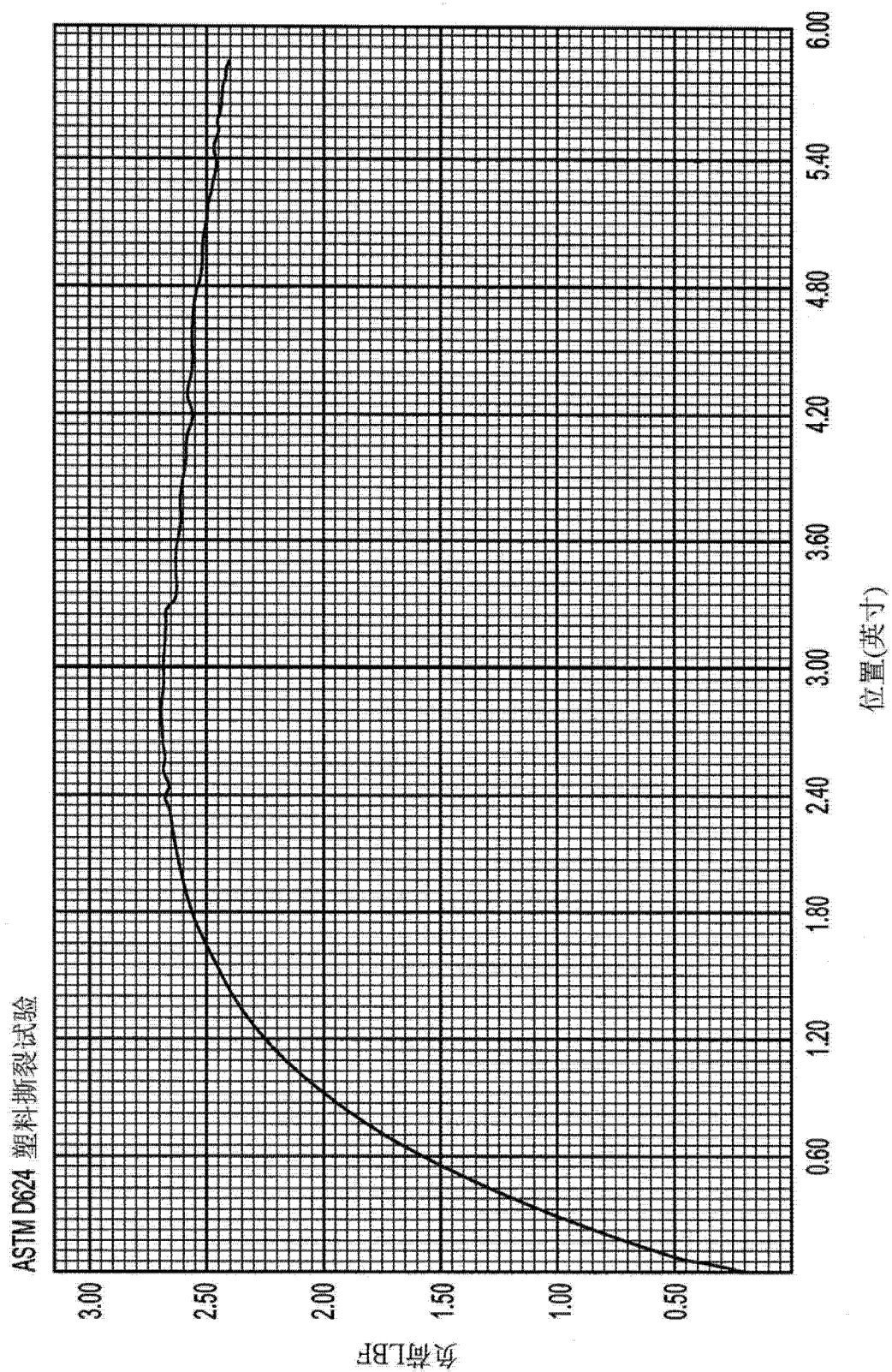


图 11

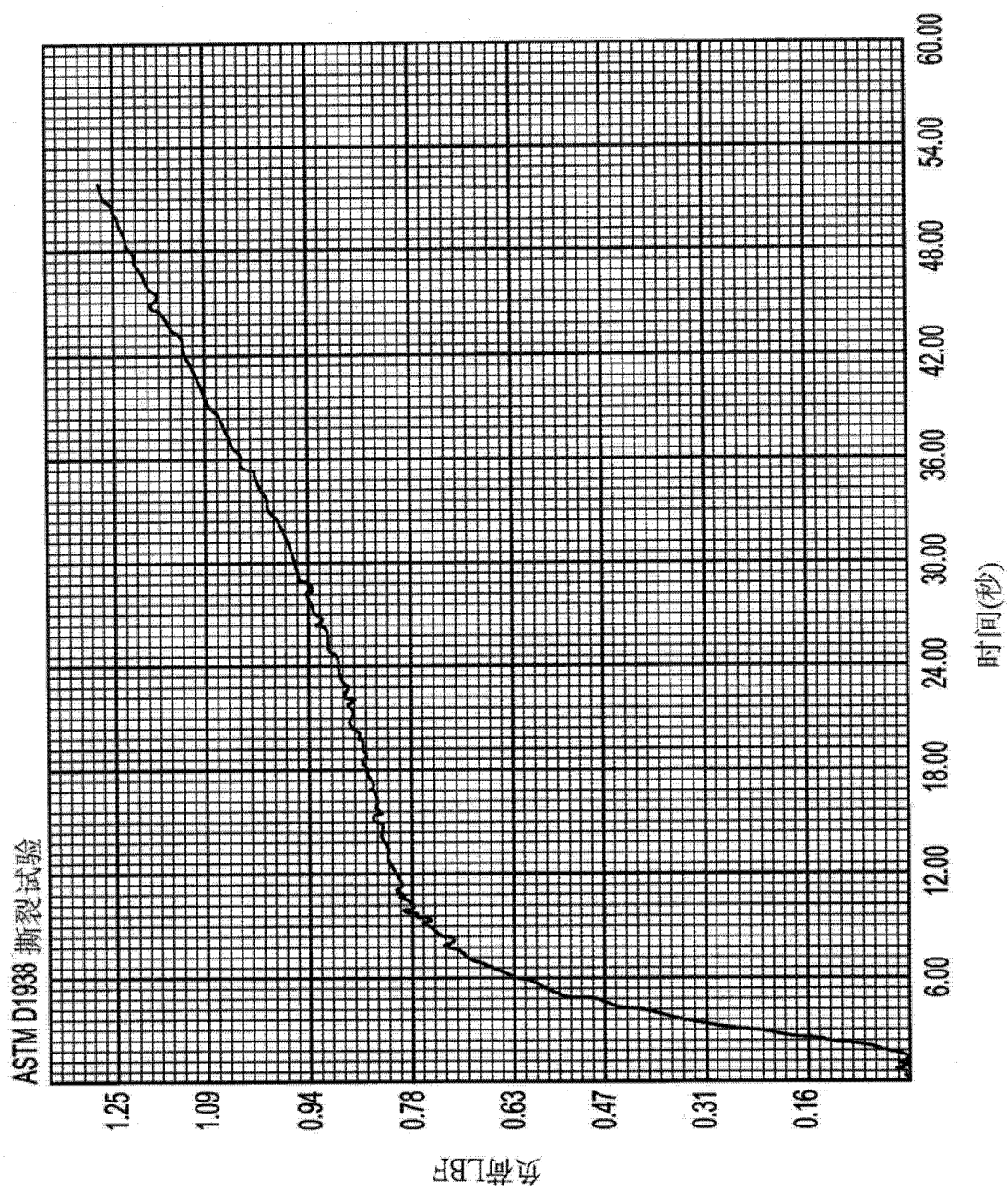


图 12

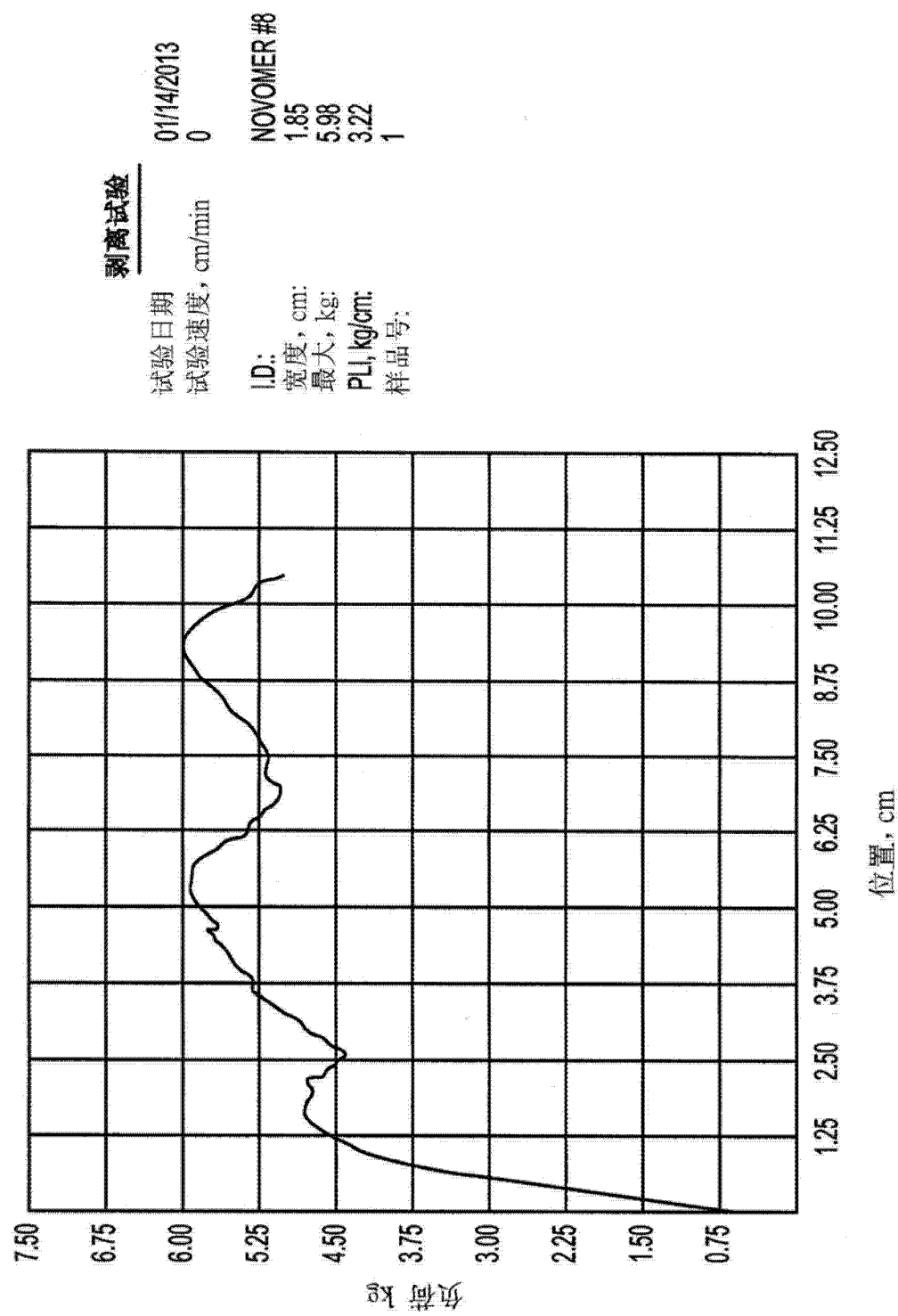


图 13

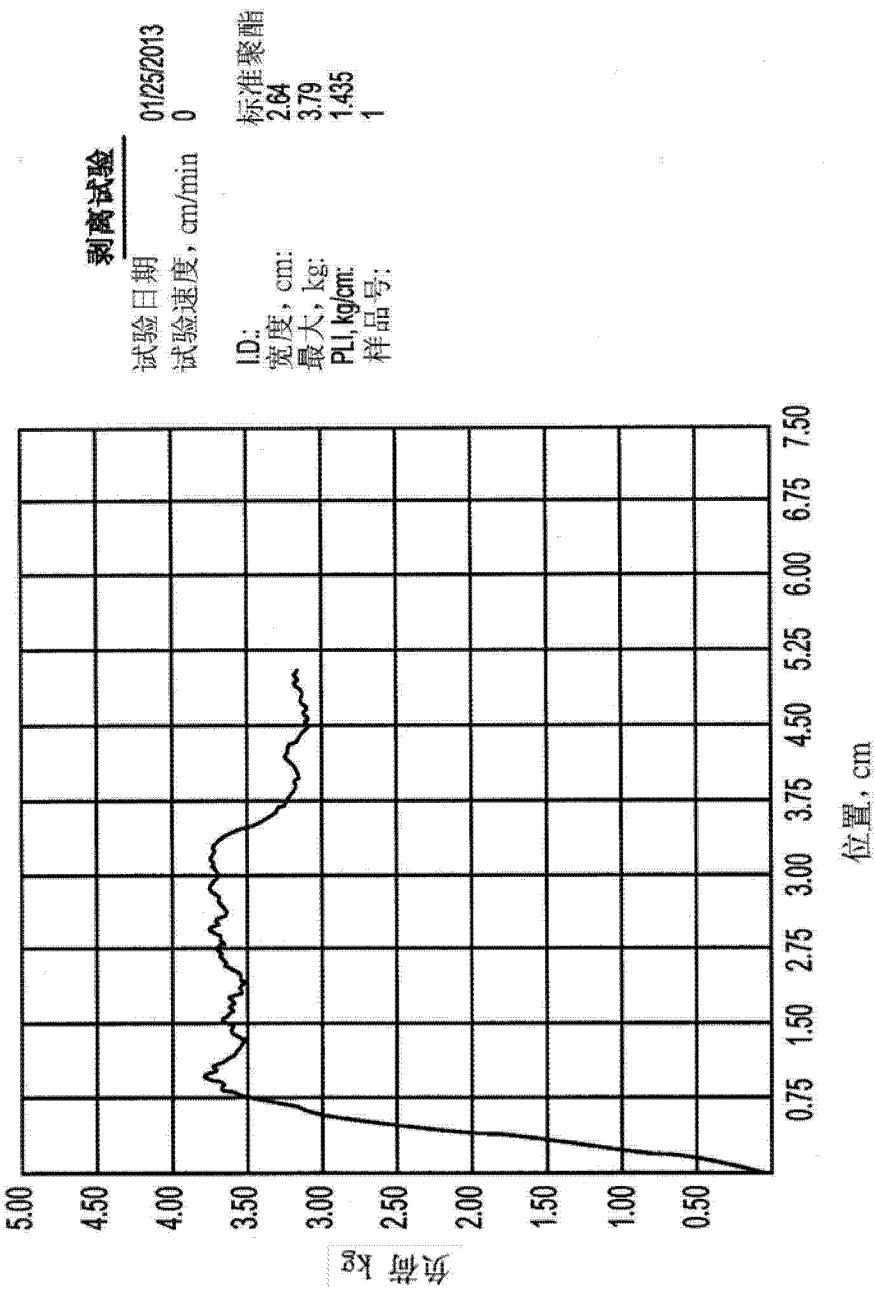


图 14