



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105518043 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201480035886. 1

(22) 申请日 2014. 05. 13

(30) 优先权数据

61/822, 692 2013. 05. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/037903 2014. 05. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/186397 EN 2014. 11. 20

(71) 申请人 诺沃梅尔公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 西蒙·沃丁顿

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 沈锦华

(51) Int. Cl.

C08G 18/48(2006. 01)

权利要求书3页 说明书54页

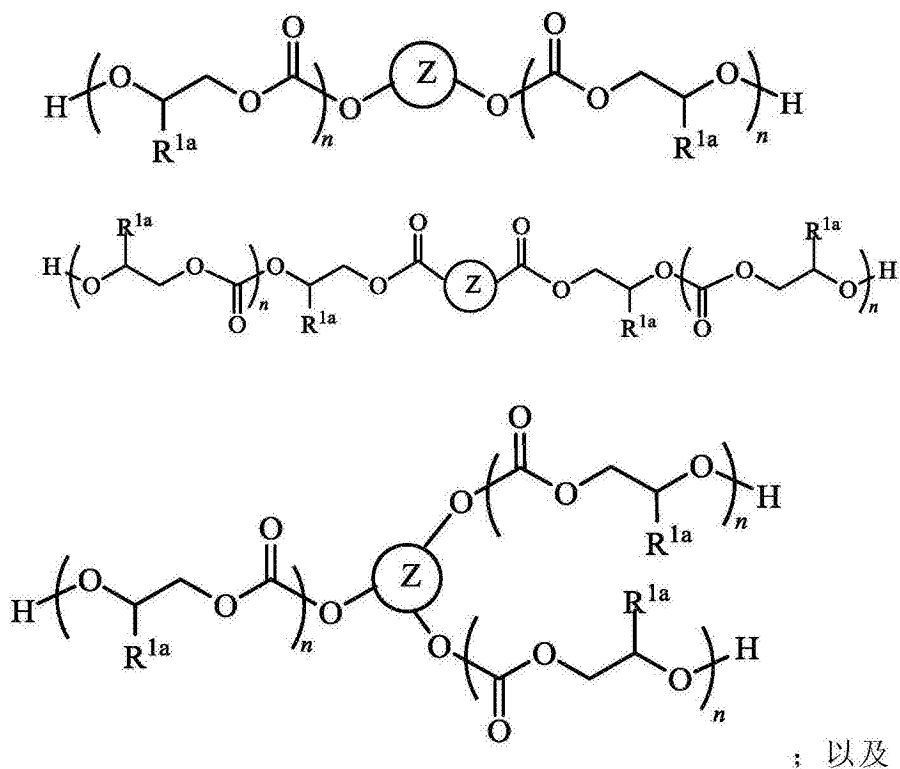
(54) 发明名称

含 CO<sub>2</sub> 的泡沫和相关方法

(57) 摘要

本发明提供用于制备聚氨酯泡沫组合物的方法。所述方法包括将 A 侧组合物、B 侧组合物和 CO<sub>2</sub> 混合以提供泡沫混合物, 其中至少一部分所述 CO<sub>2</sub> 作为单独的物流添加, 或者溶解在所述 B 侧组合物中提供。

1. 一种用于制备聚氨酯泡沫组合物的方法,所述方法包括以下步骤:  
提供包含一种或多种聚异氰酸酯的A侧组合物;  
提供包含一种或多种高度交替的聚碳酸酯多元醇的B侧组合物,所述聚碳酸酯多元醇衍生自一种或多种环氧化物和CO<sub>2</sub>的共聚合;  
将所述B侧组合物加热到升高的温度;  
将所述A侧组合物、所述加热的B侧组合物和CO<sub>2</sub>混合以提供泡沫混合物;以及  
将所述泡沫混合物固化成所述聚氨酯泡沫组合物;  
其中至少一部分所述CO<sub>2</sub>作为单独的物流添加,或者溶解在所述B侧组合物中提供。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述A侧组合物、所述加热的B侧组合物和液体CO<sub>2</sub>物流同时在混合头混合以提供所述泡沫混合物。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一部分所述CO<sub>2</sub>溶解在所述B侧组合物中提供。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述A侧组合物和所述加热的B侧组合物在混合头混合并将CO<sub>2</sub>物流单独添加到所述A侧/B侧混合物中。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中相对于由所述B侧组合物中的所述多元醇提供的活性-OH端基的摩尔数,所述B侧组合物含有小于约4摩尔当量的水。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中相对于由所述B侧组合物中的所述多元醇提供的活性-OH端基的摩尔数,所述B侧组合物含有小于约2摩尔当量的水。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将所述B侧组合物加热到70°C至200°C的温度。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将所述B侧组合物加热到约70°C至约150°C、约70°C至约120°C、约80°C至约120°C、约100°C至约150°C、约90°C至约140°C或约90°C至130°C的温度。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述B侧组合物包含选自以下的多元醇:



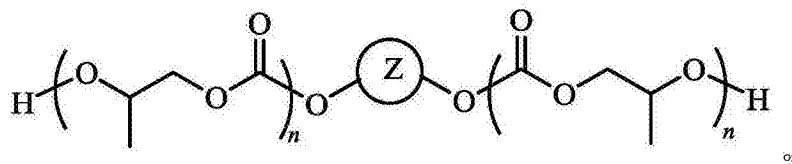
其中,

$n$ 在每次出现时独立地为约2至约100的整数;

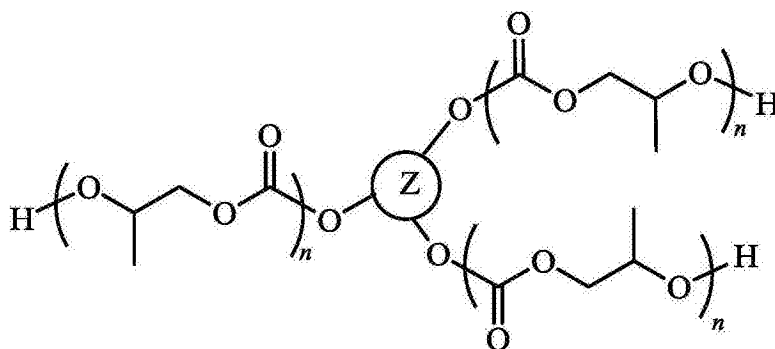
$Z$ 是多价部分;并且

$\text{R}^{1a}$ 在聚合物链中每次出现时独立地选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OR}^x$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R}^x$ 和 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}_3$ ,其中各 $\text{R}^x$ 独立地为选自以下的任选被取代的部分: $\text{C}_{1-20}$ 脂族、 $\text{C}_{1-20}$ 杂脂族、3至14元碳环、6至10元芳基、5至10元杂芳基以及3至12元杂环,并且 $q$ 是2至40的整数。

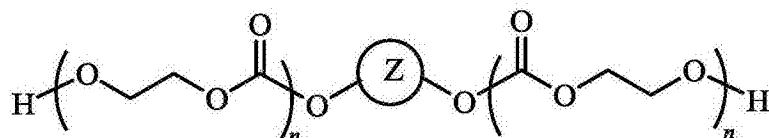
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述B侧组合物包含下式的多元醇:



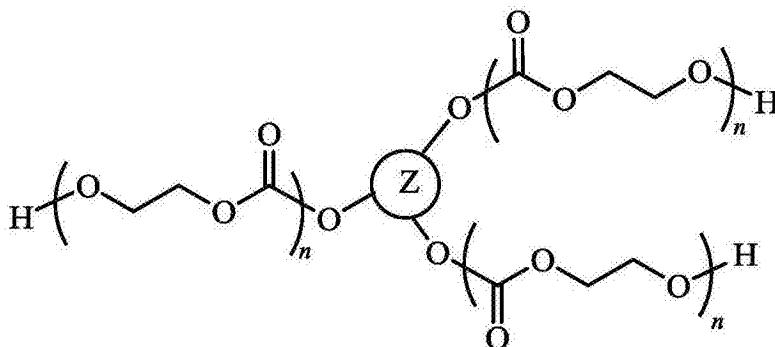
11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述B侧组合物包含下式的多元醇:



12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述B侧组合物包含下式的多元醇:



13. 根据权利要求9所述的方法,其中所述B侧组合物包含下式的多元醇:



14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述高度交替的聚碳酸酯多元醇的特征在于,其具有至少95%的碳酸酯键、至少97%的碳酸酯键、至少99%的碳酸酯键或基本上仅碳酸酯键。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述高度交替的聚碳酸酯多元醇包含聚(碳酸亚丙酯)。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述高度交替的聚碳酸酯多元醇包含聚(碳酸亚乙酯)。

17. 一种通过根据前述权利要求中任一项所述的方法制备的聚氨酯泡沫组合物。

18. 根据权利要求17所述的聚氨酯泡沫组合物,其特征在于所述固化的泡沫组合物的硬链段含量小于约40%、小于约30%、小于约25%、小于约20%、小于约15%或小于约10%。

19. 根据权利要求17所述的聚氨酯泡沫组合物,其特征在于所述固化的泡沫组合物的氨基甲酸酯键与脲键的比率大于约1:1、大于约2:1、大于约3:1或大于约5:1。

20. 根据权利要求17所述的聚氨酯泡沫组合物,其特征在于所述泡沫包含柔性泡沫。

21. 根据权利要求17所述的聚氨酯泡沫组合物,其特征在于所述泡沫符合关于高弹性柔性泡沫的ASTM规范。

22. 根据权利要求17所述的聚氨酯泡沫组合物,其特征在于所述泡沫包含刚性泡沫。

## 含CO<sub>2</sub>的泡沫和相关方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明要求2013年5月13日提交的美国临时专利申请第61/822,692号的优先权,该申请的全部内容在此通过引用并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及聚氨酯泡沫领域。更具体地,本发明涉及用于将脂族聚碳酸酯多元醇掺入聚氨酯配制物中的方法。

### 背景技术

[0004] 近年来,随着对增加的大气CO<sub>2</sub>水平的担忧渐增,从废弃CO<sub>2</sub>制造有用聚合物的能力获得了越来越多的关注。申请人开发了一系列基于在多官能链转移剂存在下环氧化物和二氧化碳的共聚合的脂族聚碳酸酯(APC)多元醇。

[0005] 此类多元醇在聚氨酯应用中表现出巨大的潜力,并且已显示其掺入会带来显著的性能优点,包括增加的强度、硬度、粘合性、UV稳定性和耐化学性。将这些基于CO<sub>2</sub>的多元醇应用于泡沫应用特别有吸引力,因为其纳入会增加泡沫配制物的物理强度而不增加其密度并且不会有接枝多元醇的一些不期望特征(例如苯乙烯排气和固体从B侧多元醇配制物沉淀)。

[0006] 基于CO<sub>2</sub>的多元醇例如聚(碳酸亚丙酯)多元醇(PPC)的一个缺点是,相对于当今工业中使用的聚醚多元醇和聚酯多元醇,其粘度相对较高。

[0007] 与基于CO<sub>2</sub>的多元醇领域的发展分开来说,曾经尝试通过将CO<sub>2</sub>注入泡沫配制物中来将CO<sub>2</sub>掺入传统的基于聚醚的泡沫中。典型地,这通过将液体CO<sub>2</sub>注入其中组合多元醇和异氰酸酯的混合头中来实现。在过去,这项技术的一个挑战一直是获得适当的泡沫硬度。由于需要较少的水作为发泡剂,因此所得泡沫中硬链段的水平显著降低。另一个问题是泡沫体系的反应性,因为CO<sub>2</sub>相变的吸热从体系移除大量的热并且减慢泡沫的固化或者需要使用非常高水平的催化剂。当将标准多元醇加热到非常高的温度时,粘度变得非常低,以致于难以控制混合。

[0008] 因此,仍然需要将CO<sub>2</sub>掺入聚氨酯泡沫组合物中的策略和配制物。

### 发明内容

[0009] 本发明尤其涵盖以下认识:APC多元醇提供与将CO<sub>2</sub>注入聚氨酯泡沫中相关的若干个挑战的解决方案。

[0010] 在泡沫配制物领域中,期望降低用作发泡剂的水的量。水在发泡过程中与聚异氰酸酯反应以释放作为发泡气体的CO<sub>2</sub>:

[0011] 
$$R-NCO+H_2O \rightarrow R-NH_2+CO_{2(g)}$$

[0012] 气态CO<sub>2</sub>使泡沫膨胀,同时从异氰酸酯的反应产生的胺继续与配制物中的另外的异氰酸酯反应,以形成成品聚合物网络中的脲键。这种对异氰酸酯产生的CO<sub>2</sub>用于发泡的依

赖性可具有不期望的后果,因为它需要添加大量的超过与B侧配制物中的多元醇反应所需的异氰酸酯并且必然导致成品泡沫中的高“硬链段”含量。直接添加CO<sub>2</sub>气体作为发泡剂更便宜,因为CO<sub>2</sub>本身比异氰酸酯便宜得多。此外,断开CO<sub>2</sub>供应与异氰酸酯化学的联系会使得在限定泡沫的硬链段含量以及成品泡沫中脲键与氨基甲酸酯键的比率中具有更大的自由空间,从而提供更多用于控制成品泡沫的性质的选择。

[0013] 遗憾的是,如上所述,直接使用CO<sub>2</sub>同样也存在问题:对于典型的基于聚醚多元醇的泡沫配制物,硬链段含量的降低可导致泡沫过软。此外,CO<sub>2</sub>的注入使反应混合物冷却,从而导致更长的固化时间或者需要增加的催化剂负载。加热混合物以抵消这种冷却效果的能力受以下事实限制:聚醚多元醇在升高的温度下难以处理和混合。

[0014] 本发明尤其涵盖以下认识:衍生自CO<sub>2</sub>和一种或多种环氧化物的共聚合的聚碳酸酯多元醇提供这些问题的解决方案并提供使用直接添加的CO<sub>2</sub>作为发泡剂的改进方法。

[0015] 在一个方面中,本发明涵盖以下认识:聚碳酸酯多元醇例如聚(碳酸亚丙酯)多元醇代替聚醚多元醇的掺入可减轻降低泡沫的硬链段含量的负面影响。因此,在某些实施方案中,本发明涵盖特征在于相对于类似性质的基于聚醚的泡沫所述泡沫具有较低的硬链段含量的泡沫配制物和成品泡沫。同样,在一些实施方案中,本发明涵盖在B侧多元醇配制物中含有降低水含量的泡沫配制物,以及含有低的脲与氨基甲酸酯比率的泡沫组合物。在一些实施方案中,固化的泡沫组合物的硬链段含量小于约40%、小于约30%、小于约25%、小于约20%、小于约15%或小于约10%。在一些实施方案中,固化的泡沫组合物的氨基甲酸酯键与脲键的比率大于约1:1、大于约2:1、大于约3:1或大于约5:1。

[0016] 在另一方面中,本发明涵盖以下认识:聚碳酸酯多元醇例如聚(碳酸亚丙酯)多元醇的高粘度在减轻将CO<sub>2</sub>注入泡沫配制物中的不期望的冷却效果方面是有利的。因此,在某些实施方案中,本发明涵盖在高温(例如高于约75°C,或者甚至高于约100°C)下引入泡沫配制物的B侧组合物,从而提供额外的热量以补偿由CO<sub>2</sub>注入造成的冷却的方法。此类方法提供不需要高催化剂负载的新型快速固化泡沫配制物。

[0017] 在另一方面中,本发明涵盖以下认识:CO<sub>2</sub>在聚碳酸酯多元醇例如聚(碳酸亚丙酯)多元醇中的高溶解度可提供有用的将CO<sub>2</sub>添加到泡沫配制物中的方法。因此,在某些实施方案中,本发明涵盖提供作为发泡剂的CO<sub>2</sub>的方法,其中至少一部分所述CO<sub>2</sub>溶解在聚碳酸酯多元醇(或含有此类多元醇的B侧配制物)中提供至配制物。

[0018] 在一些实施方案中,本发明提供用于制备聚氨酯泡沫组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0019] 提供包含一种或多种聚异氰酸酯的A侧组合物;

[0020] 提供包含一种或多种高度交替的聚碳酸酯多元醇的B侧组合物,所述聚碳酸酯多元醇衍生自一种或多种环氧化物和CO<sub>2</sub>的共聚合;

[0021] 将所述B侧组合物加热到升高的温度;

[0022] 将所述A侧组合物、所述加热的B侧组合物和CO<sub>2</sub>混合以提供泡沫混合物;以及

[0023] 将所述泡沫混合物固化成所述聚氨酯泡沫组合物;

[0024] 其中至少一部分所述CO<sub>2</sub>作为单独的物流添加,或者溶解在所述B侧组合物中提供。

[0025] 在一些实施方案中,本发明提供通过本文中提供的方法制备的聚氨酯泡沫组合

物。在某些实施方案中,此类泡沫的特征在于,所述固化的泡沫的硬链段含量小于约40%、小于约30%、小于约25%、小于约20%、小于约15%或小于约10%。在某些实施方案中,此类泡沫的特征在于,所述固化的泡沫组合物的氨基甲酸酯键与脲键的比率大于约1:1、大于约2:1、大于约3:1或大于约5:1。在一些实施方案中,所述泡沫包含柔性泡沫。在其它实施方案中,所述泡沫包含刚性泡沫。

[0026] 定义

[0027] 下文更详细地描述特定官能团和化学术语的定义。对于本发明来说,化学元素根据元素周期表,CAS版,Handbook of Chemistry and Physics,第75版,内封面确定,并且特定官能团一般如其中所述进行定义。另外,有机化学的一般原理,以及特定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;各篇文献的全部内容通过引用并入本文中。

[0028] 本发明的某些化合物可包含一个或多个不对称中心,并且因此可以有各种立体异构形式,例如对映异构体和/或非对映异构体存在。因此,本发明的化合物及其组合物可以是个别对映异构体、非对映异构体或几何异构体的形式,或者可以是立体异构体的混合物的形式。在某些实施方案中,本发明的化合物是对映纯化合物。在某些实施方案中,提供对映异构体或非对映异构体的混合物。

[0029] 此外,除非另有说明,否则如本文所述的某些化合物可具有一个或多个可作为Z异构体或E异构体存在的双键。本发明另外涵盖作为基本上不含其它异构体的个别异构体以及替代地作为各种异构体的混合物,例如对映异构体的外消旋混合物的化合物。除上述化合物本身以外,本发明还涵盖包含一种或多种化合物的组合物。

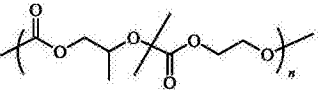
[0030] 如本文所用,术语“异构体”包括任何和所有的几何异构体和立体异构体。例如,“异构体”包括顺式异构体和反式异构体、E-异构体和Z-异构体、R-对映异构体和S-对映异构体、非对映异构体、(D)-异构体、(L)-异构体、其外消旋混合物,及其在本发明的范围内的其它混合物。例如,在一些实施方案中,立体异构体可基本上不含一种或多种对应立体异构体提供,并且也可称为“立体化学富集的”。

[0031] 在特定对映异构体优选的情况下,在一些实施方案中,其可基本上不含相对的对映异构体提供,并且也可称为“光学富集的”。如本文所用,“光学富集的”是指化合物或聚合物由显著更大比例的一种对映异构体构成。在某些实施方案中,所述化合物由至少约90重量%的优选对映异构体构成。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%的优选对映异构体构成。优选对映异构体可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)以及手性盐的形成和结晶从外消旋混合物分离,或者通过不对称合成制备。参见例如Jacques等人,Enantiomers,Racemates and Resolutions (Wiley Interscience,New York,1981);Wilens,S.H.等人,Tetrahedron 33:2725(1977);Eliel,E.L.Stereochemistry of Carbon Compounds(McGraw-Hill,NY,1962);Wilens,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)。

[0032] 如本文所用,术语“环氧化物”是指取代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。此类环氧化物可进一步任选地如本文所定义被取代。在某些实施方案中,环氧化物包含单一环氧乙烷部分。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。

[0033] 如本文所用,术语“聚合物”是指高相对分子量的分子,其结构包含多个实际上或概念上衍生自低相对分子量的分子的重复单元。在某些实施方案中,聚合物由衍生自CO<sub>2</sub>和环氧化物的基本上交替单元构成(例如,聚(碳酸亚乙酯))。在某些实施方案中,本发明的聚合物是共聚物、三元共聚物、杂聚合物、嵌段共聚物或者掺入两种或更多种不同环氧化物单体的锥形杂聚合物(tapered heteropolymer)。对于此类高级聚合物的结构描绘,这里可使用显示由斜线分开的不同单体单元的连接(enchainment)的惯例

 除非

另有说明,否则这些结构应理解为涵盖掺入任何比率的所描绘不同单体单元的共聚物。除非另有说明,否则这种描绘也意欲表示无规共聚物、锥形共聚物、嵌段共聚物,并且也涵盖任何两种或更多种这些和所有这些的组合。

[0034] 如本文所用,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。

[0035] 如本文所用,术语“脂族”或“脂族基”表示可为直链(即非支链)、支链或环状(包括稠合、桥联以及螺稠合多环)并且可完全饱和或可含有一个或多个不饱和但不为芳族的单元的烃部分。除非另有说明,否则脂族基含有1-40个碳原子。在某些实施方案中,脂族基含有1-20个碳原子。在某些实施方案中,脂族基含有3-20个碳原子。在某些实施方案中,脂族基含有1-12个碳原子。在某些实施方案中,脂族基含有1-8个碳原子。在某些实施方案中,脂族基含有1-6个碳原子。在一些实施方案中,脂族基含有1-5个碳原子,在一些实施方案中,脂族基含有1-4个碳原子,在一些实施方案中,脂族基含有1-3个碳原子,并且在一些实施方案中,脂族基含有1或2个碳原子。合适的脂族基包括但不限于直链或支链的烷基、烯基和炔基,及其杂合体,例如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基或(环烷基)烯基。

[0036] 如本文所用,术语“杂脂族”是指其中一个或多个碳原子独立地被一个或多个选自氧、硫、氮或磷的原子替换的脂族基。在某些实施方案中,一个到六个碳原子独立地被一个或多个氧、硫、氮或磷替换。杂脂族基可被取代或未被取代、支链或非支链、环状或非环状,并且包括饱和、不饱和或部分不饱和的基团。

[0037] 如本文所用,术语“不饱和”是指部分具有一个或多个双键或三键。

[0038] 术语“环脂族”、“碳环”或“碳环的”单独使用或作为较大部分的一部分使用时是指具有3至12个成员的如本文所述的饱和或部分不饱和环状脂族单环或多环体系,其中所述脂族环体系如上文所定义和本文所述任选被取代。环脂族基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“环脂族”、“碳环”或“碳环的”还包括稠合到一个或多个芳族或非芳族环的脂族环,例如十氢萘基或四氢萘基,其中连接基团或连接点位于脂族环上。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<sub>3-14</sub>碳环”是指3至8元饱和或部分不饱和的单环碳环,或者7至14元饱和或部分不饱和的多环碳环。

[0039] 如本文所用,术语“烷基”是指通过移除单个氢原子衍生自含有1至6个碳原子的脂族部分的饱和直链或支链烃基。除非另有说明,否则烷基含有1-12个碳原子。在某些实施方案中,烷基含有1-8个碳原子。在某些实施方案中,烷基含有1-6个碳原子。在一些实施方案中,烷基含有1-5个碳原子,在一些实施方案中,烷基含有1-4个碳原子,在一些实施方案中,烷基含有1-3个碳原子,并且在一些实施方案中,烷基含有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。

[0040] 如本文所用,术语“烯基”表示通过移除单个氢原子衍生自具有至少一个碳-碳双键的直链或支链脂族部分的单价基团。除非另有说明,否则烯基含有2-12个碳原子。在某些实施方案中,烯基含有2-8个碳原子。在某些实施方案中,烯基含有2-6个碳原子。在一些实施方案中,烯基含有2-5个碳原子,在一些实施方案中,烯基含有2-4个碳原子,在一些实施方案中,烯基含有2-3个碳原子,并且在一些实施方案中,烯基含有2个碳原子。烯基包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基等。

[0041] 如本文所用,术语“炔基”是指通过移除单个氢原子衍生自具有至少一个碳-碳三键的直链或支链脂族部分的单价基团。除非另有说明,否则炔基含有2-12个碳原子。在某些实施方案中,炔基含有2-8个碳原子。在某些实施方案中,炔基含有2-6个碳原子。在一些实施方案中,炔基含有2-5个碳原子,在一些实施方案中,炔基含有2-4个碳原子,在一些实施方案中,炔基含有2-3个碳原子,并且在一些实施方案中,炔基含有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。

[0042] 如本文所用,术语“烷氧基”是指通过氧原子连接到母体分子的如上文所定义的烷基。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。

[0043] 如本文所用,术语“酰基”是指含羰基的官能团,例如, $-C(=O)R'$ ,其中R'是氢或任选取代的脂族、杂脂族、杂环、芳基、杂芳基,或者是含有被取代(例如,被氢或脂族、杂脂族、芳基或杂芳基部分)的氧或氮的官能团(例如,形成羧酸、酯或酰胺官能团)。

[0044] 术语“芳基”单独使用或如“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”中作为较大部分的一部分使用时是指具有总计5至20个环成员的单环和多环体系,其中体系中的至少一个环是芳族的并且其中体系中的各环含有3至12个环成员。术语“芳基”可与术语“芳基环”互换使用。在本发明的某些实施方案中,“芳基”是指可具有一个或多个取代基的芳环体系,包括但不限于苯基、联苯基、萘基、蒽基等。如本文所用,术语“芳基”的范围内还包括其中芳环稠合到一个或多个另外的环的基团,例如苯并呋喃基、茚满基、邻苯二甲酰亚胺基、萘酰亚胺基、菲啶基或四氢萘基等。在某些实施方案中,术语“6至10元芳基”和“C<sub>6-10</sub>芳基”是指苯基或8至10元多环芳环。

[0045] 术语“杂芳基”和“杂芳-”单独使用或作为例如“杂芳烷基”或“杂芳烷氧基”的较大部分的一部分使用时是指具有5至14个环原子,优选5、6或9个环原子;在环状阵列中共有6、10或14个 $\pi$ 电子;并且除碳原子以外还具有1至5个杂原子的基团。术语“杂原子”是指氮、氧或硫,并且包括氮或硫的任何氧化形式以及碱性氮的任何季铵化形式。杂芳基包括但不限



非另外指出,否则“任选被取代”的基团可在基团的各可取代位置处具有合适的取代基,并且当任何既定结构中的一个以上位置可被一个以上选自指定群组的取代基取代时,每一位置处的取代基可相同或不同。本发明预想的取代基的组合优选是能形成稳定或化学上可行的化合物的那些组合。如本文所用,术语“稳定”是指化合物在经受允许其制备、检测以及在某些实施方案中其回收、纯化,以及用于本文所公开的一个或多个目的的条件时,基本上不会变化。

[0050] “任选被取代”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) $O-N(R^\circ)_2$ ;或者 $-(C_{1-4}$ 直链或支链亚烷基) $C(O)O-N(R^\circ)_2$ ,其中各 $R^\circ$ 可如下文所定义被取代并且独立地为氢、 $C_{1-8}$ 脂族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环,或者尽管存在上述定义,但两个独立出现的 $R^\circ$ 连同其介入原子一起形成具有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,其可如下文所定义被取代。

[0051]  $R^\circ$ (或由两个独立出现的 $R^\circ$ 连同其介入原子一起形成的环)上合适的单价取代基独立地为卤素、 $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$ ;  $-O(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SiR^\bullet_3$ 、 $-OSiR^\bullet_3$ 、 $-C(O)SR^\bullet$ 、 $-(C_{1-4}$ 直链或支链亚烷基) $C(O)OR^\bullet$ 或 $-SSR^\bullet$ ,其中各 $R^\bullet$ 未被取代,或者当前面有“卤代”时仅被一个或多个卤素取代,并且独立地选自 $C_{1-4}$ 脂族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。 $R^\circ$ 的饱和碳原子上的合适的二价取代基包括 $=O$ 和 $=S$ 。

[0052] “任选被取代”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 $R^*$ 每次独立出现时选自氢、可如下文所定义被取代的 $C_{1-6}$ 脂族基或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未被取代的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。结合到“任选被取代”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 $R^*$ 每次独立出现时选自氢、可如下文所定义被取代的 $C_{1-6}$ 脂族基或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未被取代的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0053]  $R^*$ 的脂族基上的合适的取代基包括卤素、 $-R^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-OH$ 、 $-OR^\bullet$ 、 $-O(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^\bullet$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^\bullet$ 、 $-NR^\bullet_2$ 或 $-NO_2$ ,其中各 $R^\bullet$ 未被取代,或者当前面有

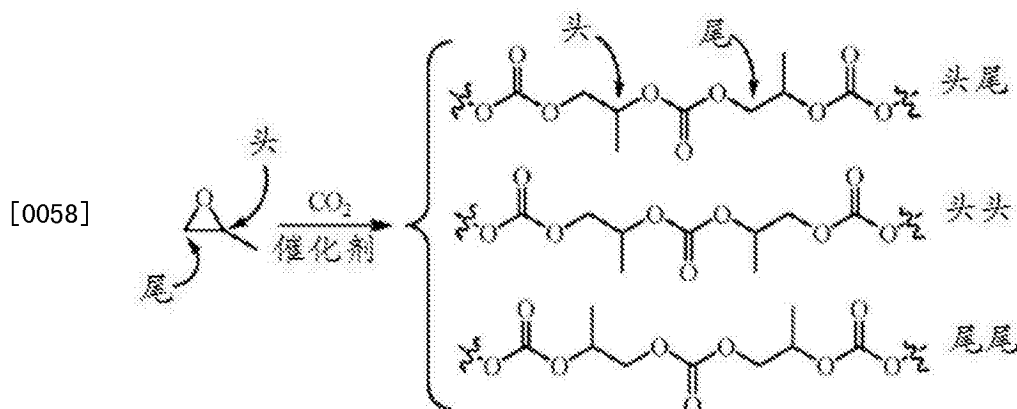
“卤代”时仅被一个或多个卤素取代,并且独立地为 $C_{1-4}$ 脂族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0054] “任选被取代”的基团的可取代氮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  $-N(R^{\dagger})S(O)_2R^{\dagger}$ ; 其中各 $R^{\dagger}$ 独立地为氢、可如下文所定义被取代的 $C_{1-6}$ 脂族基、未被取代的 $-OPh$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未被取代的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环,或者尽管存在上述定义,但两个独立出现的 $R^{\dagger}$ 连同其介入原子一起形成具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未被取代的3-12元饱和、部分不饱和或芳基单环或双环。

[0055]  $R^{\bullet}$ 的脂族基上的合适的取代基独立地为卤素、 $-R^{\bullet}$ 、 $-(\text{卤代}R^{\bullet})$ 、 $-OH$ 、 $-OR^{\bullet}$ 、 $-O(\text{卤代}R^{\bullet})$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^{\bullet}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{\bullet}$ 、 $-NR^{\bullet}_2$ 或 $-NO_2$ , 其中各 $R^{\bullet}$ 未被取代,或者当前面有“卤代”时仅被一个或多个卤素取代,并且独立地为 $C_{1-4}$ 脂族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0056] 当在本文中描述取代基时,有时使用术语“基团(radical)”或“任选被取代的基团(optionally substituted radical)”。在这种情况下,“基团”是指具有用于连接到其上结合取代基的结构的可利用位置的部分或官能团。通常,如果取代基是独立的中性分子而不是取代基,则连接点会带有氢原子。因此,在这种情况下,术语“基团(radical)”或“任选被取代的基团(optionally-substituted radical)”可与“基团(group)”或“任选被取代的基团(optionally substituted group)”互换。

[0057] 如本文所用,术语“头-尾(head-to-tail)”或“HT”是指聚合物链中的相邻重复单元的区域化学。例如,在聚(碳酸亚丙酯)(PPC)的情况下,术语头-尾基于下文描绘的三种区域化学可能性:



[0059] 术语“头-尾比率”或(H:T)是指头-尾键占有所有其它区域化学可能性的总和的比例。对于聚合物结构的描绘,尽管单体单元的特定区域化学取向可在本文中的聚合物结构代表中示出,但这并非意在将聚合物结构限定于所示出的区域化学排列,而是应理解为除非另有说明,否则涵盖所有区域化学排列,包括所描绘的区域化学排列、相反的区域化学、随机混合物、全同立构物质、间同立构物质、外消旋物质和/或对映富集物质以及任何这些物质的组合。

[0060] 如本文所用,术语“烷氧基化的”是指分子上的一个或多个官能团(通常,所述官能

团是醇、胺或羧酸,但并不严格地限定于这些)附加羟基封端的烷基链。烷氧基化合物可包含单一烷基,或者它们可以是低聚部分,例如羟基封端的聚醚。烷氧基物质可通过用环氧化物处理官能团从母体化合物获得。

### 具体实施方式

[0061] 在一些实施方案中,本发明提供用于制备聚氨酯泡沫的方法。在某些实施方案中,本发明的方法提供用于将CO<sub>2</sub>直接掺入聚氨酯泡沫组合物中的改进策略。在某些实施方案中,所提供的本发明的方法由以下两个特征广泛定义:

[0062] 1.至少一些用作泡沫发泡剂的CO<sub>2</sub>直接添加到配制物中的特征(即,而不是通过水和异氰酸酯的反应原位产生);以及

[0063] 2.泡沫的B侧配制物含有衍生自CO<sub>2</sub>和一种或多种环氧化物的共聚合的APC多元醇。

[0064] 在某些实施方案中,本发明提供用于制备聚氨酯泡沫组合物方法,所述方法包括以下步骤:

[0065] 提供包含一种或多种聚异氰酸酯的A侧组合物;

[0066] 提供包含一种或多种高度交替的聚碳酸酯多元醇的B侧组合物;

[0067] 将所述B侧组合物加热到升高的温度;

[0068] 将所述A侧组合物、所述加热的B侧组合物和CO<sub>2</sub>混合以提供泡沫混合物;以及

[0069] 将所述泡沫混合物固化成所述聚氨酯泡沫组合物;

[0070] 其中至少一部分所述CO<sub>2</sub>作为单独的物流添加,或者溶解在所述B侧组合物中提供。

[0071] 在某些实施方案中,方法包括向混合A侧组合物和B侧组合物的位点添加作为单独进料流的CO<sub>2</sub>。在其它实施方案中,方法包括向A侧组合物和B侧组合物的混合物中添加作为单独进料流的液体CO<sub>2</sub>(即CO<sub>2</sub>在A侧和B侧混合后的时刻添加)。在某些实施方案中,添加CO<sub>2</sub>的步骤包括供给液体CO<sub>2</sub>物流。在某些实施方案中,添加CO<sub>2</sub>的步骤包括供给作为压缩气体物流的CO<sub>2</sub>。

[0072] 在某些实施方案中,方法包括在将A侧与B侧混合之前将CO<sub>2</sub>溶解在APC多元醇中。在某些实施方案中,B侧组合物含有溶解的CO<sub>2</sub>并且B侧组合物在升高的压力下提供。在某些实施方案中,代替二氧化碳或除二氧化碳以外,B侧组合物可包含其它溶解的气体,例如氮气、氩气、氦气、脱氧空气、烃、氟化烃等。

[0073] 在某些实施方案中,方法包括将APC多元醇(或含有APC多元醇的B侧组合物)加热到高于约50°C的温度。在某些实施方案中,将多元醇或B侧组合物加热到约70°C、约75°C、约80°C、约90°C、约100°C、约110°C、约120°C、约140°C、约160°C或约180°C的温度。

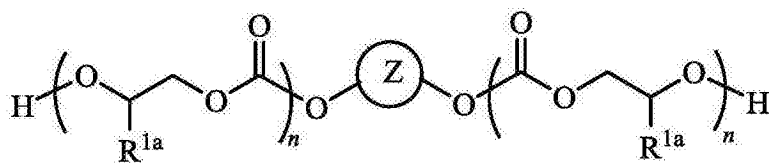
[0074] 在某些实施方案中,本发明的方法的特征在于,与用于所制备泡沫类型(即刚性、柔性、粘弹性等)的典型泡沫配制物相比,B侧组合物含有相对少量的水。在某些实施方案中,本发明的方法的特征在于,相对于由存在于B侧配制物中的多元醇提供的活性-OH的摩尔数,B侧组合物含有小于10摩尔当量的水。在某些实施方案中,本发明的方法的特征在于,相对于由存在于B侧配制物中的多元醇提供的活性-OH基的摩尔数,B侧组合物含有小于8、小于6、小于5、小于4、小于3或小于2摩尔当量的水。在某些实施方案中,本发明的方法的特

征在于,相对于由存在于B侧配制物中的多元醇提供的活性-OH的摩尔数,B侧组合物含有0-5摩尔当量的水。在某些实施方案中,本发明的方法的特征在于,相对于由存在于B侧配制物中的多元醇提供的活性-OH的摩尔数,B侧组合物含有0-3摩尔当量的水。在某些实施方案中,本发明的方法的特征在于,B侧组合物所含有的多元醇-OH基多于水分子。在某些实施方案中,本发明的方法的特征在于,B侧组合物所含有的多元醇-OH基是水分子的至少两倍多。

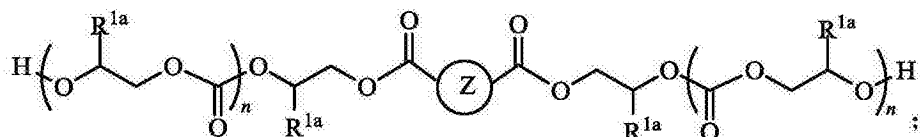
[0075] 在某些实施方案中,B侧组合物中所含有的高度交替的聚碳酸酯多元醇衍生自CO<sub>2</sub>和一种或多种环氧化物的共聚合。在某些实施方案中,B侧组合物中所含有的高度交替的聚碳酸酯多元醇衍生自CO<sub>2</sub>和环氧丙烷的共聚合。在某些实施方案中,B侧组合物中所含有的高度交替的聚碳酸酯多元醇衍生自CO<sub>2</sub>和环氧丙烷与至少一种选自以下的其它环氧化物的混合物的共聚合:环氧乙烷、1-环氧丁烷、2-环氧丁烷、丁二烯单环氧化物、1-环氧己烷、环己烯氧化物、环戊烯氧化物、3-乙烯基环己烯氧化物、3-乙基环己烯氧化物、表氯醇、缩水甘油醚、缩水甘油酯和高级 $\alpha$ 烯烃的环氧化物。

[0076] 在某些实施方案中,B侧组合物中所含有的高度交替的聚碳酸酯多元醇衍生自CO<sub>2</sub>和环氧乙烷的共聚合。在某些实施方案中,B侧组合物中所含有的高度交替的聚碳酸酯多元醇衍生自CO<sub>2</sub>和环氧乙烷与至少一种选自以下的其它环氧化物的混合物的共聚合:1-环氧丁烷、2-环氧丁烷、丁二烯单环氧化物、1-环氧己烷、环己烯氧化物、环戊烯氧化物、3-乙烯基环己烯氧化物、3-乙基环己烯氧化物、环氧氯丙烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯和高级 $\alpha$ 烯烃的环氧化物。

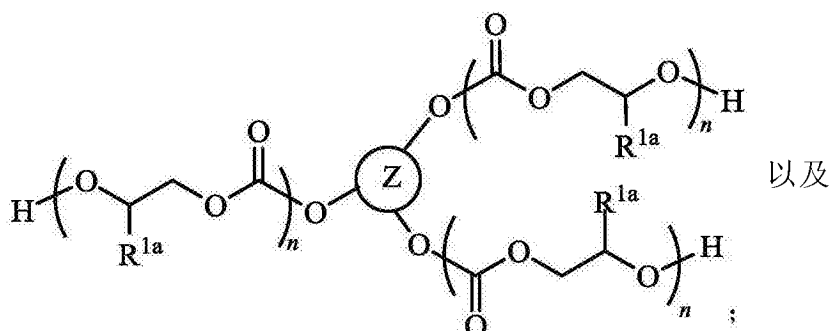
[0077] 合适的APC多元醇包括在本说明书末尾的附录A中描述的那些。在某些实施方案中,B侧组合物包含选自以下的多元醇:



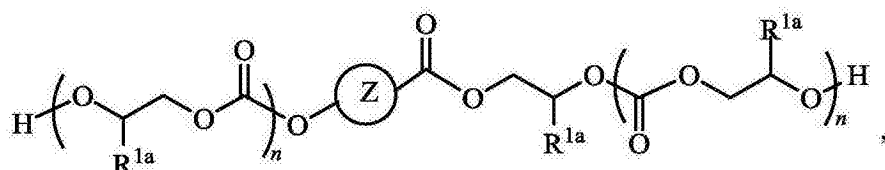
[0078]



[0079]



[0080]



[0081] 其中n在每次出现时独立地为约2至约100的整数；

[0082] (Z) 是多价部分；并且

[0083]  $R^{1a}$ 在聚合物链中每次出现时独立地选自-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>Cl、-CH<sub>2</sub>OR<sup>x</sup>、-CH<sub>2</sub>OC(O)R<sup>x</sup>和-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CH<sub>3</sub>，其中各R<sup>x</sup>独立地为选自以下的任选被取代的部分：C<sub>1-20</sub>脂族、C<sub>1-20</sub>杂脂族、3至14元碳环、6至10元芳基、5至10元杂芳基以及3至12元杂环，并且q是2至40的整数。

[0084] 在某些实施方案中，在B侧组合物中所含有的高度交替的APC多元醇具有上述段落中所示的一种结构的情况下， $R^{1a}$ 是-CH<sub>3</sub>。在某些实施方案中， $R^{1a}$ 是CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。在某些实施方案中， $R^{1a}$ 是-H和-CH<sub>3</sub>的混合物。在某些实施方案中， $R^{1a}$ 是H和CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>的混合物。在某些实施方案中， $R^{1a}$ 是H和CH<sub>2</sub>Cl的混合物。在某些实施方案中， $R^{1a}$ 是-CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>的混合物。在某些实施方案中， $R^{1a}$ 是-CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>Cl的混合物。

[0085] 在某些实施方案中，B侧组合物中所含有的高度交替的APC多元醇的特征在于，其Mn为约500g/mol至约7,500g/mol。在某些实施方案中，APC多元醇的Mn为约3,000g/mol至约6,000g/mol。在某些实施方案中，APC多元醇的Mn为约500g/mol至约1,500g/mol。在某些实施方案中，APC多元醇的Mn为约1,000g/mol至约2,500g/mol。在某些实施方案中，APC多元醇的Mn为约2,500g/mol至约5,000g/mol。

[0086] 在某些实施方案中，B侧组合物中所含有的高度交替的APC多元醇的特征在于，其在70°C下的粘度为约2,500cp至约10,000cp。在某些实施方案中，APC多元醇在70°C下的粘度为约3,000cp至约8,000cp。在某些实施方案中，APC多元醇在70°C下的粘度为约5,000cp至约7,000cp。在某些实施方案中，APC多元醇在70°C下的粘度为约1,500cp至约3,000cp。

[0087] 在某些实施方案中，B侧组合物中所含有的高度交替的APC多元醇的特征在于，其官能数为2。在某些实施方案中，B侧组合物中所含有的高度交替的APC多元醇的特征在于，其官能数大于2。在某些实施方案中，APC多元醇的官能数为2至3。在某些实施方案中，APC多元醇的官能数为约2、约2.4、约2.6、约2.7、约2.8、约2.9或约3。

[0088] 在某些实施方案中，本发明的方法的特征在于，B侧组合物含有具有高度交替结构的APC多元醇。在某些实施方案中，此类组合物包含含有大于90%的碳酸酯键和小于10%的醚键的APC多元醇链。在某些实施方案中，此类组合物包含含有大于92%、大于93%、大于94%、大于95%、大于96%、大于97%、大于98%、大于99%或大于99.5%的碳酸酯键的APC多元醇链。在某些实施方案中，所述组合物包含具有不可检测到的醚键(例如，如通过<sup>1</sup>H或<sup>13</sup>C NMR谱所测定)的APC多元醇链。

[0089] 在某些实施方案中，本发明的方法的特征在于，B侧组合物含有具有窄分子量分布的APC多元醇。在某些实施方案中，APC多元醇的PDI小于约2。在某些实施方案中，PDI小于约1.6、小于约1.4、小于约1.3、小于约1.2或小于约1.1。

[0090] 在上述方法中，A侧可含有任何适于泡沫配制物的聚异氰酸酯。本领域已知许多此类组合物。在某些实施方案中，本文提供的方法中的A侧组合物含有一种或多种下文附录B中列出的材料。

[0091] 在某些实施方案中，B侧组合物包含APC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，添加剂选自：溶剂、水、催化剂、表面活性剂、发泡剂、着色剂、UV稳定剂、阻燃剂、抗微生物剂、增塑剂、开孔剂、抗静电组合物、增容剂等。

在某些实施方案中,B侧组合物包含参与与异氰酸酯的键形成反应的另外的反应性小分子,例如胺、醇、硫醇或羧酸。

[0092] 另外的多元醇

[0093] 在某些实施方案中,本发明的B侧组合物包含如上所述的APC多元醇与一种或多种例如传统上用于聚氨酯泡沫组合物中的另外的多元醇的组合。在其中本发明的B侧组合物包含或者衍生自一种或多种APC多元醇以及一种或多种另外的多元醇的混合物的实施方案中,所述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,以及任意两种或更多种这些的混合物。在某些实施方案中,本发明的B侧组合物包含或者衍生自一种或多种如本文所述的APC多元醇以及一种或多种选自以下列商品名购得的材料的其他多元醇的混合物: Voranol® (Dow)、SpecFlex® (Dow)、Tercarol® (Dow)、Caradol® (Shell)、Hyperliter®、Acclaim® (Bayer Material Science)、Ultracel® (Bayer Material Science)、Desmophen® (Bayer Material Science)和Arcol® (Bayer Material Science)。

[0094] 在某些实施方案中,本发明的B侧组合物包含含有聚醚多元醇与一种或多种如本文所述的APC多元醇的混合物的混合物。在某些实施方案中,此类聚醚多元醇的特征在于,其Mn为约500g/mol至约10,000g/mol。在某些实施方案中,此类聚醚多元醇的Mn为约500g/mol至约5,000g/mol。在某些实施方案中,聚醚多元醇包含聚乙二醇。在某些实施方案中,聚醚多元醇包含聚丙二醇。

[0095] 可存在的聚醚多元醇包括可通过已知方法获得的那些,例如,聚醚多元醇可通过以下方式制备:阴离子聚合,从一种或多种在亚烷基中具有2至4个碳的环氧烷开始,以碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾或者碱金属醇盐例如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾作为催化剂,并添加至少一种含有2至8个,优选3至8个活性氢的引发剂分子;或者通过与路易斯酸阳离子聚合,例如五氯化锑、三氟化硼醚合物等,或者漂白土作为催化剂。可使用任何合适的环氧烷,例如1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷、氧杂环己烷、氧化苯乙烯,以及优选的环氧乙烷和环氧丙烷和这些氧化物的混合物。聚亚烷基聚醚多元醇可从其它起始材料,例如四氢呋喃和环氧烷-四氢呋喃混合物;表卤代醇,例如表氯醇;以及亚芳烷基氧化物,例如氧化苯乙烯制备。聚亚烷基聚醚多元醇可具有来自环氧丙烷到引发剂上的加成的伯羟基或仲羟基,优选仲羟基,因为这些基团缓慢反应。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、聚四亚甲基二醇、嵌段共聚物,例如聚氧丙烯二醇和聚氧乙烯二醇、聚-1,2-氧丁烯二醇和聚氧乙烯二醇、聚-1,4-四亚甲基二醇和聚氧乙烯二醇的组合,以及从两种或更多种环氧烷的掺合物或顺序添加制备的共聚物二醇。聚亚烷基聚醚多元醇可通过任何已知的方法来制备,例如,Wurtz在Encyclopedia of Chemical Technology,第7卷,第257-262页,Interscience Publishers, Inc.(1951)或美国专利第1,922,459号中公开的方法。聚醚包括多元醇例如乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、氢醌、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-己三醇、 $\alpha$ -甲基葡萄糖苷、蔗糖和山梨醇的环氧烷加成产物。在术语“多元醇”内还包括衍生自酚,例如2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(通常称为双酚A)的化合物。在一些实施方案中,多元醇组合物包含至少一种用具有至少两个伯胺



或仲胺基团的化合物、具有4个或更多个羟基的多元醇,例如蔗糖或者使用具有至少4个羟基的多元醇和具有至少两个伯胺或仲胺基团的化合物的引发剂混合物引发的多元醇。可与环氧烷缩合的合适的有机胺引发剂包括芳族胺,例如苯胺、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,以及异构的二氨基甲苯;以及脂族胺,例如单-、二-和三链烷醇胺、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。在某些实施方案中,胺包括单乙醇胺、邻位甲苯二胺、乙二胺和丙二胺。在一些实施方案中,打算用于本发明的芳族聚醚多元醇是苯酚/甲醛/链烷醇胺树脂的环氧烷加合物,通常称为“曼尼希(Mannich)”多元醇,例如公开于美国专利第4,883,826号;第4,939,182号;和第5,120,815号中。

[0096] 在其中存在另外的多元醇的某些实施方案中,它们占总多元醇含量的约5重量%至约95重量%,多元醇混合物的其余部分由一种或多种上文和本文特定实施方案中所述的APC多元醇构成。在某些实施方案中,至多约75重量%的B侧混合物的总多元醇含量是APC多元醇。在某些实施方案中,至多约50重量%的B侧混合物的总多元醇含量是APC多元醇。在某些实施方案中,至多约40重量%、至多约30重量%、至多约25重量%、至多约20重量%、至多约15重量%或至多约10重量%的B侧混合物的总多元醇含量是APC多元醇。在某些实施方案中,至少约5重量%的B侧混合物的总多元醇含量是APC多元醇。在某些实施方案中,至少约10重量%的B侧混合物的总多元醇含量是APC多元醇。在某些实施方案中,至少约15重量%、至少约20重量%、至少约25重量%、至少约40重量%或至少约50重量%的B侧混合物的总多元醇含量是APC多元醇。

[0097] 催化剂

[0098] 在某些实施方案中,B侧组合物含有一种或多种用于多元醇(和水,如果存在的话)与聚异氰酸酯的反应的催化剂。可使用任何合适的氨基甲酸酯催化剂,包括叔胺化合物和有机金属化合物。示例性的叔胺化合物包括三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N,N-二甲基环己胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基乙二胺、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'-二甲基异丙基丙二胺、N,N-二乙基-3-二乙基氨基丙胺、二甲基苄胺、1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯(DBU)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、三氮杂双环癸烯(TBD)和N-甲基三氮杂双环癸烯(MTBD)。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。合适的锡催化剂包括氯化亚锡、羧酸的锡盐,例如二月桂酸二丁基锡,以及例如公开于美国专利第2,846,408号和其它地方中的其它有机金属化合物。本文中也可任选地使用用于聚异氰酸酯的三聚以产生聚异氰尿酸酯的催化剂,例如碱金属醇盐。此类催化剂以适度地增加聚氨酯或聚异氰尿酸酯的形成速率的量使用。

[0099] 在其中本发明的B侧组合物包含催化剂的某些实施方案中,催化剂包含基于锡的材料。在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的锡催化剂选自:二月桂酸二丁基锡、二丁基双(月桂基硫代)锡酸盐、双(异辛基巯基乙酸)二丁基锡、双(异辛基马来酸)二丁基锡、辛酸锡,以及任何两种或更多种这些的混合物。

[0100] 在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的催化剂包含叔胺。在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的催化剂选自:DABCO、五甲基二亚丙基三胺、双(二甲基氨基乙基醚)、

五甲基二亚乙基三胺、DBU苯酚盐、二甲基环己胺、2,4,6-三(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚(DMT-30)、1,3,5-三(3-二甲基氨基丙基)六氢-s-三嗪、铵盐,以及任何这些的组合或配制物。

[0101] 催化剂的典型量为每100重量份B侧混合物中的总多元醇0.001-10份催化剂。在某些实施方案中,当使用时,基于存在于B侧混合物中的多元醇的量,配制物中的催化剂水平在约0.001pph(每100重量份的重量份数)至约3pph的范围内。在某些实施方案中,催化剂水平在约0.05pph至约1pph或约0.1pph至约0.5pph的范围内。

[0102] 发泡剂

[0103] 在某些实施方案中,本发明的B侧组合物含有发泡剂。发泡剂可以是化学发泡剂(通常为与A侧组分反应以释放CO<sub>2</sub>或其它挥发性化合物的分子),或者它们可以是物理发泡剂(通常为在泡沫形成过程中蒸发的低沸点分子)。许多发泡剂是本领域已知的,并且可按照常规方法应用于本发明的B侧组合物。发泡剂的选择和添加量可为常规实验问题。

[0104] 在某些实施方案中,发泡剂包含化学发泡剂。在某些实施方案中,水作为发泡剂存在。水通过与A侧混合物中的一部分异氰酸酯反应以产生二氧化碳气体而起到发泡剂的作用。同样,甲酸可包含在内作为发泡剂。甲酸通过与一部分异氰酸酯反应以产生二氧化碳和一氧化碳气体而起到发泡剂的作用。

[0105] 在某些实施方案中,水以每100重量份B侧组合物中的多元醇0.5-20份的量存在。在某些实施方案中,水以每100重量份B侧组合物中的多元醇约1至10份、约2至8份或约4至6份存在。在某些实施方案中,有利的是不超过2份水、不超过1.5份水或者不超过0.75份水。在某些实施方案中,有利的是不存在水。

[0106] 在某些实施方案中,甲酸以每100重量份B侧组合物中的多元醇0.5-20份的量存在。在某些实施方案中,甲酸以每100重量份B侧组合物中的多元醇约1至10份、约2至8份或约4至6份存在。

[0107] 在某些实施方案中,可使用物理发泡剂。合适的物理发泡剂包括烃、含氟有机分子、烃、氯烃、丙酮、甲酸甲酯和二氧化碳。在一些实施方案中,含氟有机分子包含全氟化合物、氯氟烃、氢氯氟烃和氢氟烃。合适的氢氟烷烃是C<sub>1-4</sub>化合物,包括二氟甲烷(R-32)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(R-152a)、二氟氯乙烷(R-142b)、三氟甲烷(R-23)、七氟丙烷(R-227a)、六氟丙烷(R136)、1,1,1-三氟乙烷(R-133)、氟乙烷(R-161)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(R-245fa)、五氟丙烯(R2125a)、1,1,1,3-四氟丙烷、四氟丙烯(R-2134a)、1,1,2,3,3-五氟丙烷和1,1,1,3,3-五氟正丁烷。

[0108] 在某些实施方案中,当氢氟烃发泡剂存在于B侧混合物中时,其选自:四氟乙烷(R-134a)、五氟丙烷(R-245fa)和五氟丁烷(R-365)。

[0109] 适合用作发泡剂的烃包括非卤化的烃,例如丁烷、异丁烷、2,3-二甲基丁烷、正戊烷和异戊烷异构体、己烷异构体、庚烷异构体和环烷烃,包括环戊烷、环己烷和环庚烷。在一些实施方案中,用作发泡剂的烃包括环戊烷、正戊烷和异戊烷。在某些实施方案中,B侧组合物包含选自以下的物理发泡剂:四氟乙烷(R-134a)、五氟丙烷(R-245fa)、五氟丁烷(R-365)、环戊烷、正戊烷和异戊烷。

[0110] 在其中存在物理发泡剂的某些实施方案中,其以每100重量份B侧组合物中的多元醇约1至约20份的量使用。在某些实施方案中,物理发泡剂以每100重量份B侧组合物中的多

元醇2至15份或4至10份存在。

[0111] 反应性小分子

[0112] 在某些实施方案中,本发明的B侧组合物包含一种或多种对异氰酸酯具有反应性的小分子。在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的反应性小分子包括具有一个或多个选自醇、胺、羧酸、硫醇以及任何两种或更多种这些的组合的官能团的有机分子。在一些实施方案中,非聚合小分子的分子量小于1,000g/mol,或者小于1,500g/mol。

[0113] 在某些实施方案中,本发明的B侧组合物包含一种或多种醇。在某些实施方案中,B侧组合物包含多元醇。

[0114] 在某些实施方案中,包含在本发明的B侧组合物中的反应性小分子包括二元醇。在某些实施方案中,二元醇包括C<sub>2-40</sub>二醇。在某些实施方案中,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-环戊烷二醇、1,2-环己烷二醇、1,3-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、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,以及任何这些的烷氧基化衍生物。

[0115] 在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的反应性小分子包括选自以下的二元醇:二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、高级聚(乙二醇),例如数均分子量为220至约2000g/mol的那些,二丙二醇、三丙二醇和高级聚(丙二醇),例如数均分子量为234至约2000g/mol的那些。

[0116] 在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的反应性小分子包括选自以下的化合物的烷氧基化衍生物:二酸、二醇或羟基酸。在某些实施方案中,烷氧基化衍生物包括乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0117] 在某些实施方案中,包含在B侧组合物中的反应性小分子包括聚合二醇。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,以及任何这些的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,聚合二醇的平均分子量小于约2000g/mol。

[0118] 在一些实施方案中,包含在B侧组合物中的反应性小分子包括三醇或更高级多元醇。在某些实施方案中,反应性小分子选自:甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羟基甲基)-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、1,4-环己烷三甲醇、季戊四醇单酯、季戊四醇单醚,以及任何这些的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,烷氧基化衍生物包括乙氧基化或丙氧基化的化合物。在某些实施方案中,反应性小分子是多元醇,包括具有2至12个碳原子,优选2至8个碳原子的那些,例如乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇等,及其混合物。

[0119] 在一些实施方案中,反应性小分子包括具有4至6个羟基的多元醇。在某些实施方案中,反应性小分子包括二季戊四醇或其烷氧基化类似物。在某些实施方案中,反应性小分子包括山梨醇或其烷氧基化类似物。

[0120] 在某些实施方案中,反应性小分子包括具有通式(HO)<sub>x</sub>Q(COOH)<sub>y</sub>的羟基羧酸,其中Q

是含有1至12个碳原子的直链或支链烃基,并且x和y各自是1至3的整数。在某些实施方案中,反应性小分子包括二醇羧酸。在某些实施方案中,反应性小分子包括双(羟基烷基)链烷酸。在某些实施方案中,反应性小分子包括双(羟基甲基)链烷酸。在某些实施方案中,二醇羧酸选自2,2-双(羟基甲基)-丙酸(二羟甲基丙酸,DMPA)、2,2-双(羟基甲基)丁酸(二羟甲基丁酸,DMBA)、二羟基琥珀酸(酒石酸)和4,4'-双(羟基苯基)戊酸。在某些实施方案中,反应性小分子包括N,N-双(2-羟基烷基)羧酸。

[0121] 在某些实施方案中,反应性小分子包括包含一个或多个氨基的多元醇。在某些实施方案中,反应性小分子包括氨基二醇。在某些实施方案中,反应性小分子包括含有叔氨基的二醇。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(羟基乙基)- $\alpha$ -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(羟基乙基)-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-羟基乙基哌啶。在某些实施方案中,反应性小分子包括含有季氨基的二醇。在某些实施方案中,包含季氨基的反应性小分子是任何上述氨基醇的酸盐或季铵化衍生物。

[0122] 在某些实施方案中,反应性小分子选自:具有平均约2个或更多个伯胺基和/或仲胺基的无机或有机多胺、多元醇、脲,以及任何两种或更多种这些的组合。在某些实施方案中,反应性小分子选自:二亚乙基三胺(DETA)、乙二胺(EDA)、间苯二甲胺(MXDA)、氨基乙基乙醇胺(AEEA)、2-甲基戊二胺等,及其混合物。还适合在本发明中实践的是丙二胺、丁二胺、己二胺、亚环己基二胺、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'-二氨基二苯基甲烷以及磺酸化的伯胺和/或仲胺。在某些实施方案中,反应性小分子选自:胍、取代的胍、胍的反应产物等,及其混合物。合适的脲包括脲和其衍生物等,及其混合物。

[0123] 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-或聚烷氧基化的脂族、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-油基二乙醇胺、N-硬脂基二乙醇胺、乙氧基化的椰油脂肪胺、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-乙氧基胍、N,N'-双-(2-羟基乙基)-N,N'-二乙基六氢对苯二胺、N-12-羟基乙基哌嗪、聚烷氧基化的胺、丙氧基化的甲基二乙醇胺、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'-双氧乙基丙二胺、2,6-二氨基吡啶、二乙醇氨基乙酰胺、二乙醇酰胺基丙酰胺、N,N-双氧乙基苯基氨基硫脲、N,N-双-氧乙基甲基氨基硫脲、p,p'-双-氨基甲基二苄基甲胺、2,6-二氨基吡啶、2-二甲基氨基甲基-2-甲基丙烷1,3-二醇。在某些实施方案中,链延长剂是含有两个氨基的化合物。在某些实施方案中,链延长剂选自:乙二胺、1,6-己二胺和1,5-二氨基-1-甲基-戊烷。

[0124] 添加剂

[0125] 除上述组分以外,本发明的B侧混合物还可任选地含有聚氨酯泡沫技术领域已知的各种添加剂。此类添加剂可包括但不限于溶剂、增容剂、着色剂、表面活性剂、阻燃剂、

抗静电化合物、抗微生物剂、UV稳定剂、增塑剂和开孔剂。

#### [0126] 溶剂

[0127] 如果需要,可将聚氨酯或预聚物(见下文)分散在溶剂中,溶剂可包括本领域技术人员已知的水或有机溶剂。合适的溶剂可包括脂族、芳族或卤化烃、醚、聚醚多元醇、酯、酮、内酯、砜、腈、酰胺、硝基甲烷、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯等。代表性实例包括但不限于: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、二乙二醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、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、碳酸亚丙酯、环氧丙烷、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、磷酸三乙酯等。

#### [0128] 着色剂

[0129] 在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的着色剂。许多泡沫产品在制造过程中加色标,以识别产品等级、掩饰泛黄或制造消费品。着色泡沫的历史方法是掺合在传统颜料或染料中。典型的无机着色剂包括二氧化钛、氧化铁和氧化铬。有机颜料源自偶氮/重氮染料、酞菁和二噁嗪,以及炭黑。用这些着色剂遇到的典型问题包括高粘度、磨蚀倾向、泡沫不稳定、泡沫焦化、色移以及可用颜色的范围有限。多元醇结合的着色剂的开发方面的最新进展描述于:

[0130] Miley, J.W.; Moore, P.D. "Reactive Polymeric Colorants For Polyurethane", Proceedings Of The SPI-26th Annual Technical Conference; Technomic: Lancaster, Pa., 1981; 83-86;

[0131] 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;

[0132] 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;

[0133] Vielee, R.C.; Haney, T.V. "Polyurethanes"; In Coloring of Plastics; Webber, T.G. 编, Wiley-Interscience: New York, 1979, 191-204。

#### [0134] UV稳定剂

[0135] 在某些实施方案中,本发明的B侧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曝光老化后通常会呈现暗黄色调。聚氨酯风化现象的综述在以下文献中提出: Davis, A.; Sims, D. Weathering Of Polymers; Applied Science: London, 1983, 222-237。对于大多数泡沫应用来说,泛黄并不是问题。已使用光保护剂,例如羟基苯并三唑、二丁基硫代氨基甲酸锌、2,6-二叔丁基儿茶酚、羟基二苯甲酮、受阻胺和亚磷酸酯来改善聚氨酯的光稳定性。也已成功地使用彩色颜料。

#### [0136] 阻燃剂

[0137] 在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的阻燃剂。低密度的

开孔柔性聚氨酯泡沫具有大表面积和高透气性,因此给定施加足够的点火源和氧会燃烧。通常添加阻燃剂以降低这种可燃性。对于任何特定泡沫,阻燃剂的选择通常取决于所述泡沫的预定服务应用以及伴随的控制所述应用的可燃性测试方案。可受添加剂影响的可燃性的方面包括初始点火性、燃烧速率和烟雾排放。

[0138] 最广泛使用的阻燃剂是氯化磷酸酯、氯化石蜡和三聚氰胺粉末。这些和许多其它组合物可从特种化学品供应商购得。这一主题的综述在以下文献中给出:Kuryla, W.C.; Papa, A.J. Flame Retardancy of Polymeric Materials, 第3卷; Marcel Dekker: New York, 1975, 1-133。

[0139] 抗微生物剂

[0140] 在某些温暖和高湿度的条件下,聚氨酯泡沫易受微生物侵袭。当这成为问题时,在制造过程中向泡沫中添加对抗细菌、酵母菌或真菌的添加剂。在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的抑菌剂。

[0141] 增塑剂

[0142] 在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的增塑剂。已使用非反应性液体来软化泡沫或降低粘度以改善加工。软化效果可通过使用较低当量的多元醇进行补偿,从而获得更高交联的聚合物结构。这些材料增加泡沫密度并且通常不利地影响物理性质。

[0143] 开孔剂

[0144] 在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的开孔剂。在一些聚氨酯泡沫中,需要添加开孔剂以获得在冷却时不收缩的泡沫。已知用于诱导开孔的添加剂包括基于硅酮的消泡剂、蜡、细分散固体、液体全氟化碳、石蜡油、长链脂肪酸,以及使用高浓度环氧乙烷制成的某些聚醚多元醇。

[0145] 抗静电剂

[0146] 在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的抗静电化合物。一些柔性泡沫用于包装、服装和其它应用,在这些应用中,期望最小化泡沫的电阻,以最小化静电荷的累积。这在传统上一直通过添加可电离的金属盐、羧酸盐、磷酸酯及其混合物来实现。这些试剂通过固有地导电或通过从空气吸收水分而起作用。期望的最终结果是泡沫表面电阻率数量级的降低。

[0147] 增容剂

[0148] 在某些实施方案中,本发明的B侧混合物包含一种或多种合适的增容剂。增容剂是使两种或更多种不混溶的成分聚集到一起并得到均匀的液体相的分子。聚氨酯工业已知许多此类分子,作为非限制性实例,这些包括:酰胺、胺、烃油、邻苯二甲酸酯、聚丁二醇和脲。

[0149] 在某些实施方案中,本发明涵盖适于形成聚氨酯泡沫的B侧混合物,其中所述B侧混合物包含:

[0150] 100重量份的多元醇组分,其中所述多元醇组分包含约5重量%到100重量%的一种或多种上文以及本文的特定实施方案和实施例中所描述的APC多元醇;

[0151] 0.01至20重量份的一种或多种如上文以及本文的特定实施方案和实施例中所描述的发泡剂;

[0152] 0至1重量份的一种或多种如上文以及本文的特定实施方案和实施例中所描述的催

化剂；

[0153] 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基本上如上文以及本文的特定实施方案和实施例中所述；以及

[0154] 0至10重量份的一种或多种添加剂，其中所述添加剂选自：增容剂、着色剂、阻燃剂、抗静电剂、抗微生物剂、UV稳定剂、增塑剂和开孔剂，其基本上如上文以及本文的特定实施方案中所述。

[0155] 预聚物

[0156] 在一些实施方案中，本发明的方法使用本文所述的APC多元醇的预聚物的形成。这可产生-OH或异氰酸酯封端的预聚物。在-OH封端的预聚物的情况下，这些材料可代替本文所述方法中的B侧中的一些或全部APC多元醇使用。

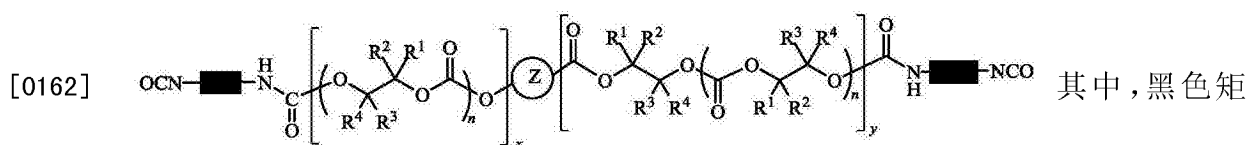
[0157] 在异氰酸酯封端的预聚物的情况下，APC可作为A侧组合物的一部分提供。在某些实施方案中，此类含有预聚物的A侧组合物在高温下或以CO<sub>2</sub>溶解在其中提供，以提供与上文所述APC多元醇在B侧组合物中时类似的优点。

[0158] 制备适于实践本发明的这些实施方案的预聚物组合物的方法描述于W0/2013158621中，其全部内容通过引用并入本文中。

[0159] 在某些实施方案中，此类异氰酸酯封端的预聚物主要由通过与聚异氰酸酯化合物反应封端的环氧化物-CO<sub>2</sub>衍生多元醇组成，其中很少有低聚反应。在某些实施方案中，此类异氰酸酯封端的预聚物包含多种经由通过与聚异氰酸酯化合物反应形成的氨基甲酸酯键连接的环氧化物-CO<sub>2</sub>衍生多元醇链段。

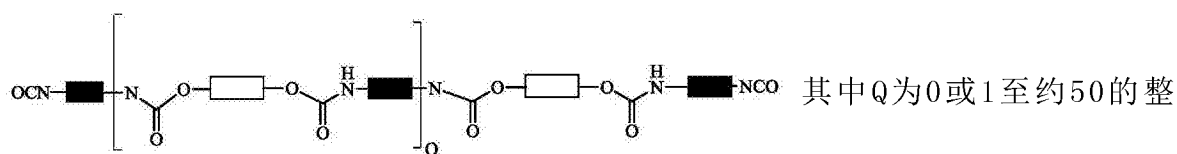
[0160] 在某些实施方案中，适于本发明的方法的预聚物是一种或多种上述APC多元醇与化学计量过量的任何一种或多种本文所述的二异氰酸酯之间的反应的结果。这些预聚物的聚合度(即预聚物链中所含的多元醇链段的平均数)可通过控制异氰酸酯的相对量，以及试剂添加顺序和反应条件进行操控。

[0161] 在某些实施方案中，预聚物包含符合下式的化合物：



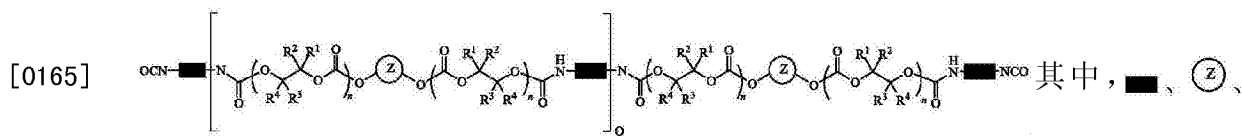
形  代表二异氰酸酯的碳骨架(例如，如果异氰酸酯是2,4-甲苯二异氰酸酯，则  将具有式 )，并且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、x和y如上文以及本文类别和子类中所定义。

[0163] 在某些实施方案中，预聚物包含符合下式的化合物：



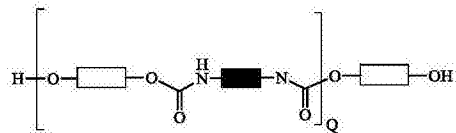
数，每个空心矩形  代表多元醇部分，其各自可以是相同或不同的，并且  如上文以及本文类别和子类中所定义。在某些这些实施方案中，一些多元醇部分衍生自一种或多种如本文所定义的APC多元醇，而其它多元醇部分可衍生自例如如本文所述的聚醚或聚酯多元醇的其它多元醇。

[0164] 在某些实施方案中,预聚物包含符合下式的链:



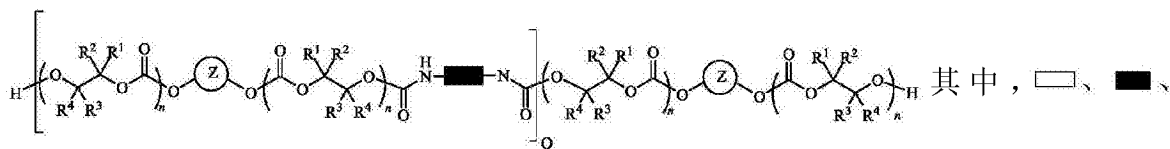
Q、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、x和y如上文以及本文类别和子类中所定义。

[0166] 在其它实施方案中,预聚物可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,预聚物具有-OH端基并且含有两个或更多个由氨基甲酸酯键连接的多元醇单元。在某些实施方案中,此类预聚物符合以下结构:



[0167] 其中 , 和Q如上文以及本文类别和子类中所定义。

[0168] 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>、n、x和y如上文以及本文类别和子类中所定义。

[0169] 附录A-APC多元醇

[0170] 本部分描述一些已用于本发明的方法和组合物的APC多元醇。本文所提及的APC多元醇衍生自一种或多种环氧化物和二氧化碳的共聚合。合适的多元醇的实例及其制备方法公开于PCT公开W02010/028362中,其全部内容通过引用并入本文中。

[0171] 对于本文所述的许多实施方案,有利的是,所用的APC多元醇具有高百分比的反应性端基。此类反应性端基典型地为羟基,但如果对多元醇进行处理以改性端基的化学性质,则可存在其它反应性官能团。此类改性材料可以氨基、巯基、烯基、羧酸基、硅烷、磷酸酯衍生物、异氰酸酯基等封端。对于本发明的目的,术语“APC多元醇”通常是指OH封端的材料的组合物,但除非另有说明,否则不排除端基改性的组合物的掺入。

[0172] 在某些实施方案中,所用APC多元醇的至少90%的端基是反应性基团。在某些实施方案中,所用APC多元醇的至少95%、至少96%、至少97%或至少98%的端基是反应性基团。在某些实施方案中,所用APC多元醇的大于99%、大于99.5%、大于99.7%或大于99.8%的端基是反应性基团。在某些实施方案中,所用APC多元醇的大于99.9%的端基是反应性基团。

[0173] 在某些实施方案中,所用APC多元醇的至少90%的端基是-OH基。在某些实施方案中,所用APC多元醇的至少95%、至少96%、至少97%或至少98%的端基是-OH基。在某些实施方案中,所用APC多元醇的大于99%、大于99.5%、大于99.7%或大于99.8%的端基是-OH基。在某些实施方案中,所用APC多元醇的大于99.9%的端基是-OH基。

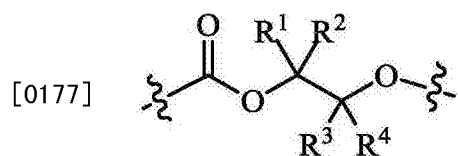
[0174] 表达多元醇组合物的-OH端基含量的另一种方法是通过报告其OH#,所述OH#使用本领域熟知的方法测量。在某些实施方案中,本发明中使用的APC多元醇的OH#大于约40。在



某些实施方案中,APC多元醇的OH#大于约50、大于约75、大于约100或大于约120。

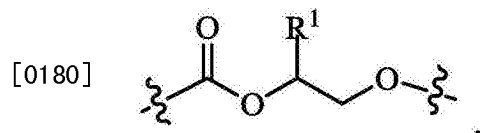
[0175] 在某些实施方案中,有利的是,APC多元醇组合物具有相当大比例的伯羟基端基。这些是包含聚(碳酸亚乙酯)的组合物标准,但对于衍生自取代的环氧化物的共聚合的多元醇,常见的是,一些或大部分链末端的-OH基是仲羟基。聚(碳酸亚丙酯)多元醇是包含羟基端基的多元醇的一个实例,所述羟基端基大部分为仲羟基端基。在某些实施方案中,对此类多元醇进行处理,以增加伯-OH端基的比例。这可通过本领域已知的方法完成,例如通过使仲羟基与例如环氧乙烷、反应性内酯等的试剂反应。在某些实施方案中,用β-内酯、己内酯等对APC多元醇进行处理以引入伯羟基端基。在某些实施方案中,用环氧乙烷对APC多元醇进行处理以引入伯羟基端基。

[0176] 在某些实施方案中,用于本发明的聚碳酸酯多元醇含有具有以下结构的主重复单元:



[0178] 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>中的任何两个或更多个可任选地连同介入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的任选取代的环。

[0179] 在某些实施方案中,用于本发明的聚碳酸酯多元醇含有具有以下结构的主重复单元:



[0181] 其中R<sup>1</sup>如上文以及本文类别、子类和实施例中所定义。

[0182] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和环氧乙烷的共聚物。在某些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和环氧丙烷的共聚物。在某些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和环己烯氧化物的共聚物。在某些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和环戊烯氧化物的共聚物。在某些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和3-乙烯基环己烷氧化物的共聚物。

[0183] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和环氧乙烷以及一种或多种选自以下的另外的环氧化物的三元共聚物:环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环己烯氧化物、3-乙烯基环己烯氧化物、表氯醇、缩水甘油酯、缩水甘油醚、氧化苯乙烯和高级α烯烃的环氧化物。在某些实施方案中,此类三元共聚物含有的重复单元大部分衍生自环氧乙烷,少量重复单元衍生自一种或多种另外的环氧化物。在某些实施方案中,三元共聚物含有约50%至约99.5%的衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于约60%的衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于75%的衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于80%的衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于85%的衍生自环氧乙烷的重复单元。

元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于90%的衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于95%的衍生自环氧乙烷的重复单元。

[0184] 在一些实施方案中,APC多元醇链包含二氧化碳和环氧丙烷以及一种或多种选自以下的另外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、环己烯氧化物、3-乙烯基环己烯氧化物、表氯醇、缩水甘油酯、缩水甘油醚、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的重复单元大部分衍生自环氧丙烷,少量重复单元衍生自一种或多种另外的环氧化物。在某些实施方案中,三元共聚物含有约50%至约99.5%的衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于60%的衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于75%的衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于80%的衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于85%的衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于90%的衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三元共聚物含有大于95%的衍生自环氧丙烷的重复单元。

[0185] 在某些实施方案中,用于本发明的APC多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ )在约500g/mol至约25,000g/mol的范围内。

[0186] 在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 小于约25,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 小于约10,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 小于约5,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约15,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约10,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约5,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约3,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约2,500g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约2,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约1,500g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol至约1,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约1,000g/mol至约5,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约1,000g/mol至约3,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约5,000g/mol至约10,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约5,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约4,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约3,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约2,500g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约2,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约1,500g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约1,000g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约850g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约750g/mol。在某些实施方案中,APC多元醇链的 $M_n$ 为约500g/mol。

[0187] 在某些实施方案中,所用的APC多元醇的特征在于,其具有窄分子量分布。这可通过APC多元醇聚合物的多分散度指数(PDI)来表示。在某些实施方案中,APC多元醇组合物的PDI小于2。在某些实施方案中,APC多元醇组合物的PDI小于1.8。在某些实施方案中,APC多元醇组合物的PDI小于1.5。在某些实施方案中,APC多元醇组合物的PDI小于1.4。在某些实施方案中,APC多元醇组合物的PDI为约1.0至1.2。在某些实施方案中,APC多元醇组合物的PDI为约1.0至1.1。

[0188] 在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物包含含有高百分比的碳酸酯键和

低含量的醚键的实质上交替的聚合物。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为85%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为90%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为91%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为92%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为93%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为94%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为95%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为96%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为97%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为98%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为99%或更大。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,平均来说,在组合物中,碳酸酯键的百分比为99.5%或更大。在某些实施方案中,上述百分比不包括存在于聚合引发剂或链转移剂中的醚键,并且仅指在环氧化物CO<sub>2</sub>共聚合过程中形成的键。

[0189] 在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,其在衍生自环氧化物CO<sub>2</sub>共聚合的聚合物链内或在任何聚合引发剂、链转移剂或可存在于聚合物中的端基内基本上不含醚键。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,对于组合物内的每条聚合物链,其平均含有少于一个醚键。在某些实施方案中,本发明的APC多元醇组合物的特征在于,其基本上不含醚键。

[0190] 在其中APC多元醇衍生自单取代的环氧化物(例如,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)的某些实施方案中,APC的特征在于,其为区域规则的。区域规则度可表示为聚合物链内以头-尾排列取向的邻接单体单元的百分比。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链的头-尾含量高于约80%。在某些实施方案中,头-尾含量高于约85%。在某些实施方案中,头-尾含量高于约90%。在某些实施方案中,头-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-尾含量通过质子或碳-13NMR谱测定。

[0191] 在某些实施方案中,可用于本发明的APC多元醇的粘度控制在特定范围内。优选的范围可取决于特定的应用,并且可控制在特定应用的正常范围内。

[0192] 在其中在刚性泡沫或热塑性组合物的配制物中使用APC多元醇的某些实施方案中,如在至少20°C但低于70°C的温度下所测量的,多元醇的粘度小于约30,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度小于约20,000cp、小于约15,000cp、小于约12,000cp或小于约10,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度为约600cp至约30,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度为约2,000cp至约20,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度为约5,000cp至约15,000cp。

[0193] 在其中在柔性泡沫的配制物中使用APC多元醇的其它实施方案中,如在至少20°C

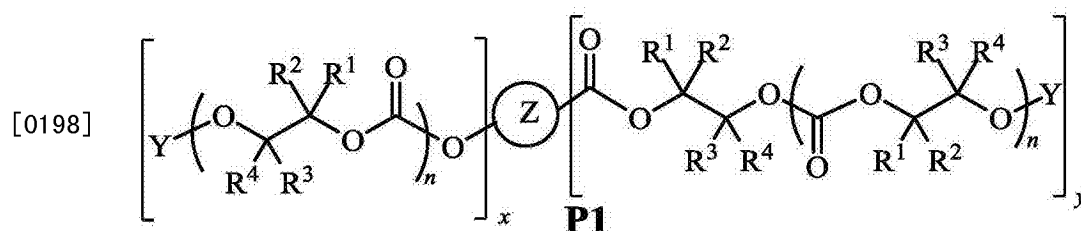
但低于70℃的温度下所测量的,多元醇的粘度小于约10,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度小于约8,000cp、小于约6,000cp、小于约3,000cp或小于约2,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度为约1,000cp至约10,000cp。在某些实施方案中,此类多元醇的粘度为约1,000cp至约6,000cp。

[0194] 在某些实施方案中,上文所述的多元醇粘度值表示在约25℃下测量的粘度。在某些实施方案中,上文的粘度值表示在约30℃、约40℃、约50℃、约60℃或约70℃下测量的粘度。

[0195] 在某些实施方案中,可用于本发明的APC多元醇的T<sub>g</sub>在特定范围内。期望的T<sub>g</sub>随应用而变化,并且可控制在特定应用的已知正常范围内。在其中在柔性泡沫组合物的配制物中使用多元醇的某些实施方案中,多元醇的T<sub>g</sub>低于约20℃。在某些实施方案中,此类多元醇的T<sub>g</sub>低于约15℃、低于约10℃、低于约5℃、低于约0℃、低于约-10℃、低于约-20℃或低于约-40℃。在某些实施方案中,此类多元醇的T<sub>g</sub>为约-30℃至约-20℃。在某些实施方案中,此类多元醇的T<sub>g</sub>为约-30℃至约-20℃。

[0196] 在其中在刚性泡沫组合物的配制物中使用APC多元醇的某些实施方案中,多元醇的T<sub>g</sub>高于约-30℃。在某些实施方案中,此类多元醇的T<sub>g</sub>高于约-20℃、高于约-10℃、高于约0℃、高于约10℃、高于约15℃或高于约25℃。在某些实施方案中,此类多元醇的T<sub>g</sub>为约-10℃至约30℃。在某些实施方案中,此类多元醇的T<sub>g</sub>为约0℃至约20℃。

[0197] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含具有结构P1的APC多元醇:



[0199] 其中,

[0200] 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>1-30</sub>脂族基、和任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂族基和任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的任何两个或更多个可任选地连同介入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的任选取代的环;

[0201] Y在每次出现时独立地为-H或者含有另一反应性端基(例如上文所述的那些)的部分的连接点;

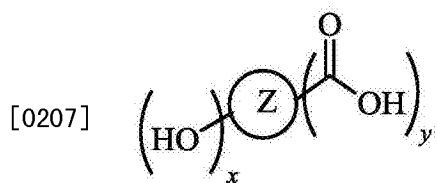
[0202] n在每次出现时独立地为约2至约100的整数;

[0203] (Z)是多价部分;并且

[0204] x和y各自独立地为0至6的整数,其中x和y的和为2至6。

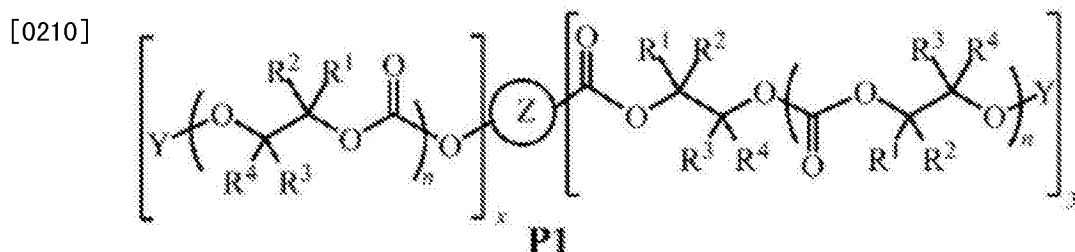
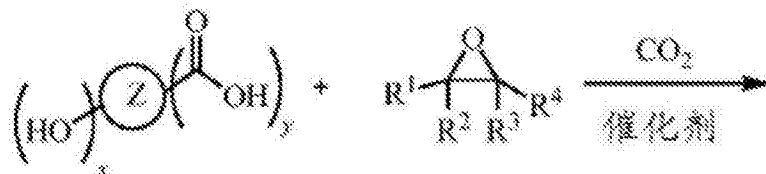
[0205] 在某些实施方案中,嵌入在APC链内的多价部分(Z)衍生自具有两个或更多个可发生环氧化物/CO<sub>2</sub>共聚合的位点的多官能链转移剂。在某些实施方案中,此类共聚合在如例示于PCT公开W0/2010/028362中的多官能链转移剂存在下进行。

[0206] 在某些实施方案中,多官能链转移剂具有下式:



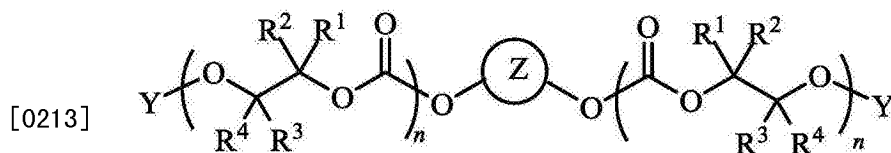
[0208] 其中  $\text{Z}$ 、 $x$  和  $y$  中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0209] 在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链从如方案2中所示的一种或多种环氧化物与二氧化碳在此类多官能链转移剂存在下的共聚合获得:



[0211] 方案2

[0212] 在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链包含具有结构P2的链:

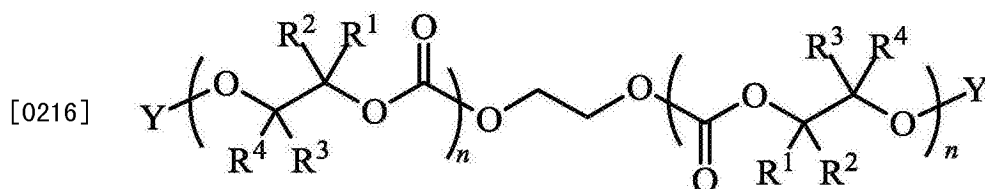


**P2**

[0214] 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Z}$  和  $n$  中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0215] 在其中APC链具有结构P2的某些实施方案中, $\text{Z}$  衍生自二元醇。在此类情况下,

$\text{Z}$  表示二元醇的含碳骨架,而与  $\text{Z}$  相邻的两个氧原子衍生自二醇的-OH基。例如,如果多官能链转移剂是乙二醇,则  $\text{Z}$  为  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  并且P2具有以下结构:



[0217] 本领域技术人员显而易见,对于本文所述的其它多官能链转移剂也是如此,即所使用的链转移剂的结构与所得多元醇中的(Z)的结构之间存在一定关系。

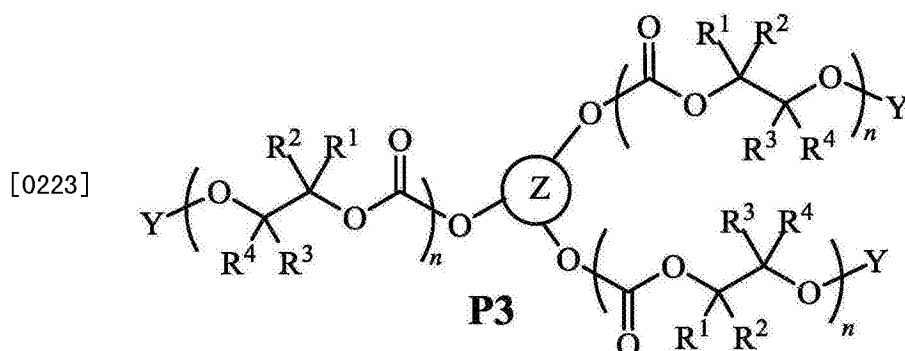
[0218] 在其中(Z)衍生自二元醇的某些实施方案中,二元醇包括C<sub>2-40</sub>二醇。在某些实施方案中,二元醇选自:1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇、1,3-环戊烷二醇、1,2-环己烷二醇、1,3-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、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、季戊四醇二醚以及任何这些的烷氧化衍生物。

[0219] 在其中(Z)衍生自二元醇的某些实施方案中,二元醇选自:二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、高级聚(乙二醇),例如数均分子量为220至约2000g/mol的那些,二丙二醇、三丙二醇和高级聚(丙二醇),例如数均分子量为234至约2000g/mol的那些。

[0220] 在其中(Z)衍生自二元醇的某些实施方案中,二元醇包括选自以下的化合物的烷氧化衍生物:二酸、二醇或羟基酸。在某些实施方案中,烷氧化衍生物包括乙氧化或丙氧化的化合物。

[0221] 在其中(Z)衍生自二元醇的某些实施方案中,二元醇包括聚合二醇。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、衍生自二醇和光气(或其反应性等效物)的聚碳酸酯多元醇;聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚碳酸酯-共聚酯、聚氧亚甲基聚合物,以及任何这些的烷氧化类似物。在某些实施方案中,聚合二醇的平均分子量小于约2000g/mol。

[0222] 在某些实施方案中,(Z)衍生自具有多于两个羟基的多元醇。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链包含其中部分(Z)衍生自三醇的APC链。在某些实施方案中,此类APC链具有结构P3:



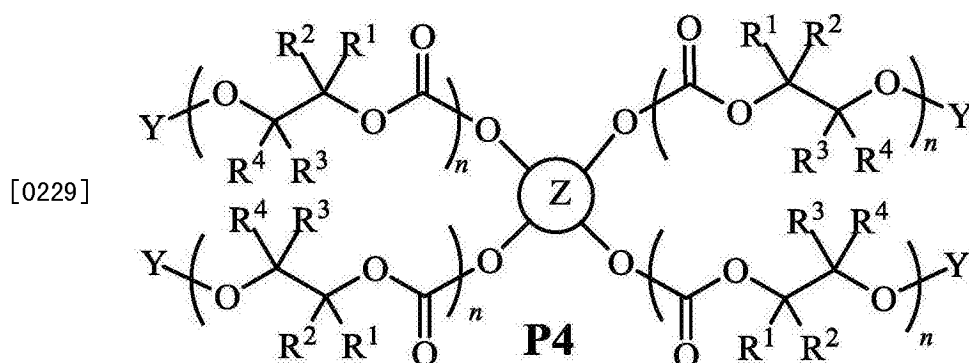
[0224] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0225] 在其中 $\textcircled{Z}$ 衍生自三醇的某些实施方案中,三醇选自:甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羟基甲基)-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、1,4-环己烷三甲醇、季戊四醇单酯、季戊四醇单醚,以及任何这些的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,烷氧基化衍生物包括乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0226] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自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,烷氧基化衍生物包括乙氧基化或丙氧基化的化合物。

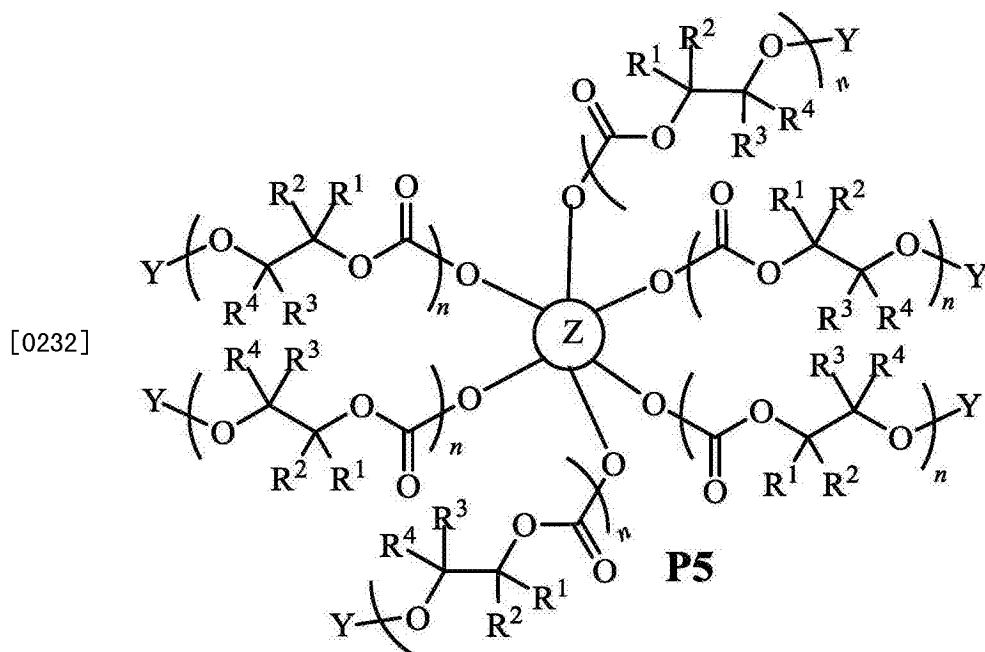
[0227] 在其中 $\textcircled{Z}$ 衍生自聚合三醇的某些实施方案中,聚合三醇选自聚醚、聚酯、羟基封端的聚烯烃、聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚氧亚甲基聚合物、聚碳酸酯-共聚酯,以及任何这些的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,烷氧基化的聚合三醇包括乙氧基化或丙氧基化的化合物。

[0228] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自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APC链包含其中部分 $\textcircled{Z}$ 衍生自四醇的APC链。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的APC链包含具有结构P4的链:



[0230] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

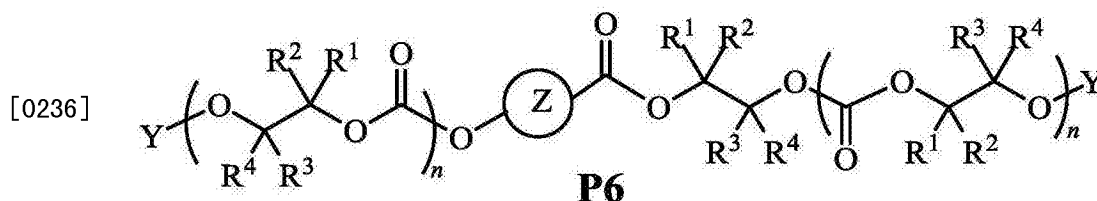
[0231] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自具有多于四个羟基的多元醇。在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自具有六个羟基的多元醇。在某些实施方案中，多元醇是二季戊四醇或其烷氧基化类似物。在某些实施方案中，多元醇是山梨醇或其烷氧基化类似物。在某些实施方案中，本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链包含具有结构P5的链：



[0233] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

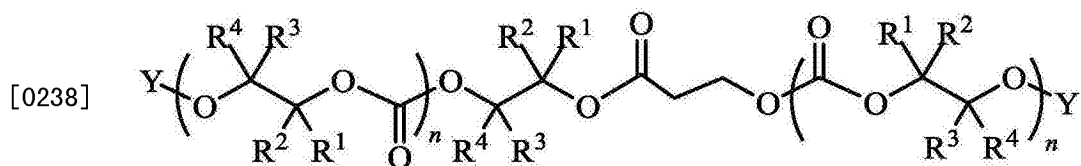
[0234] 在某些实施方案中，本发明的APC多元醇包含二官能链(例如，式P2的聚碳酸酯)与更高级官能链(例如，一种或多种式P3至P5的聚碳酸酯)的组合。

[0235] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自羟基酸。在某些实施方案中，本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链包含具有结构P6的链：



[0237] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。在此类情况下， $\textcircled{Z}$  表示羟基酸的含碳骨架，而与 $\textcircled{Z}$  相邻的酯键和碳酸酯键衍生自羟基酸的 $-CO_2H$ 基和羟基。例如，如果 $\textcircled{Z}$  衍生自3-羟基丙酸，则 $\textcircled{Z}$  为 $CH_2CH_2$ 并且P6具有以下结构：





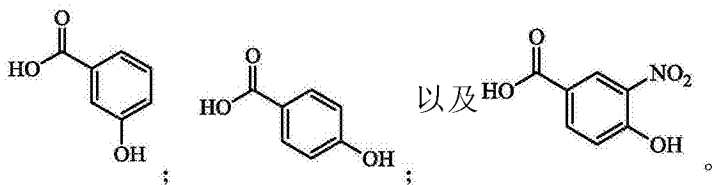
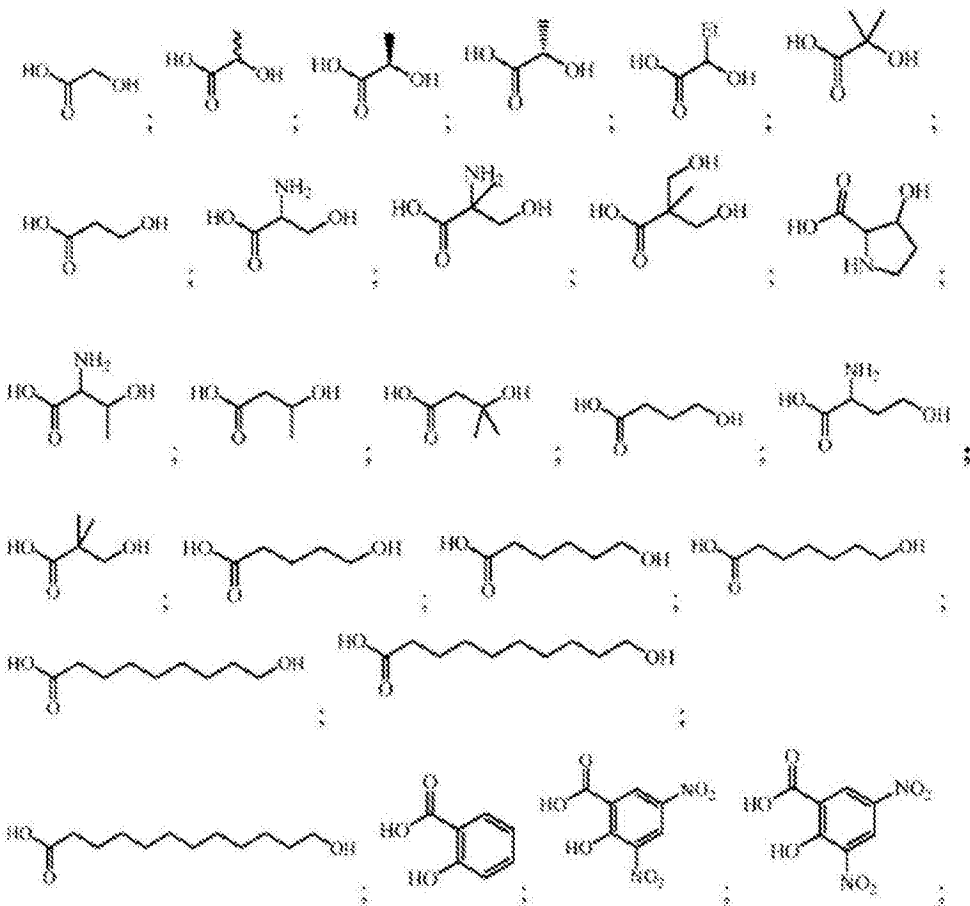
[0239] 在某些实施方案中，(Z)衍生自任选取代的C<sub>2-40</sub>羟基酸。在某些实施方案中，(Z)衍生自聚酯。在某些实施方案中，此类聚酯的分子量小于约2000g/mol。

[0240] 在某些实施方案中,羧基酸是 $\alpha$ -羧基酸。在某些实施方案中,羧基酸选自:羧基乙酸、DL-乳酸、D-乳酸、L-乳酸、柠檬酸和扁桃酸。

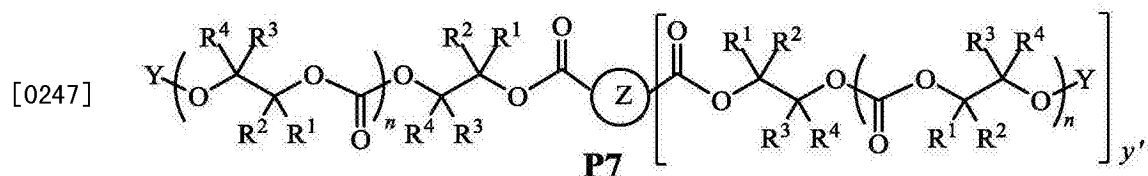
[0241] 在某些实施方案中,羧基酸是 $\beta$ -羧基酸。在某些实施方案中,羧基酸选自:3-羧基丙酸、DL-3-羧基丁酸、D-3-羧基丁酸、L-3-羧基丁酸、DL-3-羧基戊酸、D-3-羧基戊酸、L-3-羧基戊酸、水杨酸以及水杨酸的衍生物。

[0242] 在某些实施方案中,羟基酸是 $\alpha$ - $\omega$ 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。

[0243] 在某些实施方案中,羧基酸选自:

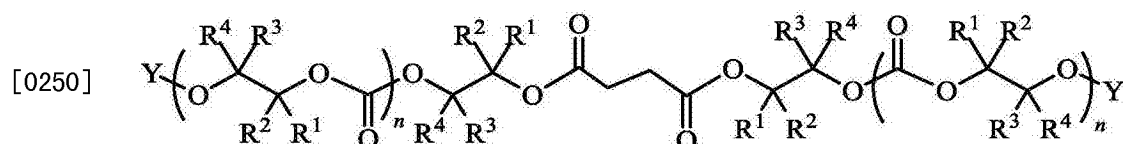


[0246] 在某些实施方案中,  $\textcircled{Z}$  衍生自聚羧酸。在某些实施方案中, 本发明的聚合物组合物中的APC多元醇链包含具有结构P7的链:



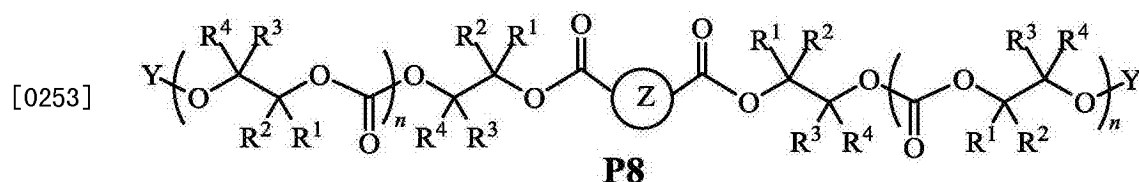
[0248] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述, 并且 $y'$ 是1至5的整数, 包括1和5。

[0249] 在其中APC多元醇链具有结构P7的实施方案中,  $\textcircled{Z}$ 表示聚羧酸的含碳骨架(或者在草酸的情况下共价键), 而与 $\textcircled{Z}$ 相邻的酯键衍生自聚羧酸的 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基。例如, 如果 $\textcircled{Z}$ 衍生自琥珀酸( $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), 则 $\textcircled{Z}$ 为 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 并且P7具有以下结构:



[0251] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

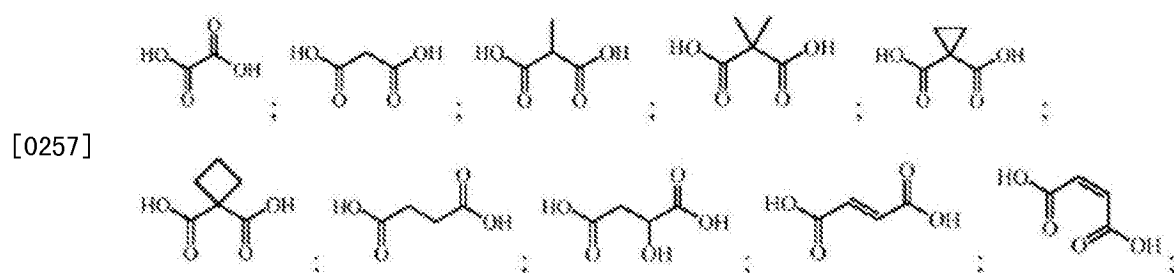
[0252] 在某些实施方案中,  $\textcircled{Z}$ 衍生自二羧酸。在某些实施方案中, 本发明的聚合物组合物中的APC链包含具有结构P8的链:

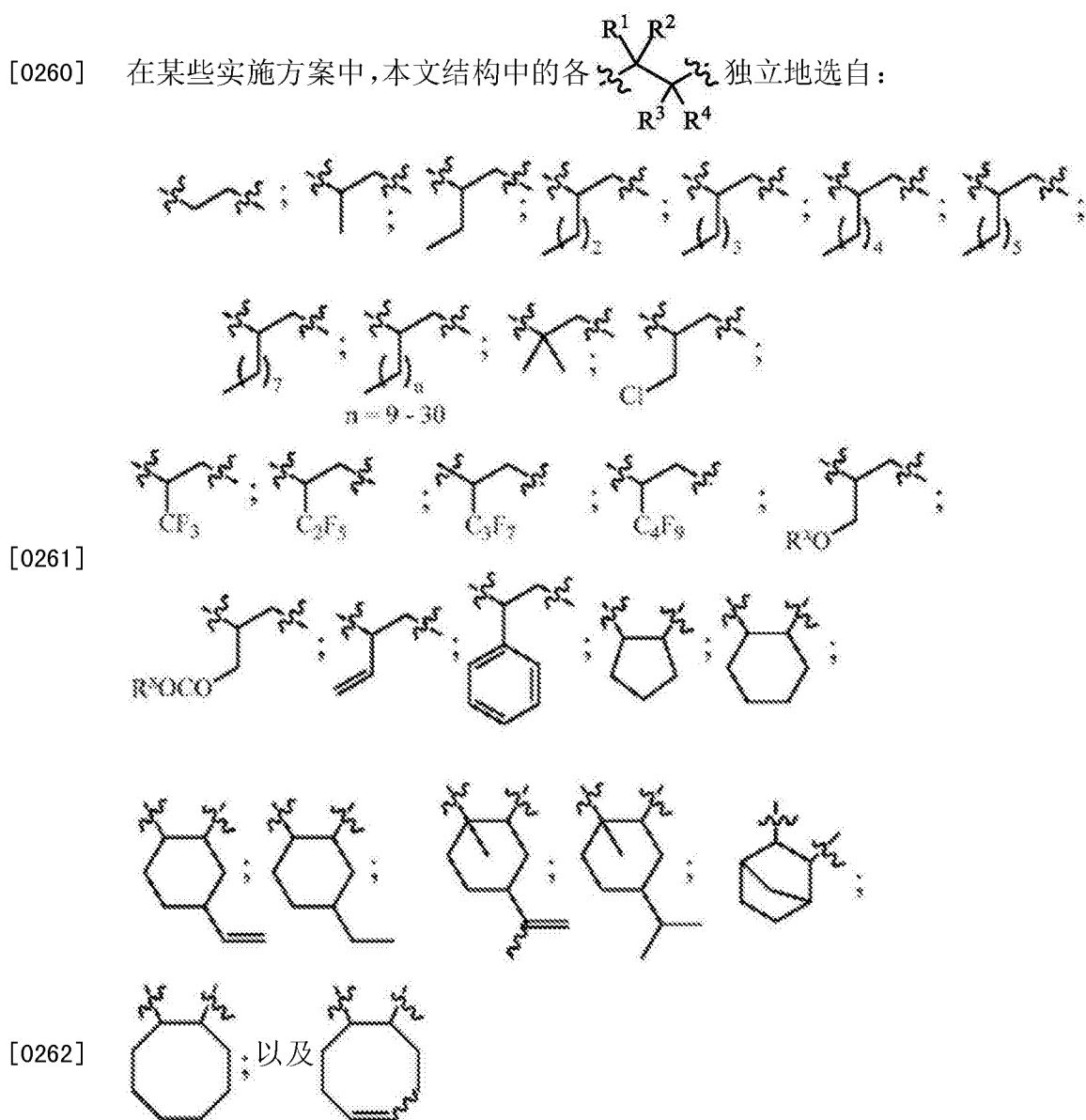
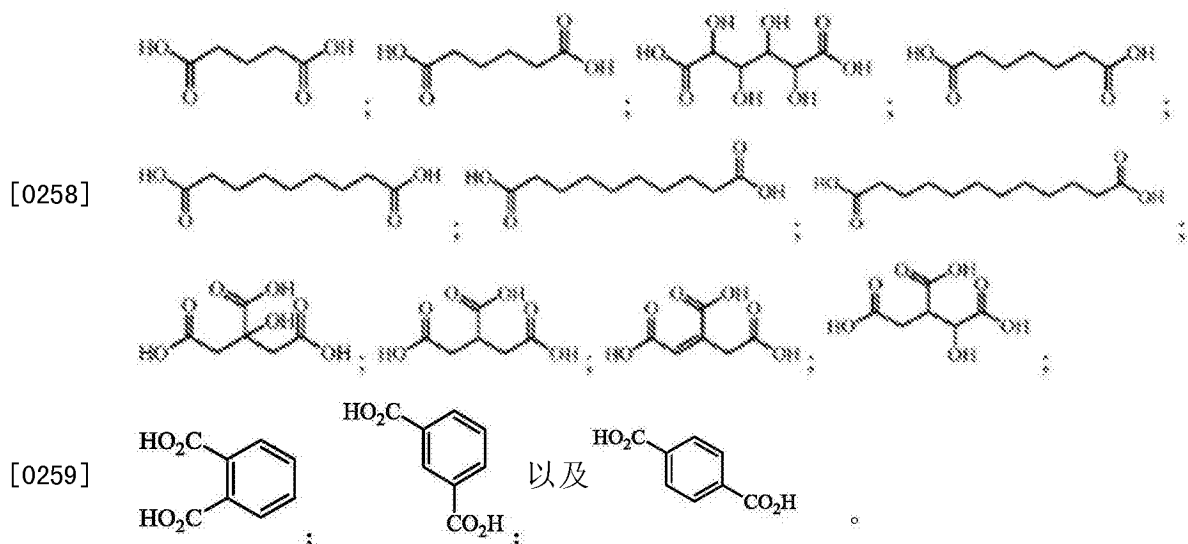


[0254] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

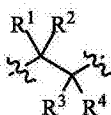
[0255] 在某些实施方案中,  $\textcircled{Z}$ 选自: 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸和壬二酸。

[0256] 在某些实施方案中,  $\textcircled{Z}$ 选自:





[0263] 其中各R<sup>x</sup>独立地为选自以下的任选取代的基团：C<sub>2-20</sub>脂族、C<sub>2-20</sub>杂脂族、3至14元碳环、6至10元芳基、5至10元杂芳基以及3至12元杂环。

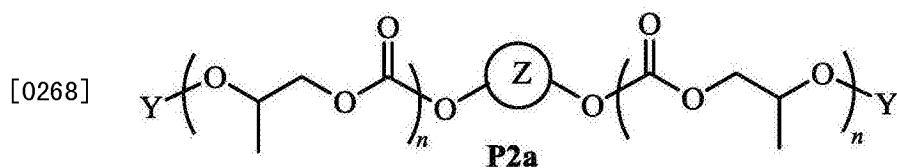
[0264] 在某些实施方案中,本文结构中的各  独立地选自:



[0265]  ; 以及

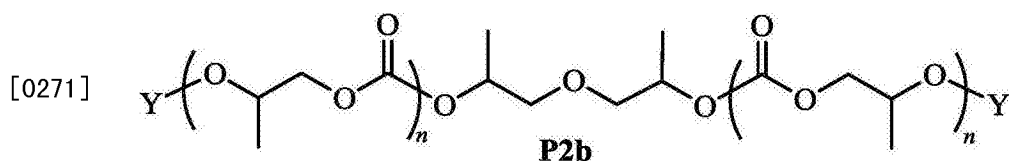
[0266] 其中R<sup>x</sup>如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0267] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



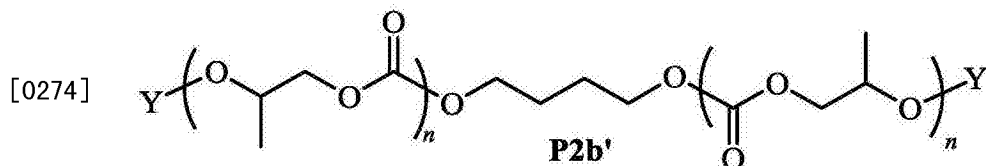
[0269] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0270] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



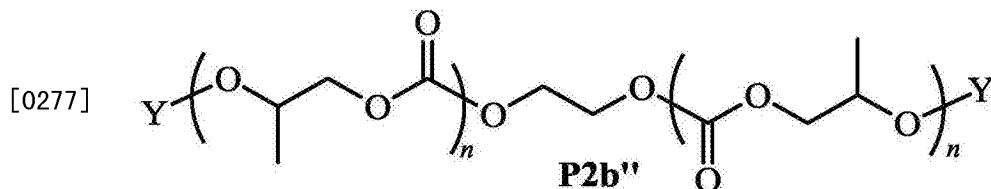
[0272] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0273] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



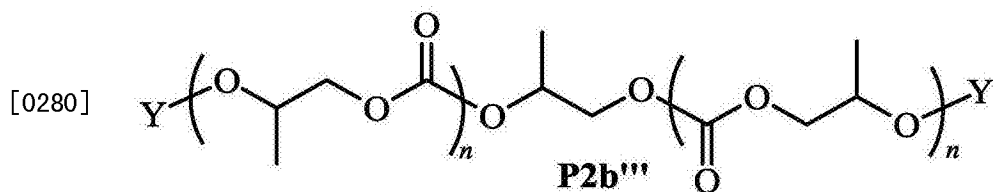
[0275] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0276] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



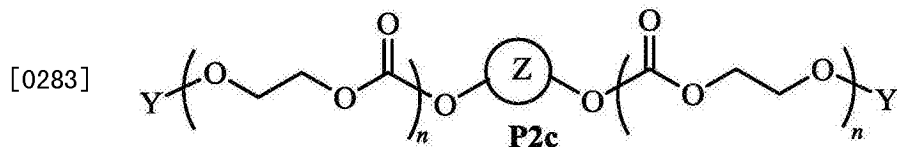
[0278] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0279] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:

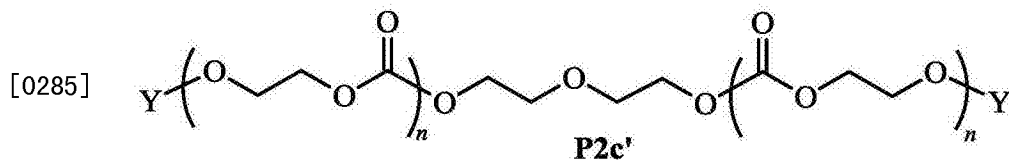


[0281] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0282] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:

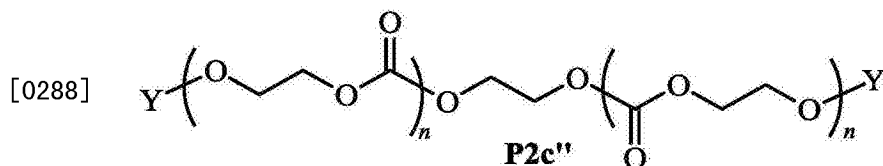


[0284] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



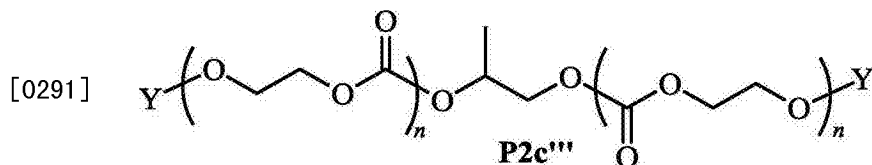
[0286] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0287] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



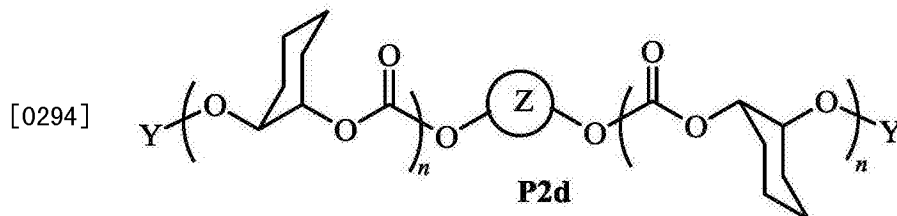
[0289] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0290] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:

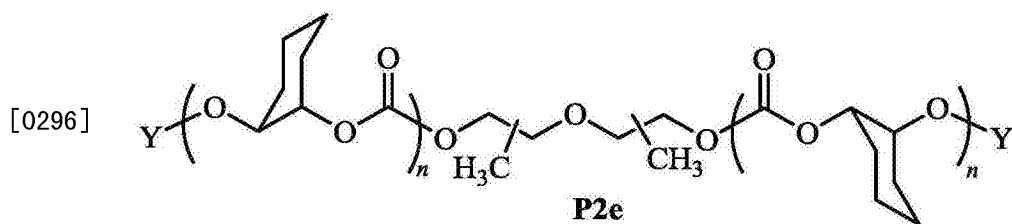


[0292] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0293] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:

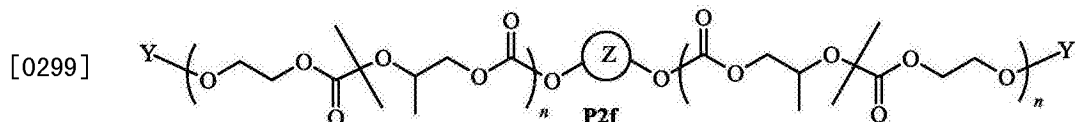


[0295] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。在某些实施方案中,APC多元醇链包含:

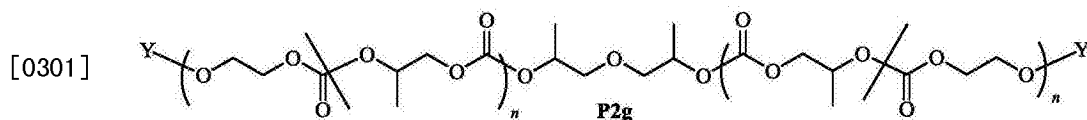


[0297] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0298] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:

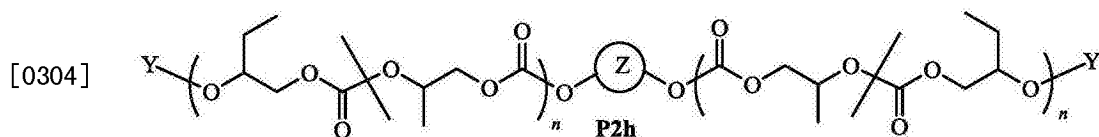


[0300] 其中 $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。在某些实施方案中,APC多元醇链包含

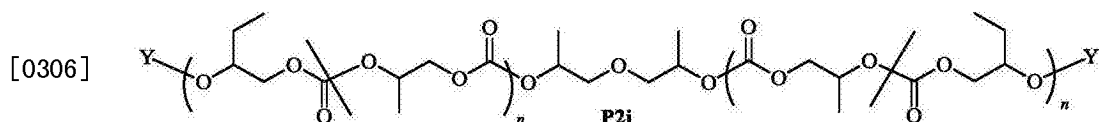


[0302] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0303] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含

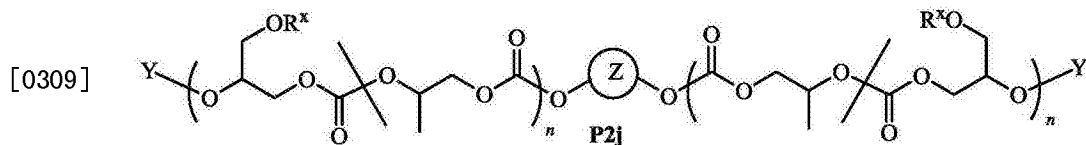


[0305] 其中 $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。在某些实施方案中,APC多元醇链包含



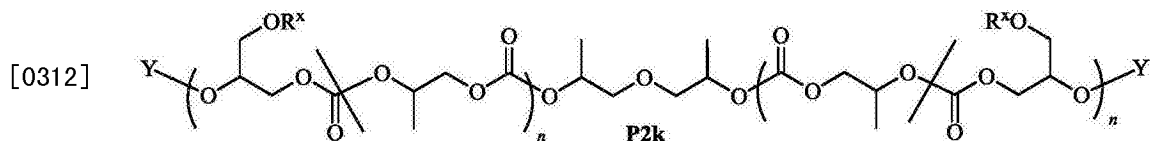
[0307] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0308] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



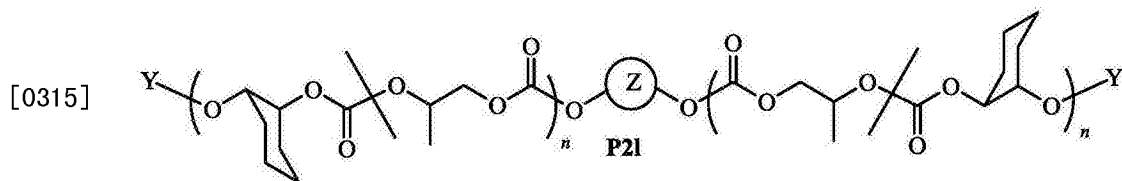
[0310] 其中 $\textcircled{Z}$ 、-Y、R<sup>x</sup>和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0311] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



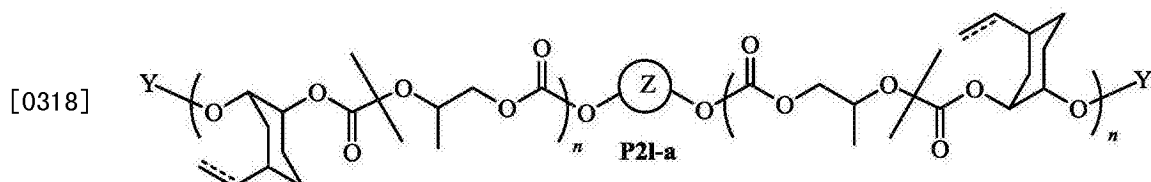
[0313] 其中-Y、R<sup>x</sup>和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0314] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



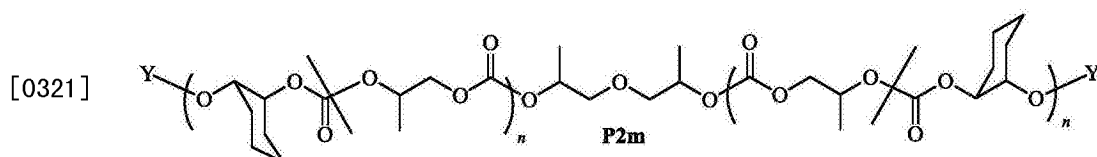
[0316] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0317] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



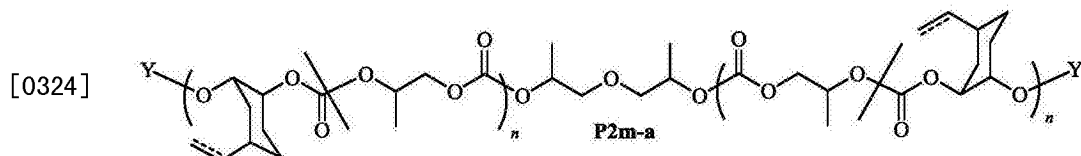
[0319] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述;并且各  $\text{==}$  独立地表示单键或双键。

[0320] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



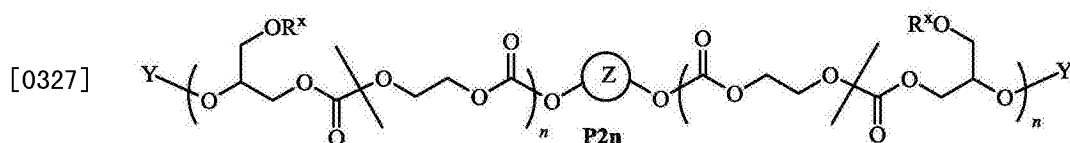
[0322] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0323] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含

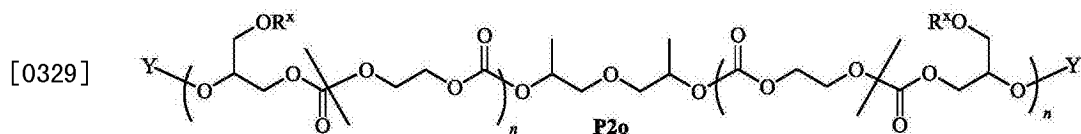


[0325] 其中-Y、 $\text{==}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0326] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含

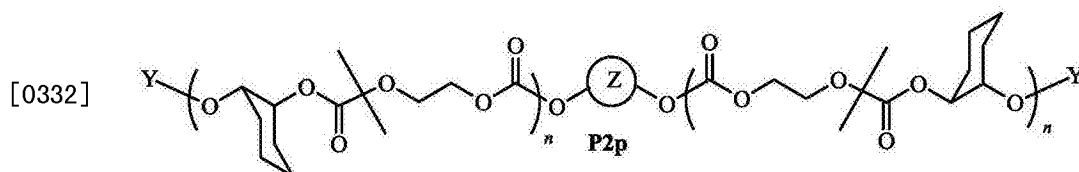


[0328] 其中  $\textcircled{Z}$ 、 $R^x$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。在某些实施方案中,APC多元醇链包含



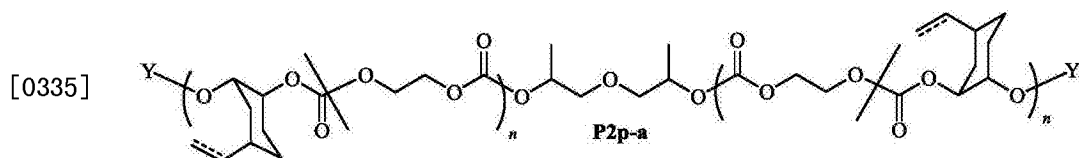
[0330] 其中-Y、 $R^x$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0331] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



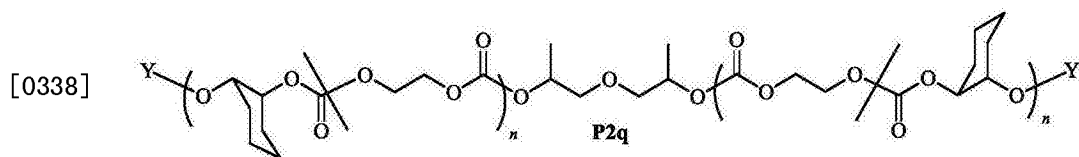
[0333] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0334] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



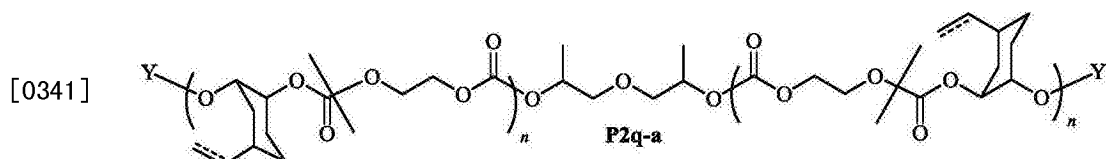
[0336] 其中-Y、 $\text{---}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0337] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



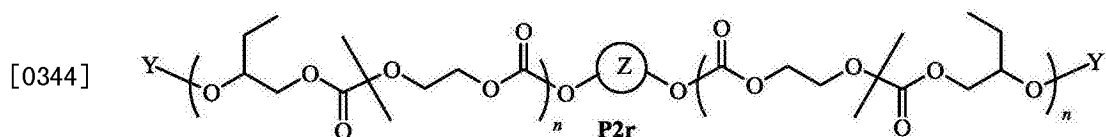
[0339] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0340] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



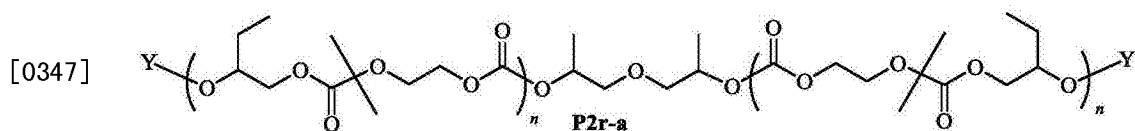
[0342] 其中-Y、 $\text{---}$ 和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0343] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含



[0345] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0346] 在某些实施方案中,APC多元醇链包含:



[0348] 其中-Y和n中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

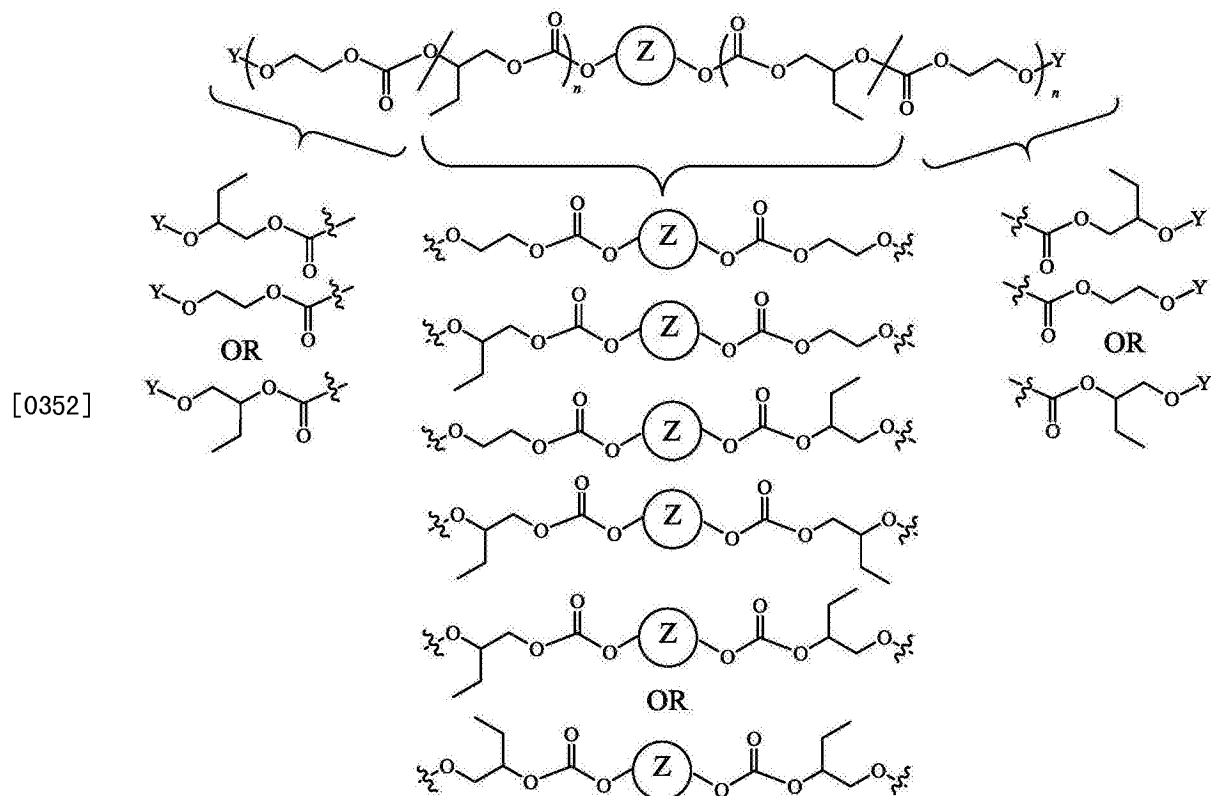
[0349] 在某些实施方案中,在结构P2a、P2c、P2d、P2f、P2h、P2j、P2l、P2l-a、P2n、P2p和P2r的聚碳酸酯中, $\textcircled{Z}$ 选自:乙二醇;二乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇;1,4-丁二醇、己二醇、1,6-己二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇,以及任何这些的烷氧基化衍生物。

[0350] 对于包含衍生自两种或更多种环氧化物的重复单元的聚碳酸酯,例如由上文所绘示的结构P2f至P2r所表示的那些,应理解,所绘制的结构可表示未明确绘示的位置异构体

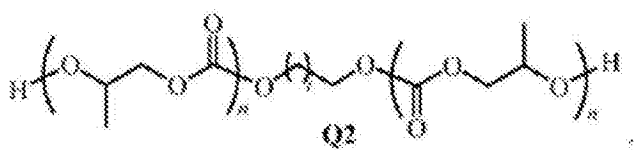
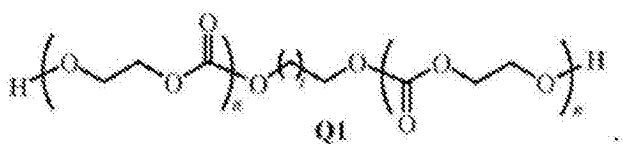


或区域异构体的混合物。例如,与聚碳酸酯链的任一端基相邻的聚合物重复单元可衍生自包含共聚物的两种环氧化物中的任一种,或者衍生自两种环氧化物中的仅一种。因此,尽管聚合物可绘制得具有连接到端基的特定重复单元,但末端重复单元可衍生自两种环氧化物中的任一种,并且给定的聚合物组合物可以不同比率包含所有可能性的混合物。这些端基的比率可受几个因素影响,包括在聚合中使用的不同环氧化物的比率、所用催化剂的结构、所用的反应条件(即温度、CO<sub>2</sub>压力等)以及反应组分的添加时间。

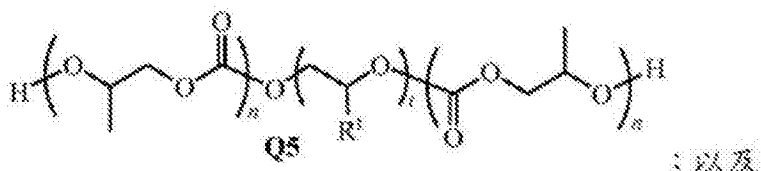
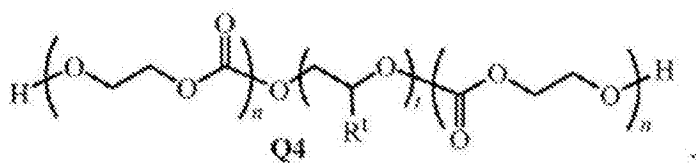
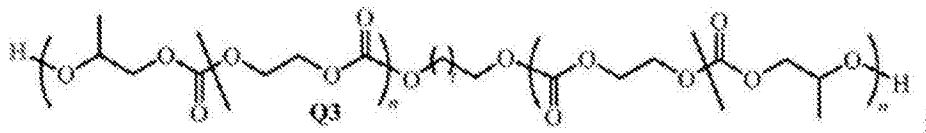
[0351] 类似地,尽管上文的图式可显示衍生自取代的环氧化物的重复单元的限定的区域化学,但在一些情况下,聚合物组合物含有区域异构体的混合物。给定聚合的区域选择性可受许多因素影响,包括所用催化剂的结构和所用的反应条件。予以澄清,这意味着由上文结构P2r表示的组合物可含有如下图中所示的几种化合物的混合物。这个图以图形形式显示了聚合物P2r的异构体,其中链图下方的结构显示与链转移剂相邻的单体单元和主聚合物链的每一侧上的端基的可能的每种区域异构体和位置异构体。聚合物上的每个端基可独立地选自左侧或右侧示出的基团,而包含链转移剂和其两个相邻的单体单元的聚合物中心部分可独立地选自所示的基团。在某些实施方案中,聚合物组合物包含这些的所有可能组合的混合物。在其它实施方案中,聚合物组合物富含这些中的一种或多种。



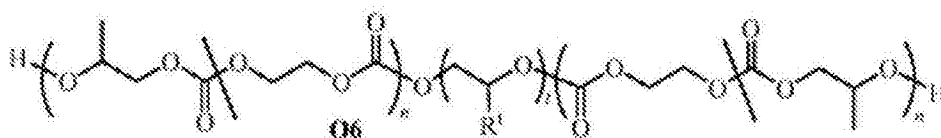
[0353] 在某些实施方案中,APC多元醇选自Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6,以及任何两种或更多种这些的混合物。



[0354]



[0355]



[0356] 其中,  $t$  是 1 至 12 的整数, 包括 1 和 12, 并且  $R^t$  在每次出现时独立地为  $-\text{H}$  或  $-\text{CH}_3$ 。

[0357] 在某些实施方案中, APC 多元醇选自:

[0358] 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 的多分散度指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0359] 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 的多分散度指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0360] 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 的多分散度指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0361] 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 的多分散度指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0362] 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 的多分散度指数、至少 85% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0363] 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 的多分散度指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0364] 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 的多分散度指数、至少 95% 的碳酸酯键和至少 98% 的  $-\text{OH}$  端基;

[0365] 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

散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0366] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0367] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0368] 式Q3的聚(碳酸亚乙酯-共聚-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的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0369] 式Q3的聚(碳酸亚乙酯-共聚-碳酸亚丙酯),其具有约500g/mol的数均分子量、小于约1.25的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0370] 式Q3的聚(碳酸亚乙酯-共聚-碳酸亚丙酯),其具有约1,000g/mol的数均分子量、小于约1.25的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0371] 式Q3的聚(碳酸亚乙酯-共聚-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的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0372] 式Q3的聚(碳酸亚乙酯-共聚-碳酸亚丙酯),其具有约3,000g/mol的数均分子量、小于约1.25的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0373] 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,各 $n$ 为约4至约16)、小于约1.25的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0374] 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的多分散度指数、至少85%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0375] 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的多分散度指数、至少85%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0376] 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的多分散度指数、至少85%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0377] 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的多分散度指数、至少85%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0378] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0379] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0380] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0381] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0382] 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的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0383] 式Q6的聚(碳酸亚乙酯-共聚-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的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0384] 式Q6的聚(碳酸亚乙酯-共聚-碳酸亚丙酯),其具有约500g/mol的数均分子量、小于约1.25的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

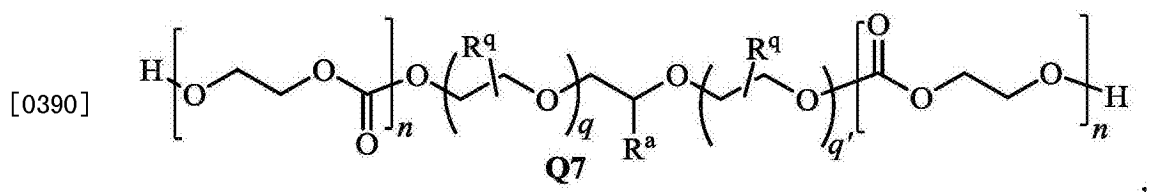
[0385] 式Q6的聚(碳酸亚乙酯-共聚-碳酸亚丙酯),其具有约1,000g/mol的数均分子量、小于约1.25的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;

[0386] 式Q6的聚(碳酸亚乙酯-共聚-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的多分散度指数、至少90%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基;以及

[0387] 式Q6的聚(碳酸亚乙酯-共聚-碳酸亚丙酯),其具有约3,000g/mol的数均分子量、小于约1.25的多分散度指数、至少95%的碳酸酯键和至少98%的-OH端基。

[0388] 在某些实施方案中,所嵌入的链转移剂 $\textcircled{z}$ 是衍生自聚合二醇或更高级多元醇的部分。在某些实施方案中,此类聚合醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇。在某些实施方案中, $\textcircled{z}$ 是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-)或者这些的组合的聚醚多元醇。在某些实施方案中, $\textcircled{z}$ 是包含二醇和二酸的反应产物或者从内酯的开环聚合获得的材料的聚酯多元醇。

[0389] 在其中 $\textcircled{z}$ 包含聚醚二醇的某些实施方案中,APC多元醇具有结构Q7:



[0391] 其中,

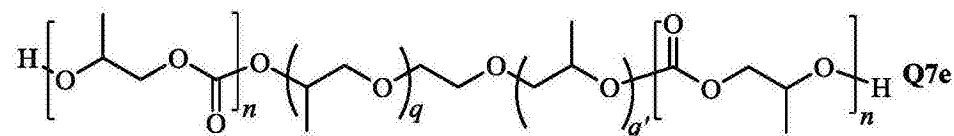
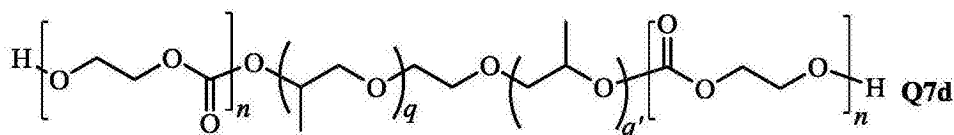
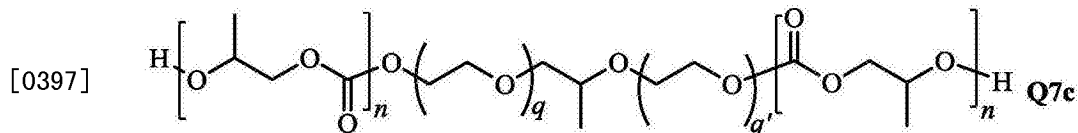
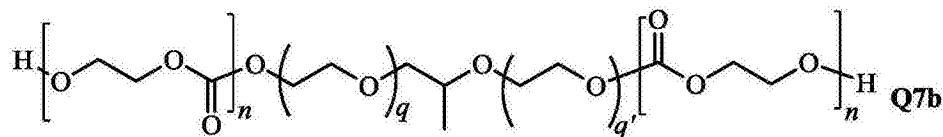
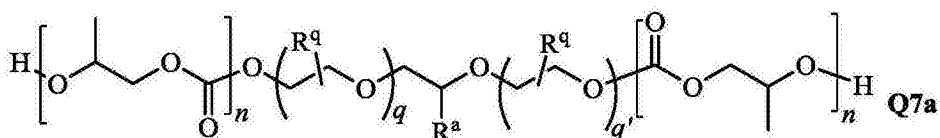
[0392] R<sup>q</sup>在聚合物链中每次出现时独立地为-H或-CH<sub>3</sub>;

[0393] R<sup>a</sup>是-H或-CH<sub>3</sub>;

[0394] q和q'独立地为约2至约40的整数;并且

[0395] 并且n如上文以及本文实施例和实施方案中所定义。

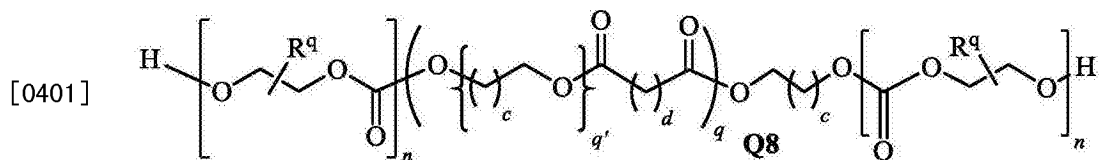
[0396] 在某些实施方案中,APC多元醇选自:



[0398] 其中 $R^a$ 、 $R^q$ 、 $q$ 、 $q'$ 和 $n$ 中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0399] 在其中APC多元醇包含符合结构Q7的化合物的某些实施方案中,部分 $\textcircled{z}$ 衍生自市售聚醚多元醇,例如在聚氨酯泡沫组合物的配制物中通常使用的那些。

[0400] 在其中 $\textcircled{z}$ 包含聚酯二醇的某些实施方案中,APC多元醇具有结构Q8:



[0402] 其中,

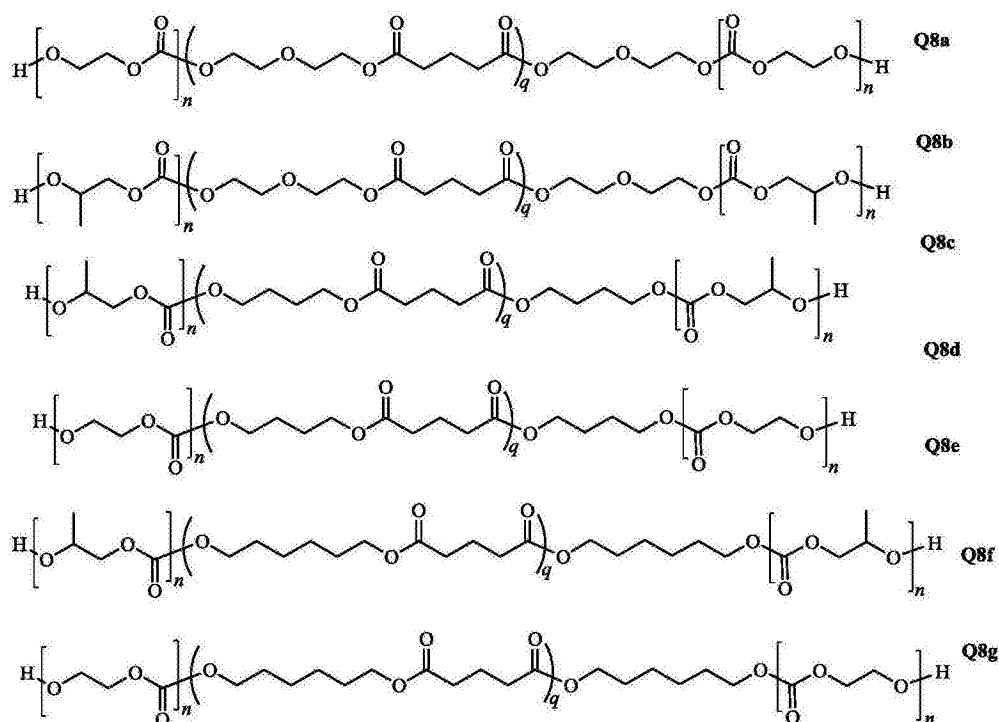
[0403]  $c$ 在聚合物链中每次出现时独立地为0至6的整数;

[0404]  $d$ 在聚合物链中每次出现时独立地为1至11的整数;

[0405]  $q'$ 在聚合物链中每次出现时独立地为1至10的整数;并且

[0406]  $R^q$ 、 $n$ 和 $q$ 中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0407] 在某些实施方案中,APC多元醇选自:



[0409] 其中n和q中的每一个如上文所定义并且如本文类别和子类中所述。

[0410] 在其中APC多元醇包含符合结构Q8的化合物的某些实施方案中,部分 $\textcircled{Z}$ 衍生自市售聚酯多元醇,例如在聚氨酯泡沫组合物的配制物中通常使用的那些。

[0411] 附录B-异氰酸酯试剂

[0412] 本部分描述一些已用于本发明的方法和组合物的聚异氰酸酯。在一些实施方案中,本发明的组合物包含异氰酸酯试剂或其反应产物。这些异氰酸酯试剂的目的是与APC多元醇上的反应性端基反应以通过链延长和/或交联形成更高分子量结构。

[0413] 聚氨酯合成领域的技术非常先进,并且非常多的异氰酸酯和相关聚氨酯前体在本领域已知并且可商购。尽管本说明书部分描述适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯,但应理解,按照本公开的教导使用替代异氰酸酯配制在本发明的范围内的另外的物质组合物在聚氨酯配制物领域技术人员的能力范围内。合适的异氰酸酯化合物和相关方法的描述可参见:Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes Ionescu,Mihail 2005(ISBN 978-1-84735-035-0),以及H.Ulrich,“Urethane Polymers,”Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,1997,各文献的全部内容通过引用并入本文中。

[0414] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂每分子包含两个或更多个异氰酸酯基团。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是二异氰酸酯。在其它实施方案中,异氰酸酯试剂是更高级聚异氰酸酯,例如三异氰酸酯、四异氰酸酯、异氰酸酯聚合物或低聚物等。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是脂族聚异氰酸酯或者脂族聚异氰酸酯的衍生物或低聚物。在其它实施方案中,异氰酸酯是芳族聚异氰酸酯或者芳族聚异氰酸酯的衍生物或低聚物。在某些实施方案中,组合物可包含任何两种或更多种上述类型异氰酸酯的混合物。

[0415] 在某些实施方案中,用于本发明的新型材料配制物中的异氰酸酯组分具有2或更大的官能度。在某些实施方案中,本发明的材料的异氰酸酯组分包含二异氰酸酯和更高级异氰酸酯的混合物,以针对给定应用进行配制实现特定官能度值。在其中本发明的组合物

是柔性泡沫或软弹性体的某些实施方案中,所用的异氰酸酯具有约2的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2至约2.7的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2至约2.5的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2至约2.3的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2至约2.2的官能度。

[0416] 在其中本发明的组合物是刚性泡沫或热塑性材料的其它实施方案中,所用的异氰酸酯具有大于2的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2.3至约4的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2.5至约3.5的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约2.6至约3.1的官能度。在某些实施方案中,此类异氰酸酯具有约3的官能度。

[0417] 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<sub>12</sub>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)、亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、1,3-双(异氰酸根甲基)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-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、对-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、异氰酸根甲基-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-异氰酸根甲基)硫代硫酸酯、1,3-双(异氰酸根甲基)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,以及任何两种或更多种这些的混合物。

[0418] 适于本发明的某些实施方案的异氰酸酯可以各种商品名购得。合适的市售异氰酸酯的实例包括以下商品名出售的材料: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)。这些商品名中的每一个涵盖多种可以各种等级和配制物获得的异氰酸酯材料。根据上述供应商供应的产品数据单中提供的信息,使用本专利申请的教导和公开内容,选择合适的市售异氰酸酯材料作为试剂以制备用于特定应用的聚氨酯组合物在聚氨酯技术领域的技术人员的能力范围内。

[0419] 在一些实施方案中,适于本发明的某些实施方案的另外的异氰酸酯以商品名Lupranate® (BASF)出售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自表1中所示的材料:

| 产品               | 说明                | % NCO | 名义官能度 |
|------------------|-------------------|-------|-------|
| Lupranate M      | 4,4' MDI          | 33.5  | 2     |
| Lupranate M5     | 4,4' MDI          | 33.5  | 2     |
| Lupranate MI     | 2,4'和4,4' MDI混合物  | 33.5  | 2     |
| Lupranate LP30   | 液体纯4,4' MDI       | 33.1  | 2     |
| Lupranate 227    | 单体/改性的MDI混合物      | 32.1  | 2     |
| 磺化二亚胺改性的MDI      |                   |       |       |
| Lupranate 5143   | 磺化二亚胺改性的4,4' MDI  | 29.2  | 2.2   |
| Lupranate MM103  | 磺化二亚胺改性的4,4' MDI  | 29.5  | 2.2   |
| Lupranate 219    | 磺化二亚胺改性的4,4' MDI  | 29.2  | 2.2   |
| Lupranate 81     | 磺化二亚胺改性的MDI       | 29.5  | 2.2   |
| Lupranate 218    | 磺化二亚胺改性的MDI       | 29.5  | 2.2   |
| 聚合MDI (PMDI)     |                   |       |       |
| Lupranate M10    | 低官能度聚合            | 31.7  | 2.2   |
| Lupranate R2500U | 聚合MDI变体           | 31.5  | 2.7   |
| Lupranate M20S   | 中等官能度聚合           | 31.5  | 2.7   |
| Lupranate M20FB  | 中等官能度聚合           | 31.5  | 2.7   |
| Lupranate M70L   | 高官能度聚合            | 31    | 3     |
| Lupranate M200   | 高官能度聚合            | 30    | 3.1   |
| 聚合MDI混合物和衍生物     |                   |       |       |
| Lupranate 241    | 低官能度聚合            | 32.6  | 2.3   |
| Lupranate 230    | 低粘度聚合             | 32.5  | 2.3   |
| Lupranate 245    | 低粘度聚合             | 32.3  | 2.3   |
| Lupranate TF2115 | 中等官能度聚合           | 32.3  | 2.4   |
| Lupranate 78     | 中等官能度聚合           | 32    | 2.3   |
| Lupranate 234    | 低官能度聚合            | 32    | 2.4   |
| Lupranate 273    | 低粘度聚合             | 32    | 2.5   |
| Lupranate 266    | 低粘度聚合             | 32    | 2.5   |
| Lupranate 261    | 低粘度聚合             | 32    | 2.5   |
| Lupranate 255    | 低粘度聚合             | 31.9  | 2.5   |
| Lupranate 268    | 低粘度聚合             | 30.6  | 2.4   |
| 所述MDI预聚物         |                   |       |       |
| Lupranate 5010   | 更高官能度预聚物          | 28.6  | 2.3   |
| Lupranate 223    | 纯MDI的低粘度衍生物       | 27.5  | 2.2   |
| Lupranate 5040   | 中等官能度, 低粘度        | 26.3  | 2.1   |
| Lupranate 5110   | 聚合MDI预聚物          | 25.4  | 2.3   |
| Lupranate MP102  | 4,4' MDI预聚物       | 23    | 2     |
| Lupranate 5090   | 特殊4,4' MDI预聚物     | 23    | 2.1   |
| Lupranate 5050   | 中等官能度, 中等NCO预聚物   | 21.5  | 2.1   |
| Lupranate 5030   | 特殊MDI预聚物          | 18.9  | NA    |
| Lupranate 5080   | 2,4'-MDI增强预聚物     | 15.9  | 2     |
| Lupranate 5060   | 低官能度, 更高MW预聚物     | 15.5  | 2     |
| Lupranate 279    | 低官能度, 更高MW预聚物     | 14    | 2     |
| Lupranate 5070   | 特殊MDI预聚           | 13    | 2     |
| Lupranate 5020   | 低官能度, 低NCO        | 9.5   | 2     |
| 甲苯二异氰酸酯(TDI)     |                   |       |       |
| Lupranate T80-   | 80/20:2,4/2,6 TDI | 48.3  | 2     |
| Lupranate T80-   | 高酸性TDI            | 48.3  | 2     |
| Lupranate 8020   | 80/20:TDI/聚合MDI   | 44.6  | 2.1   |

[0420]



[0421] 表1

[0422] 适于本发明的某些实施方案的其它异氰酸酯以商品名 Desmodur® 出售,其可购自Bayer Material Science。在某些实施方案中,异氰酸酯选自表2中所示的材料:

[0423]

| 商品名                               | 说明                                              |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>Desmodur® 2460 M</b>           | 具有高 2,4'-异构体含量的单体二苯基甲烷二异氰酸酯                     |
| <b>Desmodur® 44 M</b>             | 单体二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。                        |
| <b>Desmodur® 44 MC</b>            | Desmodur 44 MC Flakes 是单体二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。 |
| <b>Desmodur® BL 1100/1</b>        | 基于 TDI 的嵌段芳族聚异氰酸酯                               |
| <b>Desmodur® BL 1265 MPA/X</b>    | 基于 TDI 的嵌段芳族聚异氰酸酯                               |
| <b>Desmodur® BL 3175 SN</b>       | 基于 HDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                               |
| <b>Desmodur® BL 3272 MPA</b>      | 基于 HDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                               |
| <b>Desmodur® BL 3370 MPA</b>      | 基于 HDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                               |
| <b>Desmodur® BL 3475 BA/SN</b>    | 基于 HDI/IPDI 的脂族交联烤漆型氨基甲酸酯树脂                     |
| <b>Desmodur® BL 3575/1 MPA/SN</b> | 基于 HDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                               |
| <b>Desmodur® BL 4265 SN</b>       | 基于 IPDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                              |
| <b>Desmodur® BL 5375</b>          | 基于 H 12 MDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                          |
| <b>Desmodur® CD-L</b>             | Desmodur CD-L 是基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的改性异氰酸酯。       |
| <b>Desmodur® CD-S</b>             | Desmodur CD-S 是基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的改性异氰酸酯。       |
| <b>Desmodur® D XP 2725</b>        | 亲水改性的聚异氰酸酯                                      |
| <b>Desmodur® DA-L</b>             | 基于六亚甲基二异氰酸酯的亲水性脂族聚异氰酸酯                          |
| <b>Desmodur® DN</b>               | 低挥发度的脂族聚异氰酸酯                                    |
| <b>Desmodur® E 1160</b>           | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                            |
| <b>Desmodur® E 1361 BA</b>        | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                            |
| <b>Desmodur® E 1361 MPA/X</b>     | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                            |
| <b>Desmodur® E 14</b>             | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                            |
| <b>Desmodur® E 15</b>             | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                           |

[0424]

|                                    |                                                 |
|------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>Desmodur® E 1660</b>            | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                           |
| <b>Desmodur® E 1750 PR</b>         | 基于甲苯二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物                              |
| <b>Desmodur® E 20100</b>           | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的改性聚异氰酸酯预聚物。                        |
| <b>Desmodur® E 21</b>              | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| <b>Desmodur® E 2190 X</b>          | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| <b>Desmodur® E 22</b>              | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                        |
| <b>Desmodur® E 2200/76</b>         | Desmodur E 2200/76 是基于具有异构体的(MDI)的预聚物。          |
| <b>Desmodur® E 23</b>              | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| <b>Desmodur® E 29</b>              | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物。                          |
| <b>Desmodur® E 305</b>             | Desmodur E 305 是基于六亚甲基二异氰酸酯的主要线性的脂族 NCO 预聚物。    |
| <b>Desmodur® E 3265<br/>MPA/SN</b> | 基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的脂族聚异氰酸酯预聚物                     |
| <b>Desmodur® E 3370</b>            | 基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯预聚物                          |
| <b>Desmodur® E XP 2605</b>         | 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                   |
| <b>Desmodur® E XP 2605</b>         | 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                   |
| <b>Desmodur® E XP 2715</b>         | 基于 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)和己二醇己二酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物 |
| <b>Desmodur® E XP 2723</b>         | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |
| <b>Desmodur® E XP 2726</b>         | 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         |
| <b>Desmodur® E XP 2727</b>         | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。                        |
| <b>Desmodur® E XP 2762</b>         | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                   |

[0425]

|                               |                                |
|-------------------------------|--------------------------------|
| <b>Desmodur® H</b>            | 单体脂族二异氰酸酯                      |
| <b>Desmodur® HL</b>           | 基于甲苯二异氰酸酯/六亚甲基二异氰酸酯的芳族/脂族聚异氰酸酯 |
| <b>Desmodur® I</b>            | 单体环脂族二异氰酸酯。                    |
| <b>Desmodur® IL 1351</b>      | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® IL 1451</b>      | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® IL BA</b>        | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® IL EA</b>        | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯树脂            |
| <b>Desmodur® L 1470</b>       | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® L 67 BA</b>      | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® L 67 MPA/X</b>   | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® L 75</b>         | 基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯              |
| <b>Desmodur® LD</b>           | 基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的低官能度异氰酸酯      |
| <b>Desmodur® LS 2424</b>      | 具有高 2,4'-异构体含量的单体二苯基甲烷二异氰酸酯    |
| <b>Desmodur® MT</b>           | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物          |
| <b>Desmodur® N 100</b>        | 脂族聚异氰酸酯(HDI 缩二脲)               |
| <b>Desmodur® N 3200</b>       | 脂族聚异氰酸酯(低粘度 HDI 缩二脲)           |
| <b>Desmodur® N 3300</b>       | 脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体)               |
| <b>Desmodur® N 3368 BA/SN</b> | 脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体)               |
| <b>Desmodur® N 3368 SN</b>    | 脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体)               |
| <b>Desmodur® N 3386 BA/SN</b> | 脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体)               |
| <b>Desmodur® N 3390 BA</b>    | 脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体)               |
| <b>Desmodur® N 3390 BA/SN</b> | 脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体)               |
| <b>Desmodur® N 3400</b>       | 脂族聚异氰酸酯(HDI 脲二酮)               |
| <b>Desmodur® N 3600</b>       | 脂族聚异氰酸酯(低粘度 HDI 三聚体)           |
| <b>Desmodur® N 3790 BA</b>    | 脂族聚异氰酸酯(高官能 HDI 三聚体)           |
| <b>Desmodur® N 3800</b>       | 脂族聚异氰酸酯(增韧 HDI 三聚体)            |
| <b>Desmodur® N 3900</b>       | 基于六亚甲基二异氰酸酯的低粘度脂族聚异氰酸酯         |
| <b>Desmodur® N 50 BA/MPA</b>  | 脂族聚异氰酸酯(HDI 缩二脲)               |
| <b>Desmodur® N 75 BA</b>      | 脂族聚异氰酸酯(HDI 缩二脲)               |

[0426]

|                                     |                                                               |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Desmodur® N 75 MPA</b>           | 脂族聚异氰酸酯(HDI 缩二脲)                                              |
| <b>Desmodur® N 75 MPA/X</b>         | 脂族聚异氰酸酯(HDI 缩二脲)                                              |
| <b>Desmodur® NZ 1</b>               | 脂族聚异氰酸酯                                                       |
| <b>Desmodur® PC-N</b>               | Desmodur PC-N 是改性的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。                      |
| <b>Desmodur® PF</b>                 | Desmodur PF 是改性的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)。                        |
| <b>Desmodur® PL 340, 60 % BA/SN</b> | 基于 IPDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                                            |
| <b>Desmodur® PL 350</b>             | 基于 HDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                                             |
| <b>Desmodur® RC</b>                 | 甲苯二异氰酸酯(TDI)的聚异氰尿酸酯在乙酸乙酯中的溶液。                                 |
| <b>Desmodur® RE</b>                 | 三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯在乙酸乙酯中的溶液                                 |
| <b>Desmodur® RFE</b>                | 硫代磷酸三(对-异氰酸根苯基酯)在乙酸乙酯中的溶液                                     |
| <b>Desmodur® RN</b>                 | 具有脂族和芳族 NCO 基团的聚异氰尿酸酯在乙酸乙酯中的溶液。                               |
| <b>Desmodur® T 100</b>              | 纯 2,4'-甲苯二异氰酸酯(TDI)                                           |
| <b>Desmodur® T 65 N</b>             | 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)，比率为 67 :33                      |
| <b>Desmodur® T 80</b>               | 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)，比率为 80 :20                      |
| <b>Desmodur® T 80 P</b>             | 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)，比率为 80 :20，具有增加的可水解氯含量          |
| <b>Desmodur® VH 20 N</b>            | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯                                            |
| <b>Desmodur® VK</b>                 | Desmodur VK 产品是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和更高官能同系物(PMDI)的混合物。   |
| <b>Desmodur® VKP 79</b>             | Desmodur VKP 79 是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)。          |
| <b>Desmodur® VKS 10</b>             | Desmodur VKS 10 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和更高官能同系物(PMDI)的混合物。 |

[0427]

|                               |                                                                      |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>Desmodur® VKS 20</b>       | Desmodur VKS 20 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和更高官能同系物(PMDI)的混合物。        |
| <b>Desmodur® VKS 20 F</b>     | Desmodur VKS 20 F 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和更高官能同系物的混合物             |
| <b>Desmodur® VKS 70</b>       | Desmodur VKS 70 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和同系物的混合物                   |
| <b>Desmodur® VL</b>           | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯                                                 |
| <b>Desmodur® VP LS 2078/2</b> | 基于 IPDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                                                   |
| <b>Desmodur® VP LS 2086</b>   | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物                                              |
| <b>Desmodur® VP LS 2257</b>   | 基于 HDI 的嵌段脂族聚异氰酸酯                                                    |
| <b>Desmodur® VP LS 2371</b>   | 基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯预聚物。                                              |
| <b>Desmodur® VP LS 2397</b>   | Desmodur VP LS 2397 是基于聚亚丙基醚二醇和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的线性预聚物。其含有异氰酸酯基团。      |
| <b>Desmodur® W</b>            | 单体环脂族二异氰酸酯                                                           |
| <b>Desmodur® W/1</b>          | 单体环脂族二异氰酸酯                                                           |
| <b>Desmodur® XP 2404</b>      | Desmodur XP 2404 是单体聚异氰酸酯的混合物                                        |
| <b>Desmodur® XP 2406</b>      | 基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯预聚物                                               |
| <b>Desmodur® XP 2489</b>      | 脂族聚异氰酸酯                                                              |
| <b>Desmodur® XP 2505</b>      | Desmodur XP 2505 是基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和更高官能同系物(PMDI)的含有醚基的预聚物 |
| <b>Desmodur® XP 2551</b>      | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯                                                 |
| <b>Desmodur® XP 2565</b>      | 基于异佛尔酮二异氰酸酯的低粘度脂族聚异氰酸酯。                                              |
| <b>Desmodur® XP 2580</b>      | 基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯                                                  |
| <b>Desmodur® XP 2599</b>      | 含有醚基并且基于六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)的脂族预聚物                                    |
| <b>Desmodur® XP 2617</b>      | Desmodur XP 2617 是基于六亚甲基二异氰酸酯的主要线性的 NCO 预聚物。                         |
| <b>Desmodur® XP 2665</b>      | 基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。                                        |

[0428]

|                          |                                               |
|--------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>Desmodur® XP 2675</b> | 脂族聚异氰酸酯(高官能 HDI 三聚体)                          |
| <b>Desmodur® XP 2679</b> | 脂族聚异氰酸酯(HDI 脲基甲酸酯三聚体)                         |
| <b>Desmodur® XP 2714</b> | 基于六亚甲基二异氰酸酯的硅烷官能脂族聚异氰酸酯                       |
| <b>Desmodur® XP 2730</b> | 低粘度脂族聚异氰酸酯(HDI 脲二酮)                           |
| <b>Desmodur® XP 2731</b> | 脂族聚异氰酸酯(HDI 脲基甲酸酯三聚体)                         |
| <b>Desmodur® XP 2742</b> | 改性的脂族聚异氰酸酯(HDI 三聚体), 含有 SiO <sub>2</sub> 纳米颗粒 |

[0429] 表2

[0430] 在一些实施方案中,适于本发明的某些实施方案的异氰酸酯以商品名 Tolonate® (Perstorp)出售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自表3中所示的材料:

[0431]

|                     |                                       |
|---------------------|---------------------------------------|
| Tolonate™ D2        | 嵌段脂族聚异氰酸酯, 以在芳族溶剂中的 75%固体供应           |
| Tolonate™ HDB       | 粘性无溶剂的脂族聚异氰酸酯                         |
| Tolonate™ HDB-LV    | 无溶剂的低粘度脂族聚异氰酸酯                        |
| Tolonate™ HDB 75 B  | 脂族聚异氰酸酯, 以在乙酸甲氧基丙酯中的 75%固体供应          |
| Tolonate™ HDB 75 BX | 脂族聚异氰酸酯, 以 75%固体供应                    |
| Tolonate™ HDT       | 中等粘度的无溶剂的脂族聚异氰酸酯                      |
| Tolonate™ HDT-LV    | 无溶剂的低粘度脂族聚异氰酸酯                        |
| Tolonate™ HDT-LV2   | 无溶剂的非常低粘度脂族聚异氰酸酯                      |
| Tolonate™ HDT 90    | 基于 HDI 三聚体(异氰尿酸酯)的脂族聚异氰酸酯, 以 90% 固体供应 |
| Tolonate™ HDT 90 B  | 基于 HDI 三聚体(异氰尿酸酯)的脂族聚异氰酸酯, 以 90% 固体供应 |
| Tolonate™ IDT 70 B  | 基于 HDI 三聚体(异氰尿酸酯)的脂族聚异氰酸酯, 以 70% 固体供应 |
| Tolonate™ IDT 70 S  | 基于 HDI 三聚体(异氰尿酸酯)的脂族聚异氰酸酯, 以 70% 固体供应 |
| Tolonate™ X FD 90 B | 基于 HDI 三聚体的高官能度快速干燥脂族聚异氰酸酯, 以 90%固体供应 |

[0432] 表3

[0433] 在一些实施方案中,适于本发明的某些实施方案的异氰酸酯以商品名 Mondur® 出售,其可购自Bayer Material Science。在某些实施方案中,异氰酸酯选自表4中所示的材料:

[0434]

| 商品名                     | 说明                                                                                                     |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MONDUR 445</b>       | TDI/MDI 掺合物聚异氰酸酯；甲苯二异氰酸酯和聚合二苯基甲烷二异氰酸酯的掺合物；NCO 重量为 44.5-45.2%                                           |
| <b>MONDUR 448</b>       | 改性的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)预聚物；NCO 重量为 27.7%；在 25℃下的粘度为 140 mPa·s；当量为 152；官能度为 2.2                           |
| <b>MONDUR 489</b>       | 改性的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 31.5%；在 25℃下的粘度为 700 mPa·s；当量为 133；官能度为 3.0                              |
| <b>MONDUR 501</b>       | 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 重量为 19.0%；在 25℃下的粘度为 1,100 mPa·s；当量为 221；官能度为 2                 |
| <b>MONDUR 541</b>       | 聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；用于复合木材产品和作为粘合剂配制物中的原材料的结合剂；NCO 重量为 31.5%；在 25℃下的粘度为 200 mPa·s                       |
| <b>MONDUR 582</b>       | 聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；用于复合木材产品和作为粘合剂配制物中的原材料的结合剂；NCO 重量为 31.0%；在 25℃下的粘度为 200 mPa·s                       |
| <b>MONDUR 541-Light</b> | 聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 32.0%；在 25℃下的粘度为 70 mPa·s；当量为 131；官能度为 2.5                                  |
| <b>MONDUR 841</b>       | 改性的聚合 MDI 预聚物；NCO 重量为 30.5%；酸性重量为 0.02%；胺当量为 132；在 25℃下的粘度为 350 mPa·s；在 25℃下的比重为 1.24；闪点，PMCC, °F >200 |
| <b>MONDUR 1437</b>      | 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 重量为 10.0%；在 25℃下的粘度为 2,500 mPa·s；当量为 420；官能度为 2                   |
| <b>MONDUR 1453</b>      | 改性的二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI)；基于聚亚丙基醚二醇(PPG)的异氰酸酯封端的聚醚预聚物；NCO 重量为 16.5%；在 25℃下的粘度为 600 mPa·s；当量为 254；官能度为 2      |

[0435]

|                       |                                                                                                                                                                              |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MONDUR 1515</b>    | 改性的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)预聚物；用于制备刚性聚氨酯泡沫，尤其用于器械工业；NCO 重量为 30.5%；在 25℃下的粘度为 350 mPa·s                                                                                             |
| <b>MONDUR 1522</b>    | 改性的单体 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI)；NCO 重量为 29.5%；在 25℃下的粘度为 50 mPa·s；当量为 143；官能度为 2.2                                                                                               |
| <b>MONDUR MA-2300</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 重量为 23.0%；在 25℃下的粘度为 450 mPa·s；当量为 183；官能度为 2.0                                                                                 |
| <b>MONDUR MA 2600</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 重量为 26.0%；在 25℃下的粘度为 100 mPa·s；当量为 162；官能度为 2.0                                                                                 |
| <b>MONDUR MA 2601</b> | 芳族二异氰酸酯掺合物，与含有 2,4'-异构体的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)掺合的脲基甲酸酯改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)；NCO 重量为 29.0%；在 25℃下的粘度为 60 mPa·s；当量为 145；官能度为 2.2                                                |
| <b>MONDUR MA 2603</b> | 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)掺合的异氰酸酯封端的(MDI)预聚物；NCO 重量为 16.0%；在 25℃下的粘度为 1,050 mPa·s；当量为 263；官能度为 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 重量为 29.0%；在 25℃下的粘度为 40 mPa·s；当量为 145；官能度为 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 重量为 19.0%；在 25℃下的粘度为 400 mPa·s；当量为 221；官能度为 2.0                                                                                                |
| <b>MONDUR MA-2904</b> | 脲基甲酸酯改性的 MDI 聚醚预聚物；NCO 重量为 12.0%；在 25℃下的粘度为 1,800 mPa·s；当量为 350；官能度为 2.0                                                                                                     |
| <b>MONDUR MB</b>      | 高纯度等级的二官能异氰酸酯，二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯；用于制备聚氨酯弹性体、粘合剂、涂料和中间体聚氨酯产品；外观为无色固体或液体；在 50℃±15.5 下的比重为 1.19；闪点为 202℃ PMCC；粘度(熔化形式)为 4.1 mPa·S；体密度为 10 lb/gal (熔融)或 9.93 lb/gal (熔化)；冻结温度为 39℃ |

[0436]



|                        |                                                                                                                                                                           |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MONDUR MLQ</b>      | 单体二苯基甲烷二异氰酸酯；用于泡沫、铸塑弹性体、涂料和粘合剂；外观为浅黄色澄清液体；NCO 重量为 33.4%；在 25℃下的比重为 1.19；闪点为 196℃，DIN 51758；冻结温度为 11-15℃                                                                   |
| <b>MONDUR MQ</b>       | 高纯度等级的二官能异氰酸酯，二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯(MDI)；用于制备固体聚氨酯弹性体、粘合剂、涂料和中间体聚氨酯产品；外观为无色固体或液体；在 50℃下的比重为 1.19；闪点为 202℃ PMCC；粘度为 4.1 mPa·s；体密度为 10 lb./gal (熔融)或 9.93 lb./gal (熔化)；冻结温度为 39℃ |
| <b>MONDUR MR</b>       | 聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 31.5%；在 25℃下的粘度为 200 mPa·s；当量为 133；官能度为 2.8                                                                                                    |
| <b>MONDUR MR LIGHT</b> | 聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 31.5%；在 25℃下的粘度为 200 mPa·s；当量为 133；官能度为 2.8                                                                                                    |
| <b>MONDUR MR-5</b>     | 聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 32.5%；在 25℃下的粘度为 50 mPa·s；当量为 129；官能度为 2.4                                                                                                     |
| <b>MONDUR MRS</b>      | 富含 2,4'的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 31.5%；在 25℃下的粘度为 200 mPa·s；当量为 133；官能度为 2.6                                                                                            |
| <b>MONDUR MRS 2</b>    | 富含 2,4'的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 33.0%；在 25℃下的粘度为 25 mPa·s；当量为 127；官能度为 2.2                                                                                             |
| <b>MONDUR MRS-4</b>    | 富含 2,4'的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 32.5%；在 25℃下的粘度为 40 mPa·s；当量为 129；官能度为 2.4                                                                                             |
| <b>MONDUR MRS-5</b>    | 富含 2,4'的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)；NCO 重量为 32.3%；在 25℃下的粘度为 55 mPa·s；当量为 130；官能度为 2.4                                                                                             |
| <b>MONDUR PC</b>       | 改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(mMDI)；NCO 重量为 25.8%；在 25℃下的粘度为 145 mPa·s；当量为 163；官能度为 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 重量为 22.9%；在 25℃下的粘度为 650 mPa·s；当量为 183；官能度为 2                                                                                            |
| <b>MONDUR TD-65</b>    | 单体甲苯二异氰酸酯(TDI)；2,4 TDI 和 2,6 TDI 的 65/35 混合物；NCO 重量为 48%；在 25℃下的粘度为 3 mPa·s；当量为 87.5；官能度为 2                                                                               |

[0437]

|                                         |                                                                                                |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MONDUR TD-80<br/>GRADE A</b>         | 单体甲苯二异氰酸酯(TDI): 2,4 异构体和 2,6 异构体的 80/20 混合物; NCO 重量为 48%; 在 25℃下的粘度为 5 mPa·s; 当量为 87.5; 官能度为 2 |
| <b>MONDUR TD-80<br/>GRADE A/GRADE B</b> | 单体甲苯二异氰酸酯(TDI): 2,4 异构体和 2,6 异构体的 80/20 混合物; NCO 重量为 48%; 在 25℃下的粘度为 5 mPa·s; 当量为 87.5; 官能度为 2 |

[0438] 表4

[0439] 在某些实施方案中,一种或多种上述异氰酸酯组合物以聚氨酯泡沫制造领域已知的A侧混合物的典型配制物提供。此类A侧混合物可包含通过摩尔过量的一种或多种聚异氰酸酯与包含反应性官能团,例如醇、胺、硫醇、羧酸等的反应性分子的反应形成的预聚物。A侧混合物也可包含溶剂、表面活性剂、稳定剂以及本领域已知的其它添加剂。

[0440] 其它实施方案

[0441] 以上是对本发明的某些非限制性实施方案的描述。因此,应理解,本文所述的本发明的实施方案仅仅是对本发明的原理的应用进行说明。本文中提及所说明的实施方案的细节并非旨在限制权利要求的范围,所述权利要求本身叙述了视为对本发明必不可少的那些特征。