



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104245788 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201280066778. 1

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313

(22) 申请日 2012. 11. 12

代理人 孟锐

(30) 优先权数据

61/558, 983 2011. 11. 11 US

(51) Int. Cl.

C08G 63/08 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 67/04 (2006. 01)

2014. 07. 11

C09D 167/04 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08J 7/04 (2006. 01)

PCT/US2012/064709 2012. 11. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/071256 EN 2013. 05. 16

(71) 申请人 赛格提斯公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 D·J·扬特兹 B·D·马伦

C·M·雷比格 M·D·洛德沃金

V·巴达瑞纳拉亚纳

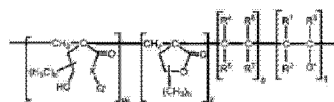
F·T·斯托勒梅尔

权利要求书21页 说明书52页

(54) 发明名称

聚(内酯)、其制造方法和用途

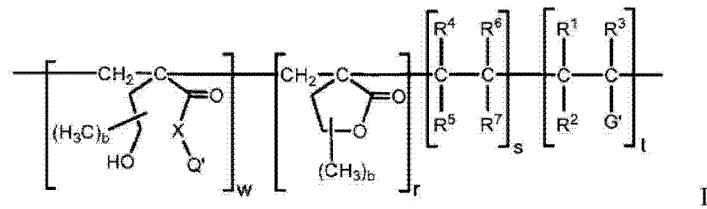
(57) 摘要



①一种式

(I) 的聚(内酯), 其中 $b = 0$ 或 1 ; $w:r:s:t$ 的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 且 $w+s+t$ 为至少 1 ; R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基; R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的; Q 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中另外的聚合物主链包括式 I 的单元; G 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基。

1. 一种聚(内酯),包括式 I 的单元



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中

w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, 且

$w+s+t$ 为至少 1 ;

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I 性质的官能团, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

Q' 是任选地包含杂原子的 C_{1-30} 烷基, 其中 Q' 共价地键合至至少第二聚合物主链, 其中所述第二聚合物主链包括式 I 的单元;

X 是亲核体残基;

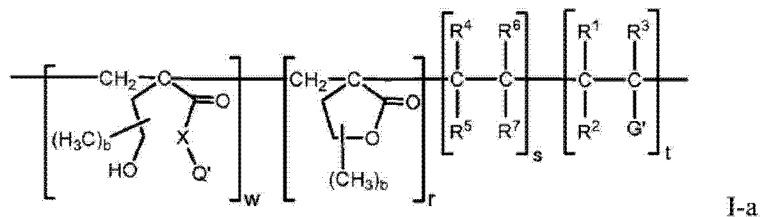
G' 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I 的单元;

当 $w > 0$ 时, 单元的总数目 ($w+r+s+t$) 是 100 或更大,

当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, 单元的总数目 ($r+s+t$) 是 $5,000$ 或更大;

当 $w = 0$ 且 $t = 0$ 时, 单元的总数目 ($r+s$) 有效提供 $5,000$ 或更大的重均分子量。

2. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-a



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0.01-30)$, 其中 w 是后反应的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 条件是 t 为至少 1 ;

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-a 性质的官能团, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-a 的单元;

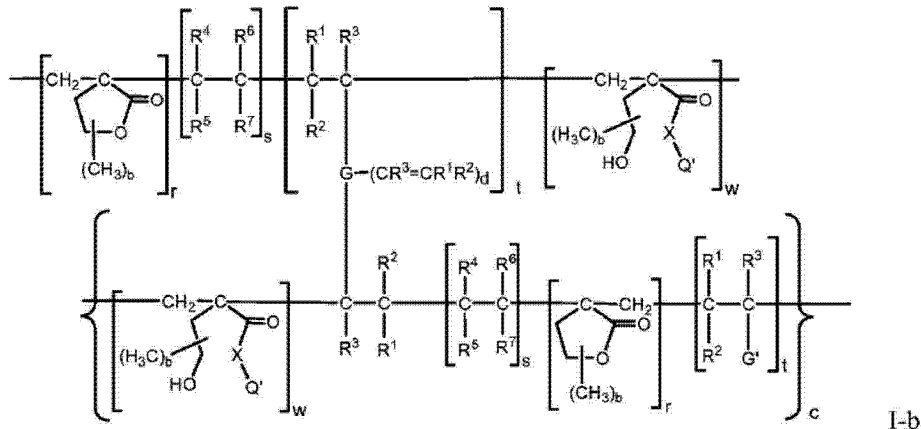
G^- 是到另外的聚合物主链的单键,或 G^- 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基,其中所述另外的聚合物主链包括式 I-a 的单元;

当 $w > 0$ 时,单元的总数目 ($w+r+s+t$) 是 100 或更大,

当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时,单元的总数目 ($r+s+t$) 是 5,000 或更大;

当 $w = 0$ 且 $t = 0$ 时,单元的总数目 ($r+s$) 有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

3. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯),具有式 I-b



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0.01-30)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, 且 t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

w, r, s 和 t 的每个值独立于 w, r, s 和 t 的任何其他值;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-b 性质的官能团, 且 R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

Q^- 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基;

G^- 是到另外的聚合物主链的单键,或 G^- 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基;

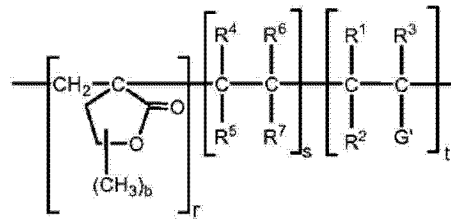
G 是单键或 C_{1-30} 烃基;

$c = 1-5$ 且 $d = 0-5$, 条件是 $c+d = 1-5$, 且

当 $w > 0$ 时,单元的总数目 ($w+r+s+t$) 是 100 或更大,

当 $w = 0$ 时,单元的总数目 ($r+s+t$) 是 5,000 或更大。

4. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯),具有式 I-c



I-c

其中

每个 $b = 0$ 或 1 ；

$r:s:t$ 的摩尔比率 = $(99.9-2) : (0-98) : (0-30)$ ，其中 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目， s 是共聚单体重复单元的数目， t 是交联的重复单元的数目， $s+t$ 为至少 1 ；

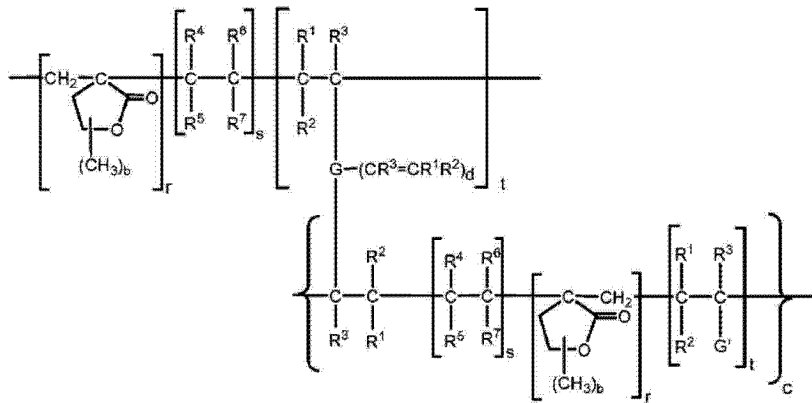
R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ；

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）I-c 性质的官能团， R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ；

G^- 是到另外的聚合物主链的单键，或 G^- 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基 ；且

单元的总数目 $(r+s+t)$ 是 $5,000$ 或更大。

5. 根据权利要求 1 所述的聚（内酯），具有式 I-d



I-d

其中

每个 $b = 0$ 或 1 ；

$r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(99.9-2) : (0-98) : (0-30)$ ，其中 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目， s 是共聚单体重复单元的数目， t 是交联的重复单元的数目，且 $s+t =$ 至少 1 ，且

r, s 和 t 中的每个值独立于 r, s 和 t 的任何其他值 ；

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ；

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）I-d 性质的官能团，且 R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ；

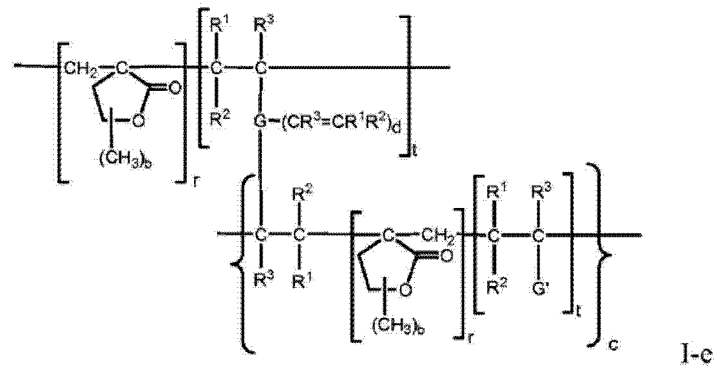
G^- 是到另外的聚合物主链的单键，或 G^- 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基，

G 是单键或 C_{1-30} 烃基 ；

当 $t > 0$ 时， $c = 0-5$ 且 $d = 0-5$ ，条件是 $c+d = 1-5$ ；且

单元的总数目 (r+s+t) 是 5,000 或更大。

6. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-e



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$r:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(99.99-70):(0.01-30)$, 其中 r 和 t 的每个值独立于 r 和 t 的任何其他值, 且

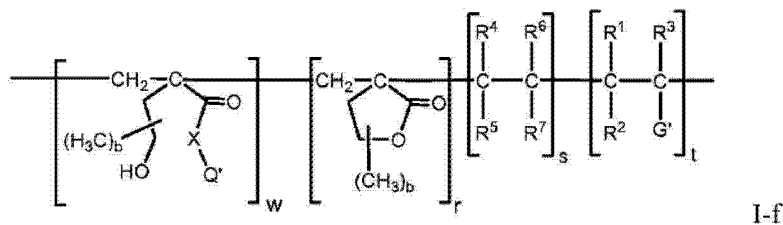
R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

G 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基,

G 是单键或 C_{1-30} 烷基;

$c = 1-5$ 且 $d = 0-4$, 条件是 $c+d = 1-5$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-f



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-98):(0-30)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, 且 t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

w 、 r 、 s 和 t 的每个值独立于 w 、 r 、 s 和 t 的每个其他值;

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

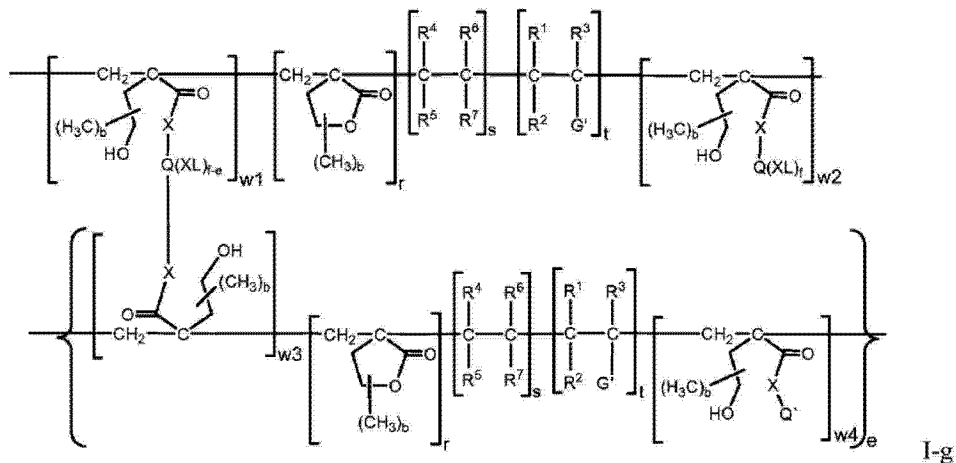
R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-f 性质的官能团, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

G 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-f 的单元; 且

单元的总数目 ($w+r+s+t$) 是 5,000 或更大。

8. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-g



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-98):(0-30)$, 其中

$(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1, w_2 是所述第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

s 是共聚单体重复单元的数目,

t 是交联的重复单元的数目, 且

w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的每个值独立于 w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的任何其他值, 并且; 且

Q^1 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-g 的单元;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-g 性质的官能团, $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

G^1 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G^1 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

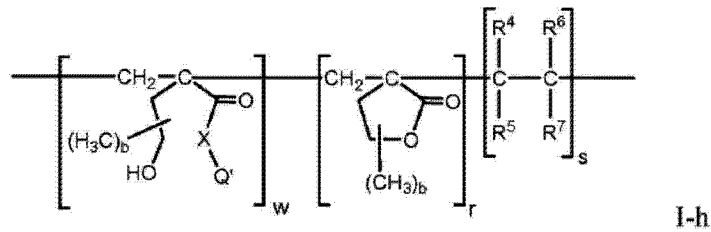
Q 是 C_{1-30} 烷基, X 是亲核体残基;

L 是离去基团;

$f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

单元的总数目 ($w_1+w_2+w_3+w_4+r+s+t$) 是 100 或更大。

9. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-h



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ；

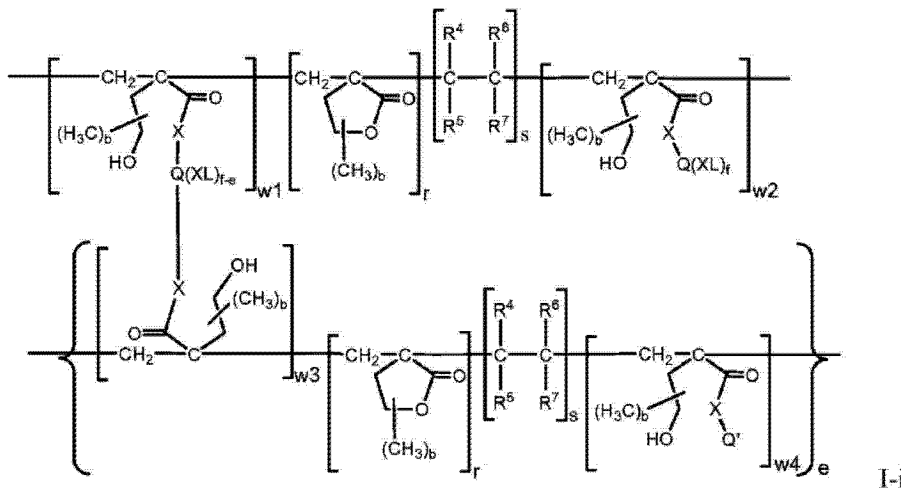
$w:r:s$ 的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.99-2) : (0-97.99)$ ，其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分， r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目，且 s 是共聚单体重复单元的数目 ；

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）I-h 性质的官能团， R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ；

Q' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基，其中所述另外的聚合物主链包括式 I-h 的单元 ；

单元的总数目 $(w+r+s)$ 是 100 或更大。

10. 根据权利要求 1 所述的聚（内酯），具有式 I-i



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ；

$(w1+w2+w3+w4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.9-2) : (0-98) : (0-30)$ ，其中

$(w1+w2+w3+w4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目，其中 $w1$ 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1 ， $w2$ 是所述第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目， $w3 = 1$ ，且 $w4$ 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目，

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目，

s 是共聚单体重复单元的数目，且

$w1, w2, w4, r, s$ 和 t 的每个值独立于 $w1, w2, w4, r, s$ 和 t 的任何其他值 ；

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基；

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）I-i 性质的官能团， R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的；

Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基；

Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基，

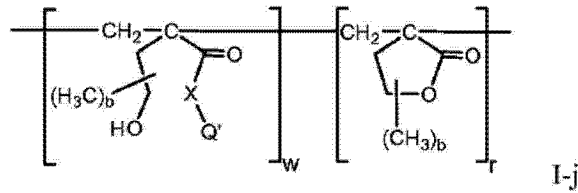
X 是亲核体残基；

L 是离去基团；

$f = 1-5$ 且 $e = 1-5$ ，条件是 $e+f = 1-5$ ；且

单元的总数目 ($w_1+w_2+w_3+w_4+r+s$) 是 100 或更大；

11. 根据权利要求 1 所述的聚（内酯），具有式 I-j



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ；

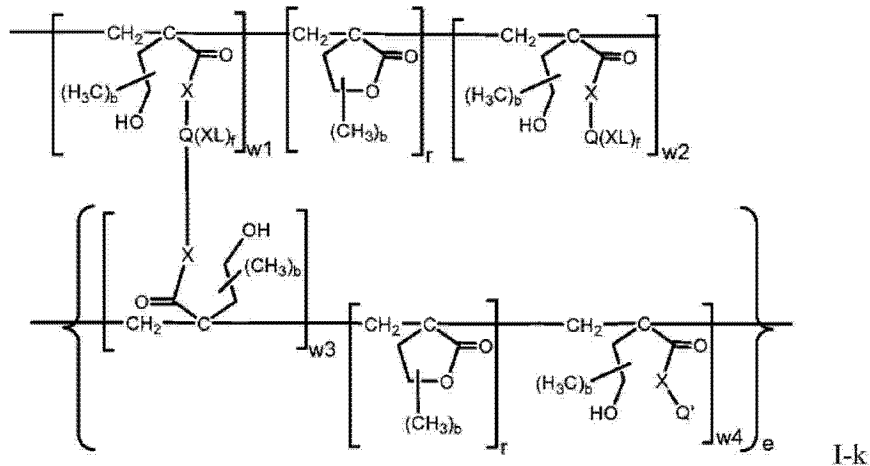
$w:r$ 的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.99-70)$ ，其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分，且 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目；

X 是亲核体残基；

Q' 是与交联基团进行后反应的 C_{1-30} 烷基，其中至少一个 Q' 与一个至五个另外的聚合物主链交联；且

单元的总数目 ($w+r$) 是 100 或更大。

12. 根据权利要求 1 所述的聚（内酯），具有式 I-k



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ；

$(w_1+w_2+w_3+w_4) : r$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.9-70)$ ，其中

$(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目，其中 w_1 是第

一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1, w_2 是所述第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目;

w_1 、 w_2 、 w_4 和 r 的每个值独立于 w_1 、 w_2 、 w_4 、 r 、 s 和 t 的任何其他值;

Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基,

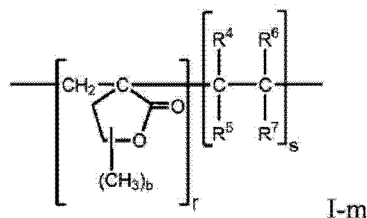
X 是亲核体残基;

L 是离去基团;

$f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

单元的总数目 ($w_1+w_2+w_3+w_4+r$) 是 100 或更大。

13. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-m



其中

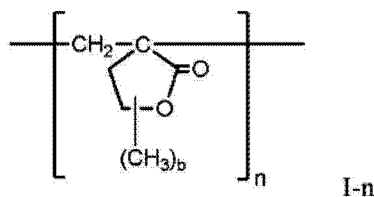
每个 $b = 0$ 或 1 ;

$r:s$ 的摩尔比率 = $(99.99-2) : (0.01-98)$;

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的; 且

r 和 s 是有效提供具有至少 500,000g/mol 的重均分子量的聚合物的整数。

14. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-n



其中每个 $b = 0$ 或 1 , 且 n 是有效提供至少 500,000g/mol 的分子量的数。

15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯), 具有大于约 500,000g/mol 的重均分子量。

16. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯), 其中所述甲基位于所述羰基的 γ 位。

17. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯), 其中 R^4 和 R^5 是氢, R^6 是甲基或氢, 且 R^7 是羧酸。

18. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯), 其中 $c = 1-4$ 。

19. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯), 当被干燥时具有大于 50°C 的玻

璃化转变温度。

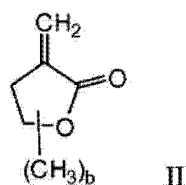
20. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯),当被干燥时具有 -20 至 300°C 的玻璃化转变温度。

21. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯),其中 G 是单键;或被以下取代的 C₁₋₁₂ 烷基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₂₋₁₂ 烯基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₂₋₁₂ 炔基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₃₋₈ 环烷基:0-4 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₃₋₈ 杂环烷基:0-4 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₆₋₁₂ 芳基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₄₋₁₂ 杂芳基:0-4 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C₂₋₂₄(C₁₋₄ 烷氧基)_e(C₁₋₄ 烷基) 基团,其中 e = 1-16:0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合。

22. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯),还包括在两个 F 基团之间的交联。

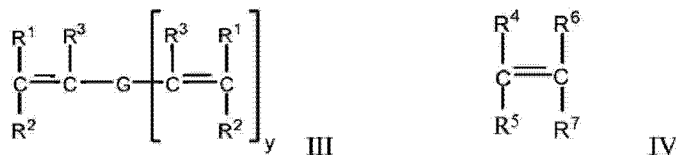
23. 根据权利要求 22 所述的聚(内酯),其中所述交联是以下的交联残基:二醇或高级多元醇、二异氰酸酯或高级异氰酸酯、二胺或高级胺、二酸或高级酸、其 C₁₋₃ 烷基酯、或其酰基卤、二环氧化物或高级环氧化物、醇-胺、具有两个或更多个烯属不饱和度的化合物、多价离子、或包括前述交联剂中的至少一种的组合。

24. 一种制备权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚(内酯)的方法,所述方法包括:
使式 II 的烯属不饱和单体,



其中每个 b = 0 或 1,任选地与

式 III 的交联单体、式 IV 的共聚单体、或包括交联单体 III 和共聚单体 IV 中的一种或两种的组合聚合,



其中

R¹、R² 和 R³ 各自独立地是氢或 C₁₋₄ 烷基;

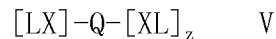
G 是单键或 C₁₋₃₀ 烃基;且

y = 1-5;且

R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 各自独立地是氢、C₁₋₄ 烷基或 F,其中 F 是赋予所述聚(内酯)性质的官

能团,且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F,且 F 在每种情况下是相同的或不同的,以形成任选地交联的聚合物;以及

任选地使所述任选地交联的聚合物与交联剂、式 V 的后交联单体或其组合交联



其中

Q 是 C_{1-30} 烃基;

X 是与内酯基团起反应的亲核体;

L 是离去基团;且

$z = 1-5$ 。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述交联单体 III 是 N,N'-(C_{1-12} 烷基)双(甲基)丙烯酸胺; C_{1-12} 多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯或六(甲基)丙烯酸酯; C_{1-24} 环氧烷烃多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯或六(甲基)丙烯酸酯;具有 2-6 个末端不饱和度的单羧酸、二羧酸、三羧酸、四羧酸或高级羧酸的单聚酯、二聚酯、三聚酯、四聚酯或高级聚酯;二(甲基)烯丙基(C_{1-12} 烷烃)、三(甲基)烯丙基(C_{1-12} 烷烃)、四(甲基)烯丙基(C_{1-12} 烷烃)、五(甲基)烯丙基(C_{1-12} 烷烃)或六(甲基)烯丙基(C_{1-12} 烷烃);和二乙烯基取代的、三乙烯基取代的和四乙烯基取代的 C_{6-12} 芳基化合物。

26. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述交联单体 III 是 N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酸胺、1,2-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-环己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,3-环己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、二烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基丙烷、四烯丙氧基丁烷、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、三乙烯基苯和二乙烯基醚。

27. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述共聚单体 IV 是丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、马来酰亚胺、衣康酸酐、苯乙烯、丙烯酸正丁酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸十八烷基酯、对苯乙烯磺酸酯、丁二烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基苯甲酸、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸、二乙烯基苯、丁二烯、或包括前述中的至少一种的组合。

28. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述交联剂是具有两个或更多个烯属不饱和度的化合物、二醇或高级多元醇、二异氰酸酯或高级异氰酸酯、二胺或高级胺、二羧酸或高级

羧酸、其 C_{1-3} 烷基酯、或其酰基卤、多价离子、醇-胺、或包括前述交联剂中的至少一种的组合。

29. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述式 V 的后交联单体是二醇、三醇、四醇、五醇、或六醇;二胺、三胺、四胺、五胺、或六胺、或包括前述后交联单体中的至少一种的组合。

30. 一种涂层组合物,包括

聚合物粘合剂;

水相;以及

权利要求 1-14 中任一项所述的聚(内酯)。

31. 一种制备权利要求 1 所述的涂层组合物的方法,包括:

组合所述聚合物粘合剂、权利要求 1-14 中任一项所述的聚(内酯)和水相。

32. 一种被包覆的基材,包括:

基材,其具有表面;以及

涂层,其布置在所述表面上,其中所述涂层包括:

聚合物粘合剂;

任选的颜料或染料;以及

权利要求 1-14 中任一项所述的聚(内酯)。

33. 根据权利要求 32 所述的被包覆的基材,其中所述涂层是干燥的膜。

34. 一种包覆基材的方法,包括:

使包括以下的涂层组合物:

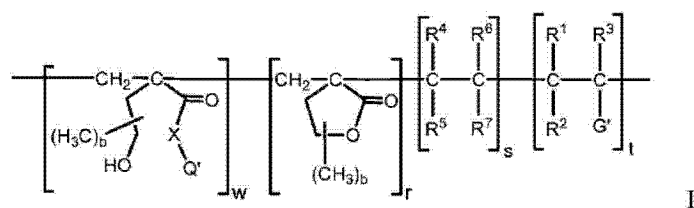
聚合物粘合剂,

水相,

任选的颜料或染料;和

权利要求 1-14 中任一项所述的聚(内酯),与所述基材的表面接触以形成涂层;以及干燥所述涂层。

35. 一种聚(内酯),包括式 I 的单元



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中

w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, 且

$w+s+t$ 为至少 1 ;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯)I 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

Q¹ 是 C₁₋₃₀ 烷基, 其中 Q¹ 共价地键合至至少第二聚合物主链, 其中所述第二聚合物主链包括式 I 的单元;

X 是 N、O、P 或 S;

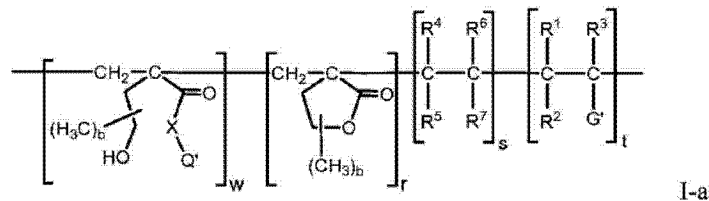
G¹ 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G¹ 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C₁₋₃₀ 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I 的单元;

当 w > 0 时, (w+r):t 的比率大于 100:1;

当 w = 0 且 t > 0 时, r:t 的比率大于 5000:1;

当 w = 0 且 t = 0 时, (r+s) 的总和有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

36. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-a



其中

每个 b = 0 或 1;

w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0-30):(99.9-2):(0-98):(0.01-30), 其中 w 是后反应的 α-亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α-亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的 α-亚甲基内酯重复单元的数目, 条件是 t 为至少 1;

R¹、R² 和 R³ 各自独立地是氢或 C₁₋₄ 烷基;

R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 各自独立地是氢、C₁₋₄ 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-a 性质的官能团, R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

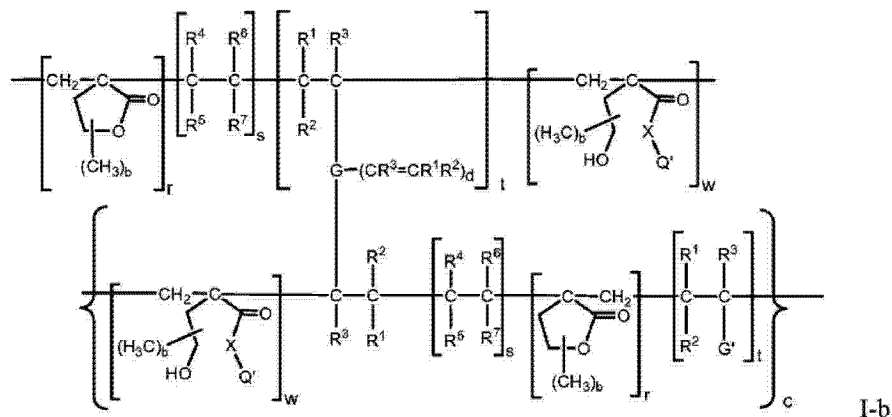
Q¹ 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C₁₋₃₀ 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-a 的单元;

G¹ 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G¹ 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C₁₋₃₀ 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-a 的单元;

当 w > 0 时, (w+r):t 的比率大于 100:1

当 w = 0 且 t > 0 时, r:t 的比率大于 5000:1。

37. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-b



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0.01-30)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, 且 t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

w, r, s 和 t 的每个值独立于 w, r, s 和 t 的任何其他值;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯)I-b 性质的官能团, 且 R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

Q^{\cdot} 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

G^{\cdot} 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

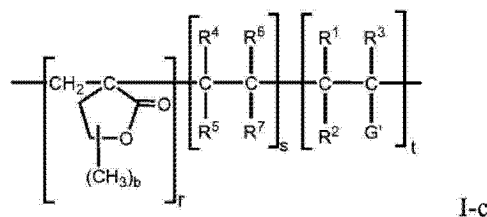
G 是单键或 C_{1-30} 烷基;

$c = 1-5$ 且 $d = 0-5$, 条件是 $c+d = 1-5$, 且

当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 $100:1$;

当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 $5000:1$ 。

38. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-c



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$r:s:t$ 的摩尔比率 = $(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, $s+t$ 为至少 1 ;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

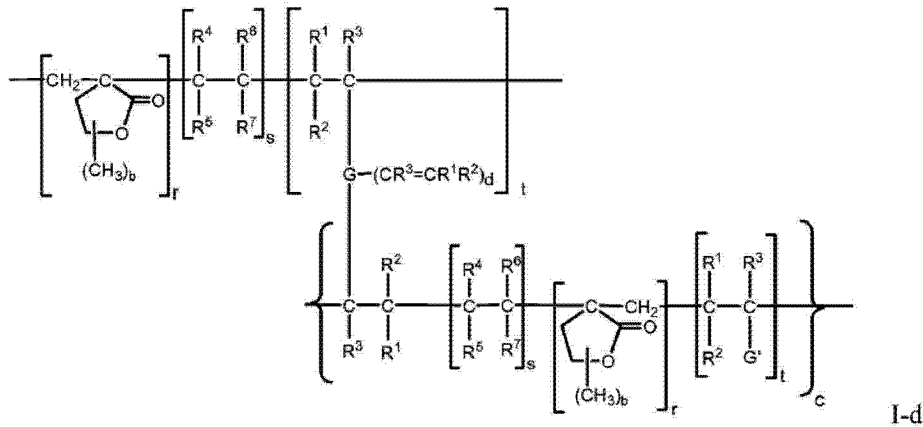
R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯)I-c 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

G^{\cdot} 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G^{\cdot} 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基,

当 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 $5000:1$; 且

当 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 $500,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

39. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-d



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(99.9-2) : (0-98) : (0-30)$, 其中

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, 且 $s+t =$ 至少 1 , 且

r 、 s 和 t 中的每个值独立于 r 、 s 和 t 的任何其他值 ;

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F , 其中 F 是赋予聚(内酯) I-d 性质的官能团, 且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F , 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

G 是单键或 C_{1-30} 烃基 ;

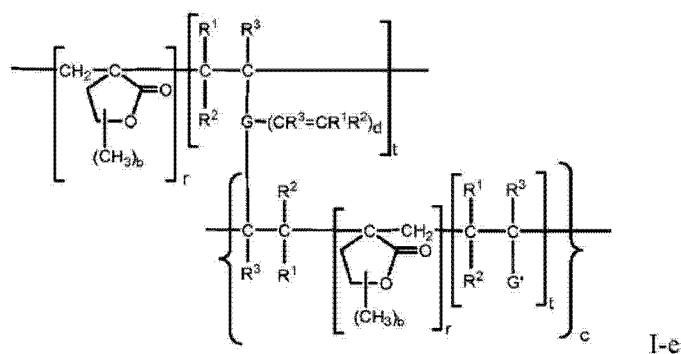
当 $t > 0$ 时,

$c = 0-5$ 且 $d = 0-5$, 条件是 $c+d = 1-5$, 且

$r:t$ 的比率大于 $5000:1$; 且

当 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 $500,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

40. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-e



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$r:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(99.99-70) : (0.01-30)$, 其中 r 和 t 的每个值独立于 r 和 t 的任何其他值, 且 ;

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

G 是单键或 C_{1-30} 烃基 ;

$c = 1-5$ 且 $d = 0-4$, 条件是 $c+d = 1-5$

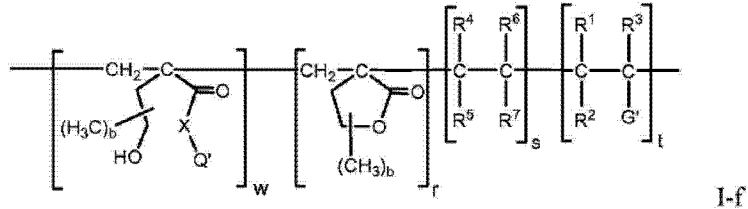
当 $t > 0$ 时,

$c = 0-5$ 且 $d = 0-5$, 条件是 $c+d = 1-5$, 且

$r:t$ 的比率大于 $5000:1$; 且

当 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 $500,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

41. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-f



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.99-2) : (0-98) : (0-30)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, 且 t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

w, r, s 和 t 的每个值独立于 w, r, s 和 t 的每个其他值;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-f 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

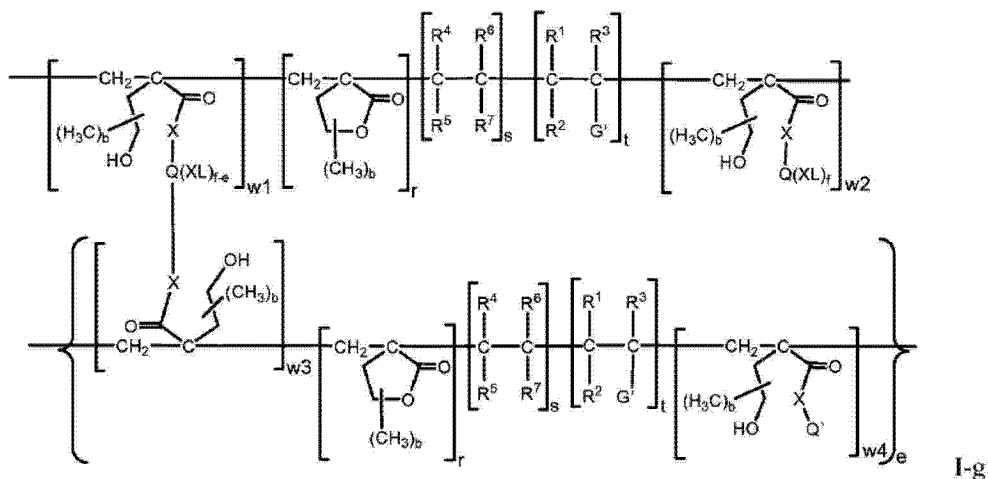
G' 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

Q' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-f 的单元;

当 $t > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 $100:1$; 且

当 $t = 0$ 时, $(w1+w2+w3+w4+r+s)$ 的总和有效在交联之前提供 $10,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

42. 根据权利要求 1 所述的聚(内酯), 具有式 I-g



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-98):(0-30)$, 其中

$(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1 , w_2 是所述第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

s 是共聚单体重复单元的数目,

t 是交联的重复单元的数目, 且

w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的每个值独立于 w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的任何其他值, 并且 ; 且

Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-g 的单元 ;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-g 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

G' 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基 ;

Q 是 C_{1-30} 烃基, X 是亲核体残基 ;

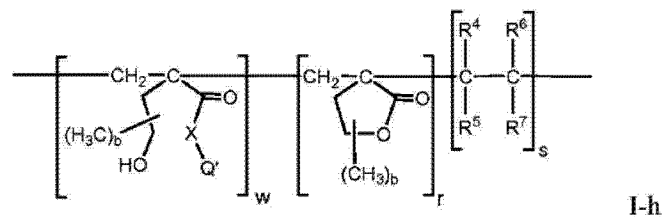
L 是离去基团 ;

$f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$;

当 $t > 0$ 时, $(w_1+w_2+w_3+w_4+r):t$ 的比率大于 $100:1$; 且

当 $t = 0$ 时, $(w_1+w_2+w_3+w_4+r+s)$ 的总和有效在交联之前提供 $10,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

43. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-h



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

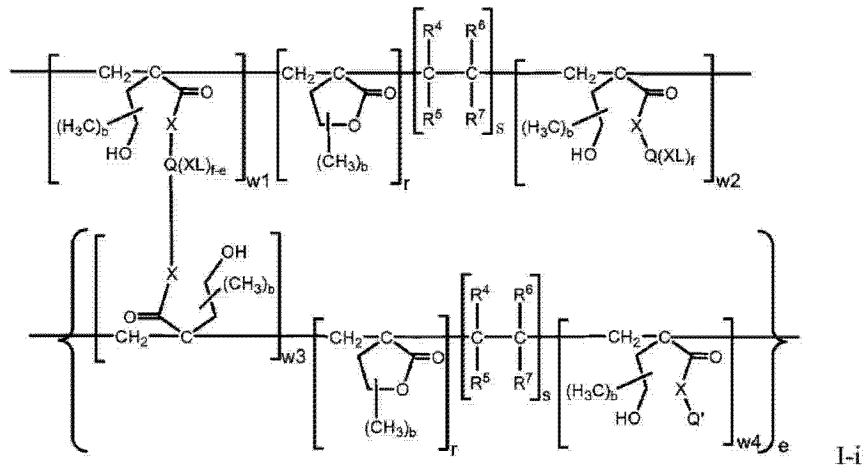
$w:r:s$ 的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-97.99)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且 s 是共聚单体重复单元的数目 ;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-h 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

Q` 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基, 其中所述另外的聚合物主链包括式 I-h 的单元;

当 $w > 0$ 时, $(w+r+s)$ 的总和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量。

44. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-i



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中

$(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1, w_2 是所述第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

s 是共聚单体重复单元的数目, 且

w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的每个值独立于 w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的任何其他值;

R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-i 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

Q` 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基;

Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基,

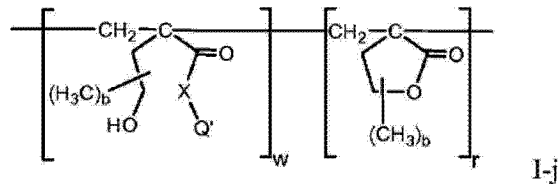
X 是亲核体残基;

L 是离去基团;

$f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

$(w_1+w_2+w_3+w_4+r+s)$ 的总和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量;

45. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-j



其中

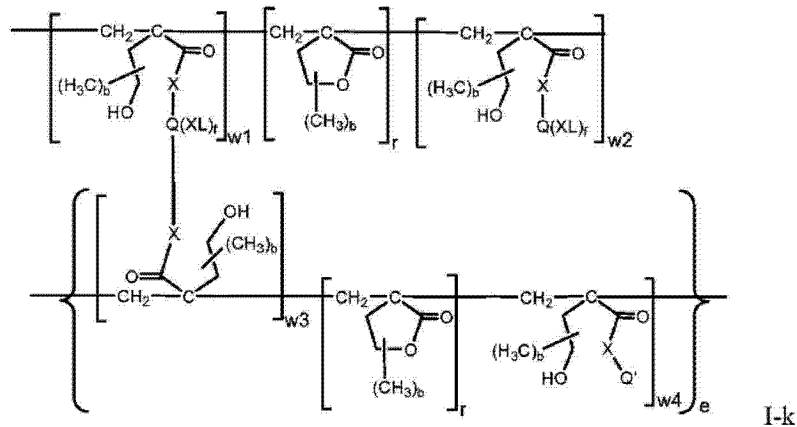
每个 $b = 0$ 或 1 ;

$w:r$ 的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.99-70)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, 且 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目 ;

Q' 是与交联基团进行后反应的 C_{1-30} 烃基, 其中至少一个 Q' 与一个至五个另外的聚合物主链交联 ; 且

$(w+r)$ 的总和有效在交联之前提供 $10,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

46. 根据权利要求 35 所述的聚(内酯), 具有式 I-k



其中

每个 $b = 0$ 或 1 ;

$(w1+w2+w3+w4):r$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.9-70)$, 其中

$(w1+w2+w3+w4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 $w1$ 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1 , $w2$ 是所述第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w3 = 1$, 且 $w4$ 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目 ;

$w1, w2, w4$ 和 r 的每个值独立于 $w1, w2, w4, r, s$ 和 t 的任何其他值 ;

Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基 ;

Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基,

X 是亲核体残基 ;

L 是离去基团 ;

$f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

$(w1+w2+w3+w4+r)$ 的总和有效在交联之前提供 $10,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

47. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),其中所述甲基位于所述羰基的 γ 位。

48. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),其中 R^4 和 R^5 是氢, R^6 是甲基或氢,且 R^7 是羧酸。

49. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),其中 $c = 1-4$ 。

50. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),当被干燥时具有大于 50°C 的玻璃化转变温度。

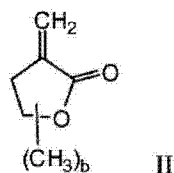
51. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),当被干燥时具有 -20 至 300°C 的玻璃化转变温度。

52. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),其中 G 是单键;或被以下取代的 C_{1-12} 烷基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C_{2-12} 烯基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C_{2-12} 炔基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C_{3-8} 环烷基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C_{3-8} 杂环烷基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C_{6-12} 芳基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 C_{4-12} 杂芳基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合;被以下取代的 $\text{C}_{2-24}(\text{C}_{1-4} \text{ 烷氧基})_e(\text{C}_{1-4} \text{ 烷基})$ 基团,其中 $e = 1-16$:0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或包括前述中的至少一种的组合。

53. 根据权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),还包括在两个 F 基团之间的交联。

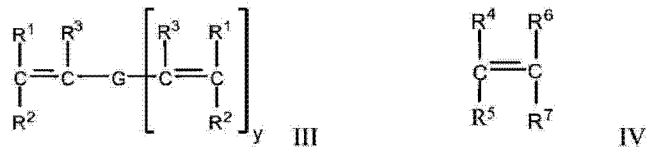
54. 根据权利要求 53 所述的聚(内酯),其中所述交联是以下的交联残基:二醇或高级多元醇、二异氰酸酯或高级异氰酸酯、二胺或高级胺、二酸或高级酸、其 C_{1-3} 烷基酯、或其酰基卤、二环氧化物或高级环氧化物、醇-胺、具有两个或更多个烯属不饱和度的化合物、多价离子、或包括前述交联剂中的至少一种的组合。

55. 一种制备权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯)的方法,所述方法包括:使式 II 的烯属不饱和单体,



其中每个 $b = 0$ 或 1 , 任选地与

式 III 的交联单体、式 IV 的共聚单体、或包括交联单体 III 和共聚单体 IV 中的一种或两种的组合聚合,



其中

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基；

G 是单键或 C_{1-30} 烃基；且

$y = 1-5$ ；且

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予所述聚（内酯）性质的官能团，且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的，以形成任选地交联的聚合物；以及

任选地使所述任选地交联的聚合物与交联剂、式 V 的后交联单体或其组合交联



其中

Q 是 C_{1-30} 烃基；

X 是与内酯基团起反应的亲核体；

L 是离去基团；且

$z = 1-5$ 。

56. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述交联单体 III 是 N,N'-(C_{1-12} 烷基)双（甲基）丙烯酸胺； C_{1-12} 多元醇的二（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸酯、四（甲基）丙烯酸酯、五（甲基）丙烯酸酯或六（甲基）丙烯酸酯； C_{1-24} 环氧烷烃多元醇的二（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸酯、四（甲基）丙烯酸酯、五（甲基）丙烯酸酯或六（甲基）丙烯酸酯；具有 2-6 个末端不饱和度的单羧酸、二羧酸、三羧酸、四羧酸或高级羧酸的单聚酯、二聚酯、三聚酯、四聚酯或高级聚酯；二（甲基）烯丙基（ C_{1-12} 烷烃）、三（甲基）烯丙基（ C_{1-12} 烷烃）、四（甲基）烯丙基（ C_{1-12} 烷烃）、五（甲基）烯丙基（ C_{1-12} 烷烃）或六（甲基）烯丙基（ C_{1-12} 烷烃）；和二乙烯基取代的、三乙烯基取代的和四乙烯基取代的 C_{6-12} 芳基化合物。

57. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述交联单体 III 是 N,N'-亚甲基双（甲基）丙烯酸胺、1,2-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,3-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯和 1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三甘醇二（甲基）丙烯酸酯、聚氧乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、二丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三甘醇二（甲基）丙烯酸酯、甘油二（甲基）丙烯酸酯、甘油三（甲基）丙烯酸酯、1,2-丙二醇二（甲基）丙烯酸酯和 1,3-丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,2-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,3-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,4-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,5-己二醇二（甲基）丙烯酸酯和 1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,2-环己烷二醇二（甲基）丙烯酸酯和 1,3-环己烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三（2-羟基乙基）异氰尿酸酯三丙烯酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、烯丙基（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、二烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基丙烷、四烯丙氧基丁烷、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、三乙烯基苯

和二烯基醚。

58. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述共聚单体 IV 是丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、马来酰亚胺、衣康酸酐、苯乙烯、丙烯酸正丁酯、N, N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸十八烷基酯、对苯乙烯磺酸酯、丁二烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基苯甲酸、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸、二烯基苯、丁二烯、或包括前述中的至少一种的组合。

59. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述交联剂是具有两个或更多个烯属不饱和度的化合物、二醇或高级多元醇、二异氰酸酯或高级异氰酸酯、二胺或高级胺、二羧酸或高级羧酸、其 C₁₋₃ 烷基酯、或其酰基卤、多价离子、醇-胺、或包括前述交联剂中的至少一种的组合。

60. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述式 V 的后交联单体是二醇、三醇、四醇、五醇、或六醇;二胺、三胺、四胺、五胺、或六胺、或包括前述后交联单体中的至少一种的组合。

61. 一种涂层组合物,包括

聚合物粘合剂;

水相;以及

权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯)。

62. 一种制备权利要求 61 所述的涂层组合物的方法,包括:

组合所述聚合物粘合剂、权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯)和水相。

63. 一种被包覆的基材,包括:

基材,其具有表面;以及

涂层,其布置在所述表面上,其中所述涂层包括:

聚合物粘合剂;

任意的颜料或染料;以及

权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯)。

64. 根据权利要求 63 所述的被包覆的基材,其中所述涂层是干燥的膜。

65. 一种包覆基材的方法,包括:

使包括以下的涂层组合物:

聚合物粘合剂,

水相,

任意的颜料或染料;和

权利要求 35 至 46 中任一项所述的聚(内酯),与所述基材的表面接触以形成涂层;以

及

干燥所述涂层。

聚(内酯)、其制造方法和用途

[0001] 背景

[0002] 本公开内容涉及生物来源的聚(内酯)、聚(内酯)的制造方法和其用途。

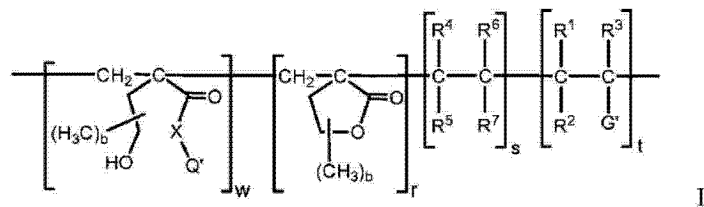
[0003] 如本文使用的聚(内酯)是其中内酯环的碳原子结合到聚合物主链中的包含内酯基团的聚合物。这样的聚(内酯)可以不同于其中内酯是在聚合物主链的侧链的包含内酯基团的聚合物,这是根据它们的制造方法、反应性、性质和用途。

[0004] 概述

[0005] 本领域中对新型的聚(内酯)且尤其是由生物原料而不是石油原料制造的聚(内酯)仍存在持续需求。

[0006] 因此,在一个方面,本发明是包括式 I 的单元的聚(内酯)

[0007]



[0008] 其中

[0009] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0010] $w:r:s:t$ 的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中

[0011] w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, 且

[0012] $w+s+t$ 为至少 1 ;

[0013] R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

[0014] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

[0015] X 是亲核体残基 ;

[0016] Q^{\cdot} 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基, 其中另外的聚合物主链包括式 I 的单元 ;

[0017] G^{\cdot} 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G^{\cdot} 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基, 其中另外的聚合物主链包括式 I 的单元。此外, 适用以下两组条件中的一组或两组 :

[0018] 第一,

[0019] 当 $w > 0$ 时, 单元的总数目 $(w+r+s+t)$ 是 100 或更大,

[0020] 当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, 单元的总数目 $(r+s+t)$ 是 $5,000$ 或更大 ;

[0021] 当 $w = 0$ 且 $t = 0$ 时, 单元的总数目 $(r+s)$ 有效提供 $5,000,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量 ; 和 / 或

[0022] 第二,

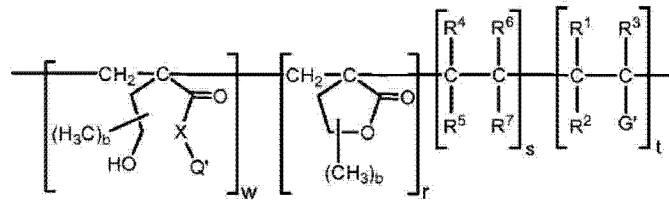
[0023] 当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1;

[0024] 当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5000:1;

[0025] 当 $w = 0$ 且 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0026] 在另一个方面,交联的聚(内酯)包括式 I-a 的单元

[0027]



[0028] 其中

[0029] 每个 $b = 0$ 或 1;

[0030] $w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-30):(99.9-2):(0-98):(0.01-30)$, 其中 w 是后反应的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 条件是 t 为至少 1;

[0031] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

[0032] R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-a 性质的官能团, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

[0033] X 是亲核体残基;

[0034] Q` 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中另外的聚合物主链包括式 I-a 的单元;

[0035] G` 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G` 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中另外的聚合物主链包括式 I-a 的单元; 且

[0036] 满足以下两个条件中的一个或两个:

[0037] 第一,

[0038] 当 $w > 0$ 时, 单元的总数目 $(w+r+s+t)$ 是 100 或更大,

[0039] 当 $w = 0$ 时, 单元的总数目 $(r+s+t)$ 是 5,000 或更大; 或

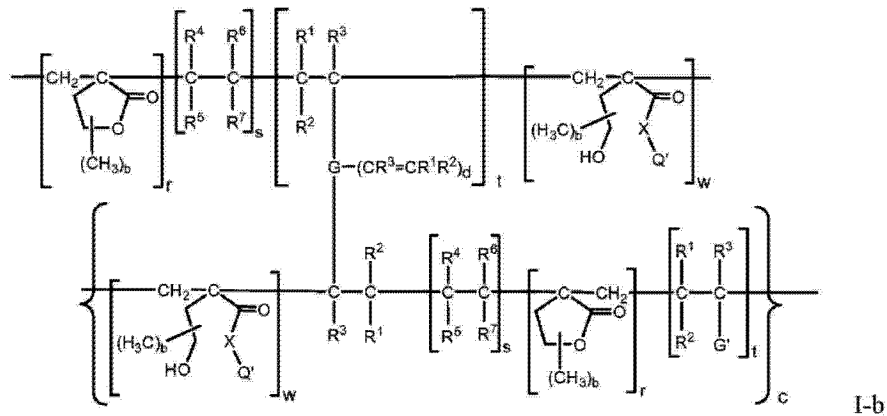
[0040] 第二,

[0041] 当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1

[0042] 当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5000:1。

[0043] 在另一个方面,交联的聚(内酯)包括式 I-b 的单元

[0044]



[0045] 其中

[0046] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0047] $w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-30) : (99.9-2) : (0-98) : (0.01-30)$, 其中

[0048] w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, 且 t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

[0049] w, r, s 和 t 的每个值独立于 w, r, s 和 t 的任何其他值 ;

[0050] R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

[0051] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-b 性质的官能团, 且 R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

[0052] X 是亲核体残基 ;

[0053] Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基 ;

[0054] G' 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基 ;

[0055] G 是单键或 C_{1-30} 烷基 ;

[0056] $c = 1-5$ 且 $d = 0-5$, 条件是 $c+d = 1-5$, 且

[0057] 满足以下两个条件中的一个或两个 :

[0058] 第一,

[0059] 当 $w > 0$ 时, 单元的总数目 $(w+r+s+t)$ 是 100 或更大,

[0060] 当 $w = 0$ 时, 单元的总数目 $(r+s+t)$ 是 $5,000$ 或更大 ; 或

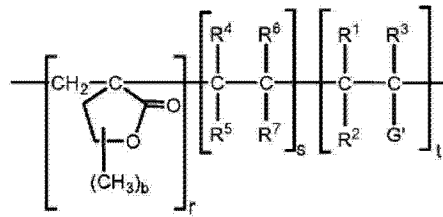
[0061] 第二,

[0062] 当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 $100:1$

[0063] 当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 $5000:1$ 。

[0064] 在又一个方面, 本发明是包括式 I-c 的单元的交联的聚(内酯)

[0065]



I-c

[0066] 其中

[0067] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0068] $r:s:t$ 的摩尔比率 = $(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, $s+t$ 为至少 1 ;

[0069] R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

[0070] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F , 其中 F 是赋予聚(内酯) I-c 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F , 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

[0071] G 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G 是任选地与 $0-5$ 个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中另外的聚合物主链包括式 I-c 的单元 ;

[0072] G' 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基 ; 且

[0073] 满足以下两个条件中的一个或两个 :

[0074] 第一,

[0075] 单元的总数目 $(r+s+t)$ 是 $5,000$ 或更大 ; 或

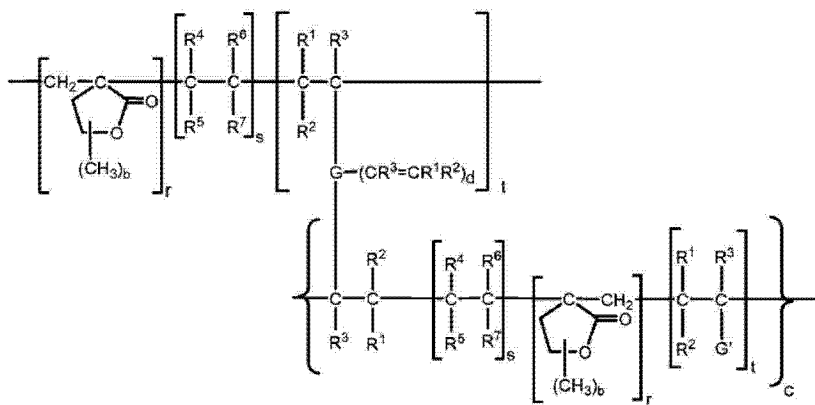
[0076] 第二,

[0077] 当 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 $5,000:1$; 且

[0078] 当 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 $500,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量。

[0079] 在另一个方面, 聚(内酯) 包括式 I-d 的单元

[0080]



I-d

[0081] 其中

[0082] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0083] $r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中

[0084] r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目, t 是交联的重复单元的数目, 且 $s+t =$ 至少 1 , 且

[0085] r 、 s 和 t 中的每个值独立于 r 、 s 和 t 的任何其他值；

[0086] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基；

[0087] R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）I-d 性质的官能团，且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的；

[0088] G 是单键或 C_{1-30} 烃基；

[0089] G' 是到另外的聚合物主链的单键，或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基，

[0090] 当 $t > 0$ 时， $c = 0-5$ 且 $d = 0-5$ ，条件是 $c+d = 1-5$ ；且

[0091] 满足以下两个条件中的一个或两个：

[0092] 第一，

[0093] 单元的总数目 ($r+s+t$) 是 5,000 或更大；或

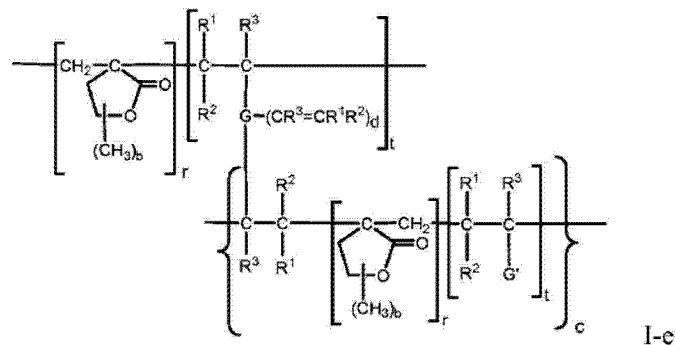
[0094] 第二，

[0095] 当 $t > 0$ 时， $r:t$ 的比率大于 5,000:1；且

[0096] 当 $t = 0$ 时，($r+s$) 的总和有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0097] 在又一个方面，公开了包括式 I-e 的单元的聚（内酯）共聚物

[0098]



[0099] 其中

[0100] 每个 $b = 0$ 或 1；

[0101] $r:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = (99.99-70) : (0.01-30)，其中 r 和 t 的每个值独立于 r 和 t 的任何其他值，且；

[0102] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基；

[0103] G 是单键或 C_{1-30} 烃基；

[0104] G' 是到另外的聚合物主链的单键，或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基；且

[0105] $c = 1-5$ 且 $d = 0-4$ ，条件是 $c+d = 1-5$ ；且

[0106] 满足以下两个条件中的一个或两个：

[0107] 第一，

[0108] 单元的总数目 ($r+t$) 是 5,000 或更大；或

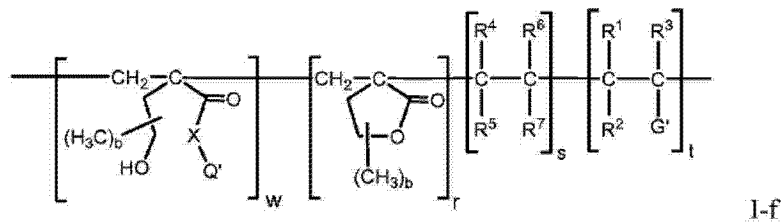
[0109] 第二，

[0110] 当 $t > 0$ 时， $r:t$ 的比率大于 5,000:1；且

[0111] 当 $t = 0$ 时，($r+s$) 的总和有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0112] 在一个方面,本发明是包括式 I-f 的单元的聚(内酯)

[0113]



[0114] 其中

[0115] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0116] $w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.99-2) : (0-98) : (0-30)$,

其中

[0117] w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目,且 t 是交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目,且

[0118] w, r, s 和 t 的每个值独立于 w, r, s 和 t 的每个其他值;

[0119] R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

[0120] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-f 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

[0121] G' 是到另外的聚合物主链的单键,或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基;

[0122] Q' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基,其中另外的聚合物主链包括式 I-f 的单元;

[0123] X 是亲核体残基;且

[0124] 满足以下两个条件中的一个或两个:

[0125] 第一,

[0126] 单元的总数目 $(w+r+s+t)$ 是 100 或更大;或

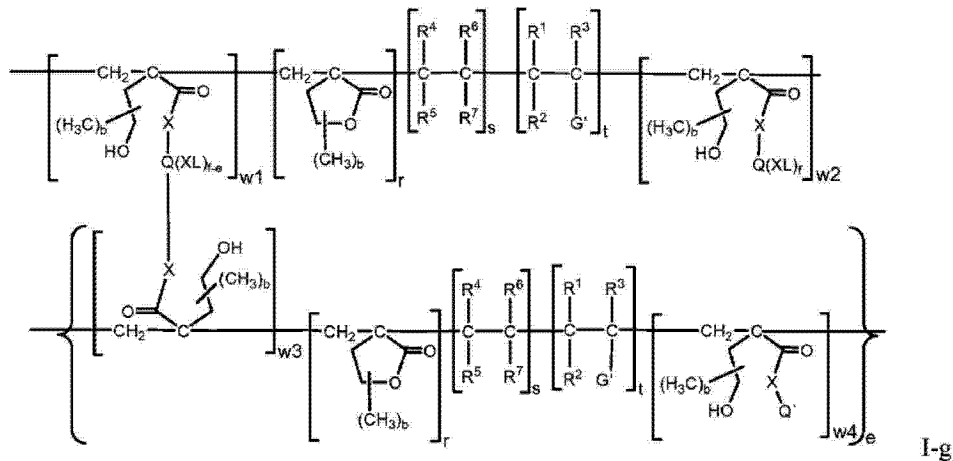
[0127] 第二,

[0128] 当 $t > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1, 且

[0129] 当 $t = 0$ 时, $(w_1+w_2+w_3+w_4+r+s)$ 的总和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0130] 在又一个方面,本发明是包括式 I-g 的单元的交联的聚(内酯)

[0131]



[0132] 其中

[0133] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0134] $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-98):(0-30)$, 其中

[0135] $(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1 , w_2 是第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

[0136] r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

[0137] s 是共聚单体重复单元的数目,

[0138] t 是交联的重复单元的数目, 且

[0139] w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的每个值独立于 w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的任何其他值, 并且 ; 且

[0140] Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基, 其中另外的聚合物主链包括式 I-g 的单元 ;

[0141] R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基 ;

[0142] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F , 其中 F 是赋予聚(内酯) I-g 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F , 且 F 在每种情况下是相同的或不同的 ;

[0143] G' 是到另外的聚合物主链的单键, 或 G' 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烷基 ;

[0144] Q 是 C_{1-30} 烷基 ;

[0145] X 是亲核体残基 ;

[0146] L 是离去基团 ;

[0147] $f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

[0148] 和

[0149] 满足以下两个条件中的一个或两个 :

[0150] 第一,

[0151] 单元的总数目 $(w_1+w_2+w_3+w_4+r+s+t)$ 是 100 或更大 ; 或

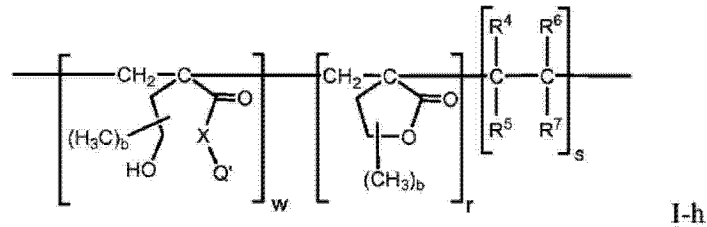
[0152] 第二,

[0153] 当 $t > 0$ 时, $(w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + r) : t$ 的比率大于 100:1;

[0154] 当 $t = 0$ 时, $(w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + r + s)$ 的总和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0155] 在又一个方面,本发明是包括式 I-h 的单元的聚(内酯)

[0156]



[0157] 其中

[0158] 每个 $b = 0$ 或 1;

[0159] $w:r:s$ 的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.99-2) : (0-97.99)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且 s 是共聚单体重复单元的数目;

[0160] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-h 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

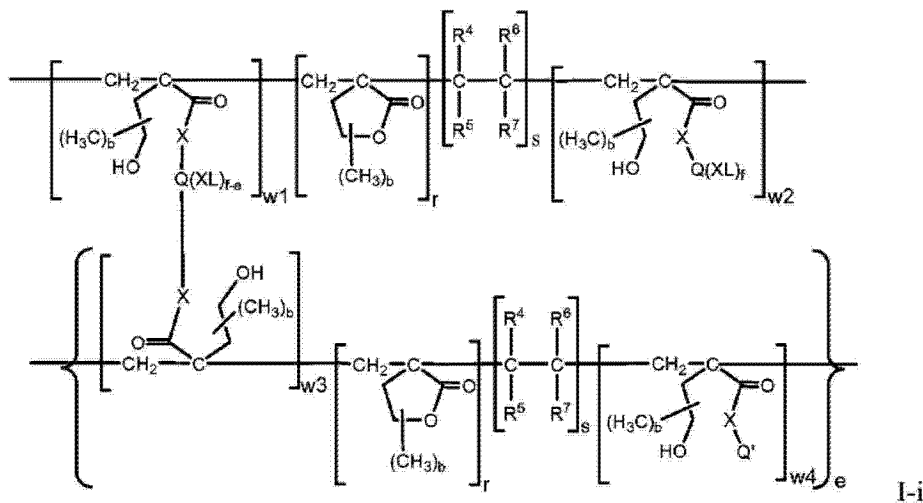
[0161] X 是亲核体残基;

[0162] Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基, 其中另外的聚合物主链包括式 I-h 的单元; 且

[0163] 单元的总数目 $(w+r+s)$ 是 100 或更大, $(w+r+s)$ 的总和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量, 或两者。

[0164] 在又一个方面,本发明是包括式 I-i 的单元的后交联的聚(内酯)

[0165]



[0166] 其中

[0167] 每个 $b = 0$ 或 1;

[0168] $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.9-2):(0-98):(0-30)$, 其中

[0169] $(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1, w_2 是第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

[0170] r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目,

[0171] s 是共聚单体重复单元的数目, 且

[0172] w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的每个值独立于 w_1, w_2, w_4, r, s 和 t 的任何其他值;

[0173] R^1, R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基;

[0174] R^4, R^5, R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯) I-i 性质的官能团, R^4, R^5, R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的;

[0175] Q' 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基;

[0176] Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基,

[0177] X 是亲核体残基;

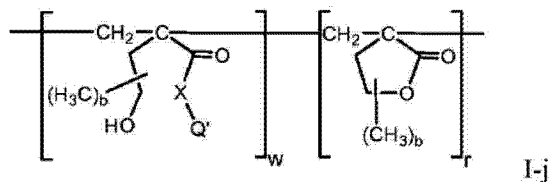
[0178] L 是离去基团;

[0179] $f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

[0180] 单元的总数目 $(w_1+w_2+w_3+w_4+r+s)$ 是 100 或更大; $(w_1+w_2+w_3+w_4+r+s)$ 的总和和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量, 或两者。

[0181] 在又一个方面, 本发明是包括式 I-j 的单元之交联的聚(内酯)

[0182]



[0183] 其中

[0184] 每个 $b = 0$ 或 1;

[0185] $w:r$ 的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-70)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, 且 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目;

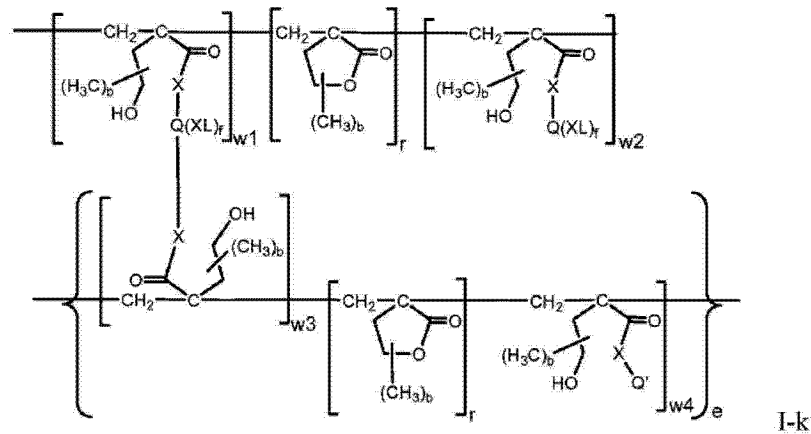
[0186] X 是亲核体残基;

[0187] Q' 是与交联基团进行后反应的 C_{1-30} 烃基, 其中至少一个 Q' 与一个至五个另外的聚合物主链交联; 且

[0188] 单元的总数目 $(w+r)$ 是 100 或更大, $(w+r)$ 的总和和有效在交联之前提供 10,000g/mol 或更大的重均分子量, 或两者。

[0189] 在又一个方面, 本发明是包括式 I-k 的单元之交联的聚(内酯)

[0190]



[0191] 其中

[0192] 每个 $b = 0$ 或 1 ;

[0193] $(w_1+w_2+w_3+w_4) : r$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30) : (99.9-70)$, 其中

[0194] $(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1 , w_2 是第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且

[0195] r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目 ;

[0196] w_1 、 w_2 、 w_4 和 r 的每个值独立于 w_1 、 w_2 、 w_4 、 r 、 s 和 t 的任何其他值 ;

[0197] Q 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基 ;

[0198] Q 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C_{1-30} 烃基,

[0199] X 是亲核体残基 ;

[0200] L 是离去基团 ;

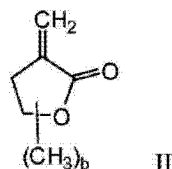
[0201] $f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$; 且

[0202] 单元的总数目 $(w_1+w_2+w_3+w_4+r)$ 是 100 或更大, $(w_1+w_2+w_3+w_4+r)$ 的总和有效在交联之前提供 $10,000\text{g/mol}$ 或更大的重均分子量, 或两者。

[0203] 还公开了制备式 I 的聚(内酯)的方法, 式 I 的聚(内酯)包括式 I-a 至式 I-k 中的任一个的聚(内酯), 所述方法包括

[0204] 使式 II 的烯属不饱和单体,

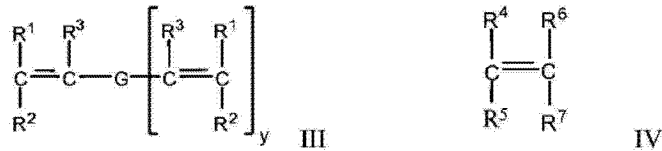
[0205]



[0206] 其中每个 $b = 0$ 或 1 , 和

[0207] 式 III 的交联单体、式 IV 的共聚单体、或包括交联单体 III 和共聚单体 IV 中的一种或两种的组合聚合,

[0208]



[0209] 其中

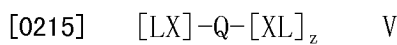
[0210] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基；

[0211] G 是单键或 C_{1-30} 烃基；且

[0212] $y = 1-5$ ；且

[0213] R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）性质的官能团，且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的，以形成任选地交联的聚合物；以及

[0214] 任选地使聚合物与式 VI 的后交联单体进行后反应交联



[0216] 其中

[0217] Q 是 C_{1-30} 烃基；

[0218] X 是与内酯基团起反应的亲核体；

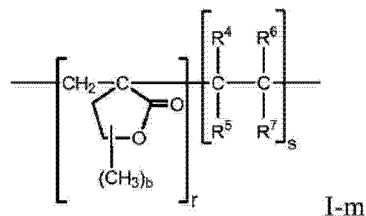
[0219] L 是离去基团；且

[0220] $z = 1-5$ 。

[0221] 还公开了包括式 I 的聚（内酯）、式 I-a 至式 I-k 中的任一个的聚（内酯）或其组合的组合物。

[0222] 在另一个方面，公开了包括式 I-m 的单元的聚（内酯）共聚物，

[0223]



[0224] 其中

[0225] 每个 $b = 0$ 或 1 ；

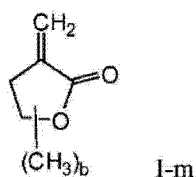
[0226] $r:s$ 的摩尔比率 = $(99.99-2):(0.01-98)$ ；

[0227] R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的；且

[0228] r 和 s 是有效提供具有至少 $500,000\text{g/mol}$ 的重均分子量的聚合物的整数。

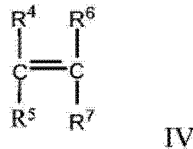
[0229] 还公开了制备聚（内酯）I-m 的方法，包括使烯属不饱和单体 II

[0230]



[0231] 其中每个 $b = 0$ 或 1 ，与式 IV 的至少一种共聚单体聚合，

[0232]

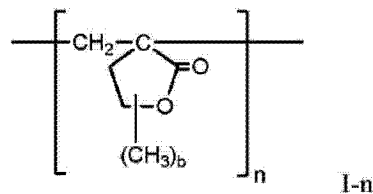


[0233] 其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F，其中 F 是赋予聚（内酯）I-m 性质的官能团，且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F，且 F 在每种情况下是相同的或不同的。

[0234] 还公开了包括聚（内酯）I-m 的组合物。

[0235] 在又一个实施方案中，公开了聚（内酯）I-n，

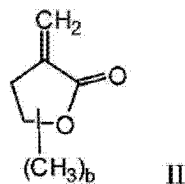
[0236]



[0237] 其中每个 $b = 0$ 或 1 ，且 n 是有效提供 $500,000\text{g/mol}$ 或更大的分子量的数。

[0238] 还公开了制备式 I-n 的聚（内酯）的方法，包括使烯属不饱和单体 II 聚合，

[0239]



[0240] 其中每个 $b = 0$ 或 1 。

[0241] 还公开了包括聚（内酯）I-n 的组合物。

[0242] 还描述了包括前述聚（内酯）中的一种或多种的膜。

[0243] 在一个方面，涂层组合物包括聚合物粘合剂；水相；和聚（内酯）I，具体地聚（内酯）I-a 至 I-o 或其组合。制备涂层组合物的方法包括组合聚合物粘合剂；聚（内酯）I，具体地聚（内酯）I-a 至 I-o 或其组合；和水相。

[0244] 在另一个方面，被包覆的基材包括具有表面的基材；和布置在表面上的涂层，其中涂层包括聚合物粘合剂；任选的颜料或染料；和聚（内酯）I，具体地聚（内酯）I-a 至 I-o 或其组合。涂层可以是例如油漆 (paint)、油墨、染色剂、填料和透明涂料。包覆基材的方法包括使包括聚（内酯）I，具体地聚（内酯）I-a 至 I-o 或其组合的涂层组合物，与基材的表面接触以形成涂层；和干燥涂层。

[0245] 还通过以下详细描述和实施例来阐明本发明。

[0246] 详细描述

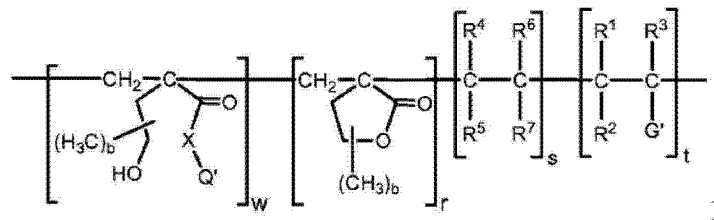
[0247] 聚（内酯）用于各种应用中，包括用作膜和填料。本领域中对新型的聚（内酯）且尤其是由生物原料而不是石油原料制造的聚（内酯）仍存在持续需求。将各种类型的官能度结合到聚（内酯）中的选择还将是有用的，特别是如果官能团的类型和量可以以选择的摩尔百分数存在。又一个优点将是这样的聚合物被交联，或具有用于交联的另外的官能

度。高分子量的聚(内酯)的生产还将是有利的。

[0248] 描述了新种类的聚(内酯),其中每种聚(内酯)可以包含生物来源的单元。聚(内酯)可以与各种单体单元和/或交联剂共聚合以影响聚(内酯)的官能度和/或性质。聚(内酯)单元的百分数可以被选择为提供所需的性质。可以在具有或没有加入的交联剂的情况下,使用羟基、羧基或两种聚(内酯)来交联聚(内酯)。此外,聚(内酯)可以通过在聚(内酯)的聚合期间包括交联单体来交联。聚(内酯)的官能度和/或性质可以通过结合入选择的类型和量的共聚单体来改变。有利地,聚(内酯)可以衍生自生物原料,尤其是聚(内酯)例如当归聚(内酯)。另外,聚(内酯)可以衍生自石油或可再生的结构单元例如琥珀酸、丁二醇、 γ -丁聚(内酯), γ -戊聚(内酯)或乙酰丙酸/酯。

[0249] 在一个实施方案中,聚(内酯)包括如式 I 所示的单元。

[0250]



[0251] 在式 I 的聚(内酯)中,b 各自独立地是 0 或 1,即,聚合物可以包含 r 单元,其中 $b = 0$;以及 r 单元,其中 $b = 1$ 。当 b 是 1 时,甲基可以位于羰基的碳 γ 位或羰基的 β 位。在一个实施方案中,甲基位于羰基的 γ 位。

[0252] R^1 、 R^2 和 R^3 ,在式 I 的聚(内酯)中每次出现时,各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基。在一个实施方案中, R^1 和 R^2 是氢,且 R^3 在每次出现时是相同的或不同的且是 C_{1-4} 烷基。在一个实施方案中,每个 R^3 是相同的且是 C_{1-4} 烷基,特别地甲基。在另一个实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自是氢。

[0253] 式 I 的聚(内酯)中的 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或取代基 F,其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F。每个 F 可以是相同的或不同的。F 是赋予聚(内酯)I 性质的官能取代基。不受限制,示例性的性质包括溶解度(例如疏水性和/或亲水性)、电荷、极性、颜色、吸湿性、可降解性(例如,对水解的敏感度)、可检测性(例如,经由荧光标签、反射性、发光度或类似物)。性质可以影响化合物的生产和/或用途。例如,当 F 是带电荷基团时,带电荷基团的存在可以影响用于制造聚(内酯)的乳液聚合工艺和/或聚(内酯)的最终性质和因此其用途。

[0254] F 可以是醇、羧酸、羧酸盐、羧基(C_{1-24} 烷基)酯、羧基(C_{1-24} 羟基烷基)酯、 $-NR'R''$ (其中每个 R' 和 R'' 独立地是氢或 C_{1-24} 烷基)、硫代、氨基甲酰基、 C_{1-24} 烷基、 C_{2-24} 烯基、 C_{2-24} 炔基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-7} 杂环烷基、 C_{6-12} 芳基、或 C_{3-11} 杂芳基,或邻近碳原子上的两个 F 基团可以形成包括碳原子的 5 元或 6 元环烷基或杂环烷基环,其中前述烃基可以是未被取代的或以下中的一个或多个取代:羧酸、羧酸盐、羧基(C_{1-24} 烷基)酯、羧基(C_{1-24} 羟基烷基)酯、氧代(=O)、 $-NR'R''$ (其中每个 R' 和 R'' 独立地是氢或 C_{1-24} 烷基)、硫代、氨基甲酰基、或其组合。在一个实施方案中, R^4 和 R^5 是氢, R^6 是甲基或氢,且 R^7 是羧酸、酯、或盐,特别地是羧酸。在另一个实施方案中,基团 F 衍生自作为共聚单体的丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、马来酰亚胺、衣康酸酐或其组合的反应,如下文所描述的。

[0255] 式 I 中的 G` 是到另外的聚合物主链的单键,或 G` 是与一个至五个另外的聚合物主链交联的 C₁₋₃₀ 烷基,其中另外的聚合物主链包括式 I 的单元。应理解,与 G` 交联的另外的聚合物主链还可以包含含有 Q` 和 / 或 G` 的另外的单元,但为了简单性,式 I 中没有示出另外的聚合物主链。

[0256] 式 I 中的 Q` 是与交联基团进行后反应的 C₁₋₃₀ 烷基,其中交联基团可以任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联,其中另外的聚合物主链包括式 I 的单元。应理解,与 Q` 交联的另外的聚合物主链还可以包含含有 Q` 或 G` 的另外的单元,但为了简单性,式 I 中没有示出另外的聚合物主链。

[0257] 式 I 中的 X 是亲核体残基,例如包含亲核的磷、氧、硫或氮的基团。应理解,在本文所有式中,基团 X 是有效打开聚合物主链中的内酯的亲核体。在一个实施方案中, X 是亲核体残基,其中亲核原子是氧原子或氮原子。包含亲核氧原子的亲核体残基的实例包括 -O- 和 -OC(=O)C-。包含亲核氮原子的亲核体残基的实例包括 -NH- 和 -NR-,其中 R 是 C₁₋₁₀ 烷基,例如 C₁₋₃ 烷基。其他亲核体残基是本领域中已知的且可以被使用。

[0258] 在聚(内酯)I 中,w、r、s 和 t 用于界定单元中的每个的数目且不意图限制聚(内酯)中的单元的顺序或聚(内酯)中的单元的分布的类型。因此, w、r、s 和 t 单元中的每个可以是任意布置的或非任意布置的,或一些单元可以是任意布置的且一些是非任意布置的(例如,在嵌段中)。此外,对于每个交联的聚合物主链, w、r、s 和 t 的值可以独立地改变,即, I 的主要聚合物片段中的 w、r、s 和 t 的值可以不同于与 Q` 或 G` 交联的另外的聚合物主链中的 r、s 和 t 的值。

[0259] 聚(内酯)I 中的每个 w、r、s 和 t 的总和的值将根据如下文更详细地描述的聚(内酯)的总长度,以及用于形成聚(内酯)的单体的比率而变化。w(即,所有的后反应的和后交联的 α-亚甲基内酯重复单元,不管聚合物主链或另外的聚合物主链中的位置)、r(即,所有的 α-亚甲基内酯重复单元,不管聚合物主链或另外的聚合物主链中的位置)、s(即,所有的共聚单体重复单元,不管聚合物主链或另外的聚合物主链中的位置)和 t(即,所有的交联的 α-亚甲基内酯重复单元,不管聚合物主链或另外的聚合物主链中的位置)中的每个的总和的值可以表示为单元的摩尔比率,如本文表示的,这是基于 100 摩尔的重复单元。因此,在一个实施方案中, w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0-30):(99.99-2):(0-98):(0-30),条件是 w+s+t = 至少 1,即,存在至少一个 w、s 或 t 单元。在一个具体的实施方案中, w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0-25):(80-1):(0-75):(0-25),条件是 w+s+t = 至少 1;更特别地, w:r:s:t = (0-25):(70-10):(0-50):(0-25),条件是 w+s+t = 至少 1;还更特别地, w:r:s:t = (0-25):(70-10):(0-40):(0.01-25),条件是 t = 至少 1;或 w:r:s:t = (0.01-25):(70-10):(0-40):(0-25),条件是 w = 至少 1;或 w:r:s:t = (0.01-25):(70-10):(0-40):(0.01-25),条件是 w 和 t 各自为至少 1。下文在子式中描述其他比率。

[0260] 单元的总数目 (w+r+s+t) 以及单元的摩尔比率基于所需的性质来选择,例如所需的交联度、溶解度和其他参数。在一个实施方案中,单元的总数目为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,例如当不存在后交联的 α-亚甲

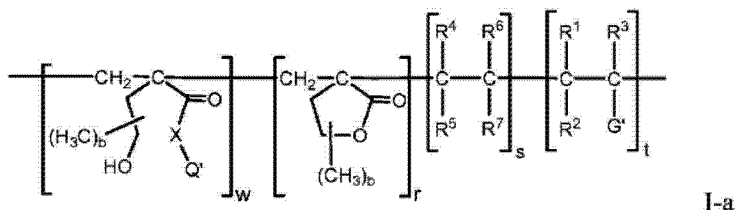
基内酯重复单元时,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

[0261] 可选择地或此外,当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1,大于 200:1,大于 300:1,大于 500:1 或大于 700:1 或大于 1000:1;或当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5,000:1,大于 6,000:1,大于 8,000:1,或大于 10,000:1,高至 50,000:1 或高至 80,000:1。

[0262] 聚(内酯)I 的重均分子量 (M_w) 可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,200,000,250,000,300,000,400,000,500,000,550,000,600,000,700,000,750,000,800,000 克/摩尔 (g/mol) 或更大。例如,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000 克每摩尔;或 50,000 至 2,500,000g/mol;或 100,000 至 2,000,000g/mol,或 150,000 至 1,500,000g/mol,或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。当 $w = 0$ 且 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0263] 在一些实施方案中,存在包含 G^- 的至少一个交联的 α -亚甲基内酯重复单元,使得交联的聚(内酯)包括式 I-a 的单元

[0264]



[0265] 其中 $b, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, Q^-$ 和 G^- 如式 I 中所描述的。

[0266] 此外,在式 I-a 中, t 为至少 1,且 $w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-30):(99.99-2):(0-98):(0.01-30)$ 。在一个具体的实施方案中, $w:r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0-25):(80-1):(0-75):(00.1-25)$;更特别地, $w:r:s:t = (0-25):(70-10):(0-50):(1-25)$;还更特别地 $w:r:s:t = (0-25):(70-10):(0-40):(3-25)$ 。

[0267] 在一个实施方案中,单元的总数目 ($w+r+s+t$) 为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,例如当不存在后交联的 α -亚甲基内酯重复单元时,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

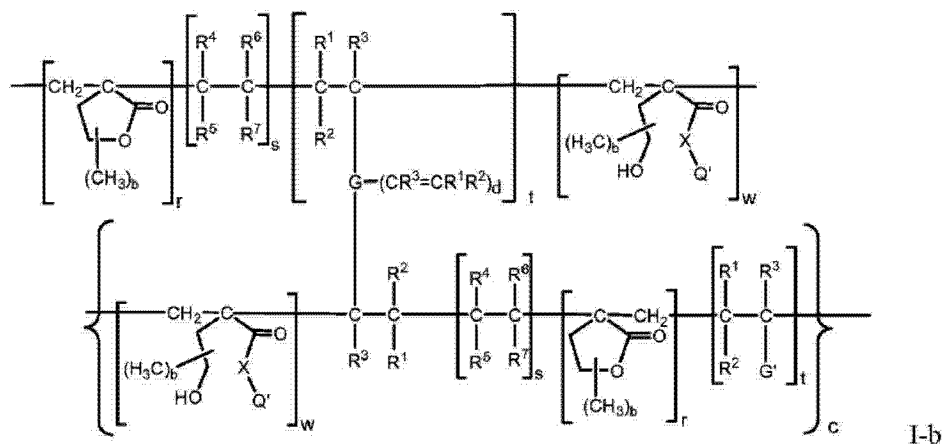
[0268] 可选择地或此外,当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1,大于 200:1,大于 300:1,大于 500:1 或大于 700:1 或大于 1000:1;或当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5,000:1,大于 6,000:1,大于 8,000:1,大于 10,000:1,高至 50,000:1,或高至 80,000:1。

[0269] 聚(内酯)I-a 的重均分子量 (M_w) 可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,200,000,250,000,300,000,400,000,500,000,550,000,600,000,700,000,

750,000,800,000 克/摩尔 (g/mol) 或更大。例如,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000 克每摩尔;或 50,000 至 2,500,000g/mol;或 100,000 至 2,000,000g/mol,或 150,000 至 1,500,000g/mol,或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0270] 在另一个方面,其中 t 为至少 1,交联的聚(内酯)包括式 I-b 的单元

[0271]



[0272] 其中 b、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X、Q' 和 G 如式 I 中所描述的。

[0273] 式 I 的聚(内酯)中的 G 是单键或具有化合价 c+d+1 的 C₁₋₃₀ 烃基。G 是单键或具有至少两个(特别地, c+d+1)部位的烯属不饱和度的交联分子的残基,其中交联可以在聚合之后发生,如下文所描述的。如下文在定义中所阐明的,如本文使用的烃基意指具有指定数目的碳原子和鉴于结构中示出的取代基的数目的适当的化合价的基团。烃基包含至少碳和氢且可以任选地包含选自 N、O、S、Si、P 或其组合的 1 个或更多个(例如,1-8 个)杂原子。烃基可以是取代的或未被取代的。

[0274] 更特别地,G 可以是单键或被以下取代的 C₁₋₁₂ 烷基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C₂₋₁₂ 烯基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C₂₋₁₂ 炔基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C₃₋₈ 环烷基:0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C₃₋₈ 杂环烷基:0-4 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C₆₋₁₂ 芳基:0-6 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C₃₋₁₂ 杂芳基:0-4 个(C₁₋₆) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;或被以下取代的 C₂₋₂₄(C₁₋₄ 烷氧基)_e(C₁₋₄ 烷基)基团,其中 e = 1-16:0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合。G 基团的具体类型包括醚、酯、酰胺和异氰脲酸酯。

[0275] 每交联剂单元聚(内酯)主链或片段 c 和烯属不饱和基团 d 的数目取决于交联剂单体中烯属不饱和基团的数目和烯属不饱和基团反应的程度。因此, c = 0-5 且 d = 0-5, 条件是 c+d = 1-5。可选择地, c = 1-5 且 d = 0-4, 条件是 c+d = 1-5, 或 c = 2-5 且 d = 0-3, 条件是 c+d = 1-5。当 d = 0 时,交联单体中的所有烯属不饱和单元在聚合期间反应。

[0276] 此外,在式 I-b 中, t 为至少 1, 且 w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0-30):(99.99-2):(0-98):(0.01-30)。在一个具体的实施方案中,

w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0-25):(80-1):(0-75):(0.1-25); 更特别地, w:r:s:t = (0-25):(70-10):(0-50):(1-25); 还更特别地 w:r:s:t = (0-25):(70-10):(0-40):(3-25)。

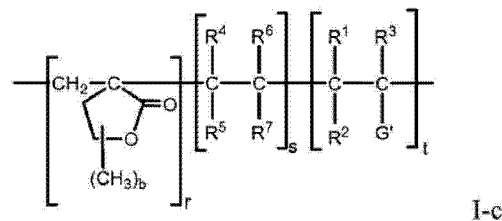
[0277] 在一个实施方案中,单元的总数目为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,例如当不存在后交联的 α -亚甲基内酯重复单元时,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

[0278] 可选择地或此外,当 $w > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1,大于 200:1,大于 300:1,大于 500:1 或大于 700:1,大于 1000:1,或大于 5,000:1,高至 50,000 比 1 或高至 80,000:1; 或当 $w = 0$ 且 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5,000:1,大于 6,000:1,大于 8,000:1,或大于 10,000:1,高至 50,000:1,或高至 80,000:1。

[0279] 聚(内酯)I-b 的重均分子量 (M_w) 可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,200,000,250,000,300,000,400,000,500,000,550,000,600,000,700,000,750,000,800,000 克/摩尔 (g/mol) 或更大。例如,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000 克每摩尔;或 50,000 至 2,500,000g/mol;或 100,000 至 2,000,000g/mol,或 150,000 至 1,500,000g/mol,或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。当 $w = 0$ 且 $t = 0$ 时, $(r+s)$ 的总和有效提供 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0280] 在某些实施方案中,没有进行聚合后反应或交联。该类型的聚(内酯)包括式 I-c 的单元

[0281]



[0282] 其中 $b, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 和 G 如式 I 中所描述的。

[0283] 在式 I-c 中, $r:s:t$ 的摩尔比率 = (99.99-2):(0-98):(0-30), 条件是 $s+t =$ 至少 1, 即, 存在至少一个 s 或 t 单元。在一个具体的实施方案中, $r:s:t$ 的摩尔比率 = (80-1):(0-75):(0-25), 条件是 $s+t =$ 至少 1; 更特别地, $r:s:t = (70-10):(0-50):(0-25)$, 条件是 $s+t =$ 至少 1; 还更特别地 $r:s:t = (70-10):(0-40):(3-25)$, 条件是 $s+t =$ 至少 1。在又一个实施方案中, $r:s:t = (80-1):(0-50):(0-25)$, 条件是 $s+t =$ 至少 1, 或 (70-10):(0-30):(0-20); 更特别地, $r:s:t = (70-10):(0-30):(0-10)$; 还更特别地 $r:s:t = (70-10):(1-30):(1-20)$ 。

[0284] 在一个实施方案中,单元的总数目 ($r+s+t$) 为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或

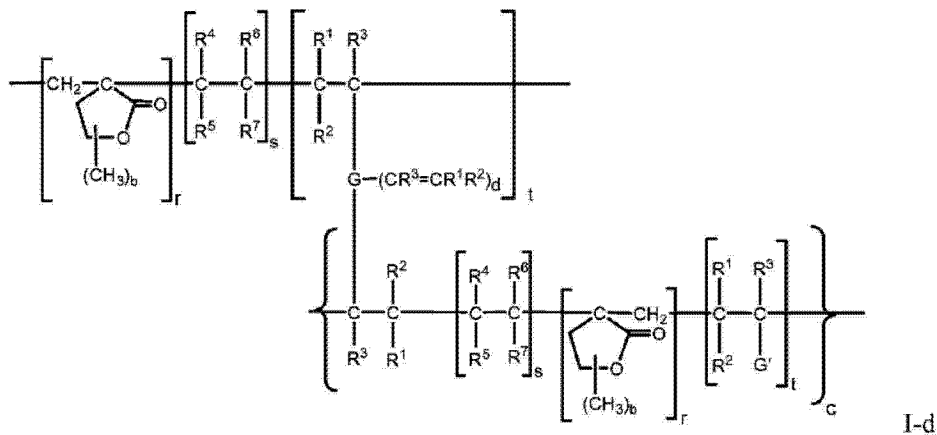
更少, 10,000 或更少。

[0285] 可选择地或此外, 当 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5000:1, 大于 6,000:1, 大于 8,000:1, 或大于 10,000:1, 高至 80,000:1。

[0286] 聚(内酯) I-c 的重均分子量 (M_w) 可以是 500,000, 550,000, 600,000, 700,000, 750,000, 800,000 克/摩尔 (g/mol) 或更大, 高至 3,000,000 克每摩尔, 高至 2,500,000g/mol, 高至 2,000,000g/mol, 高至 1,500,000g/mol, 或高至 1,000,000g/mol 或高至 950,000g/mol。在一个实施方案中, 重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0287] 该类型的聚(内酯)可以可选择地包括由式 I-d 表示的单元

[0288]



[0289] 其中 $b, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, c, d, G$ 和 G 如式 I 和式 I-b 中所描述的。

[0290] 在式 I-d 中, $r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = (99.99-2):(0-98):(0-30), 条件是 $s+t =$ 至少 1, 即, 存在至少一个 s 或 t 单元。在一个具体的实施方案中, $r:s:t$ 的摩尔比率 = (80-1):(0-75):(0-25), 条件是 $s+t =$ 至少 1; 更特别地, $r:s:t = (70-10):(0-50):(0-25)$, 条件是 $s+t =$ 至少 1; 还更特别地 $r:s:t = (70-10):(0-40):(3-25)$, 条件是 $s+t =$ 至少 1。在又一个实施方案中, $r:s:t$ 中的每个的总和 = (80-1):(0-50):(0-25), 条件是 $s+t =$ 至少 1, 或 (70-10):(0-30):(0-20); 更特别地, $r:s:t = (70-10):(0-30):(0-10)$; 还更特别地 $r:s:t = (70-10):(1-30):(1-20)$ 。

[0291] 在一个实施方案中, 单元的总数目 ($r+s+t$) 为至少 5,000, 至少 6,000, 至少 7,000, 至少 8,000, 至少 9,000, 或至少 9,500, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少。

[0292] 在一个实施方案中, 单元的总数目 ($r+s+t$) 为至少 5,000, 至少 6,000, 至少 7,000, 至少 8,000, 至少 9,000, 或至少 9,500, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少。

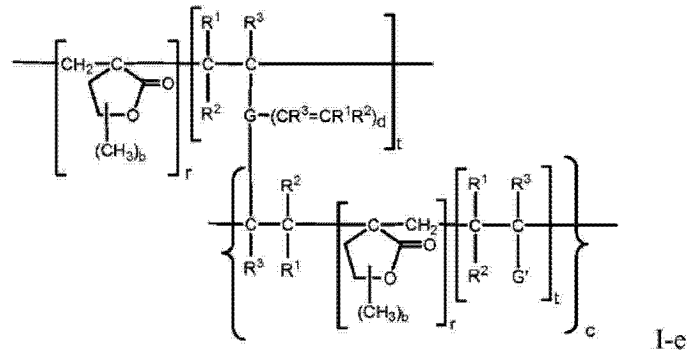
[0293] 可选择地或此外, 当 $t > 0$ 时, $r:t$ 的比率大于 5000:1, 大于 6,000:1, 大于 8,000:1, 或大于 10,000:1, 高至 80,000:1。

[0294] 聚(内酯) I-d 的重均分子量 (M_w) 可以是 500,000, 550,000, 600,000, 700,000, 750,000, 800,000 克/摩尔 (g/mol) 或更大, 高至 3,000,000 克每摩尔, 高至 2,500,000g/mol, 高至 2,000,000g/mol, 高至 1,500,000g/mol, 或高至 1,000,000g/mol 或高至

950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0295] 当不存在共聚单体时,式 I-d 的聚(内酯)包括式 I-e 的单元

[0296]



[0297] 其中 b、R¹、R²、R³、c、d、G⁻ 和 G 如式 I 和式 I-b 中所描述的。

[0298] 在式 I-e 中, r:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (99.99-70):(0.01-30), 条件是 t 为至少 1。在一个具体的实施方案中,每个 r:t 中的总和 = (99.9-70):(0.1-30), 或 = (99-70):(1-30), 或 (97-70):3-25, 再次条件是 t 为至少 1。

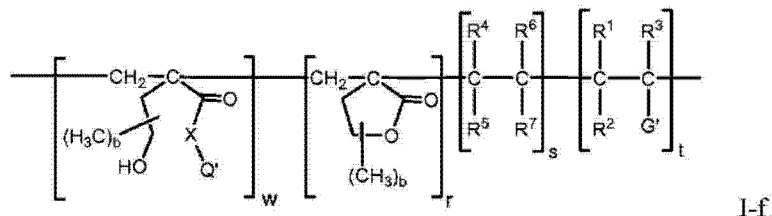
[0299] 在一个实施方案中,单元的总数目 (r+t) 为至少 5,000, 至少 6,000, 至少 7,000, 至少 8,000, 至少 9,000, 或至少 9,500, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少。

[0300] 可选择地或此外,当 t>0 时, r:t 的比率大于 5000:1, 大于 6,000:1, 大于 8,000:1, 或大于 10,000:1, 高至 80,000:1。

[0301] 聚(内酯)I-e 的重均分子量 (M_w) 可以是 500,000, 550,000, 600,000, 700,000, 750,000, 800,000 克/摩尔 (g/mol) 或更大, 高至 3,000,000 克每摩尔, 高至 2,500,000g/mol, 高至 2,000,000g/mol, 高至 1,500,000g/mol, 或高至 1,000,000g/mol 或高至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0302] 如上文参考式 I 所描述的,包括后交联的单元的聚(内酯)包括式 I-f 的单元

[0303]



[0304] 其中 b、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、X、Q⁻ 和 G⁻ 如式 I 中所描述的。

[0305] 此外在式 I-f 中, w 为至少 1, 且 w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0.01-30):(99.99-2):(0-98):(0-30), 特别地 (0.1-30):(99.9-2):(0-97.9):(0-30), 或 = (1-30):(99-2):(0-97):(0-30), 或 (3-25):(97-2):(0-95):(0-30)。可选择地在式 I-f 中, w 为至少 1, 且 w:r:s:t 中的每个的总和的摩尔比率 = (0.01-30):(99.

98-2):(0-97.98):(0.01-30), 特别地 (0.1-30):(99.8-2):(0-97.8):(0.1-30), 或 = (1-30):(98-2):(0-97):(1-30), 或 (3-25):(97-2):(0-95):(3-25)。

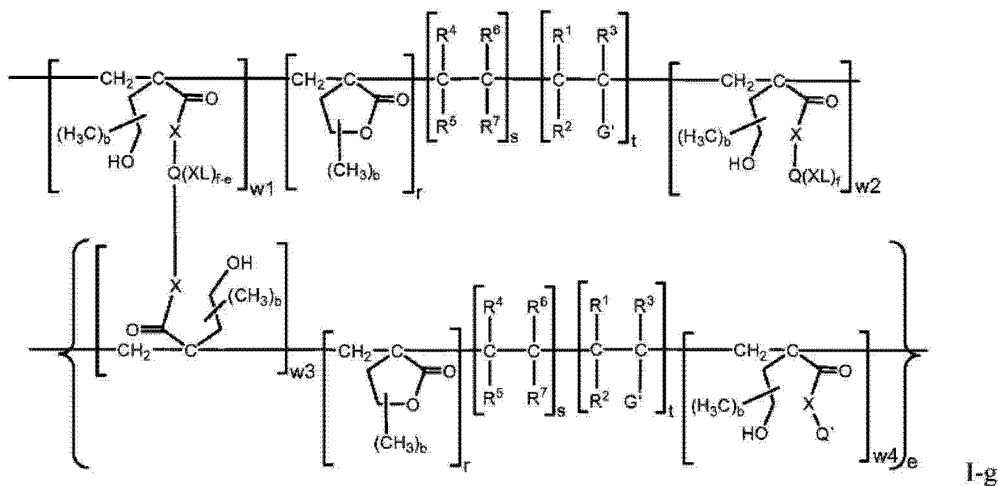
[0306] 在一个实施方案中,单元的总数目为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

[0307] 可选择地或此外,当 $t > 0$ 时, $(w+r):t$ 的比率大于 100:1,大于 200:1,大于 300:1,大于 500:1 或大于 700:1,或大于 1000:1,大于 5,000:1,高至 50,000 比 1 或高至 80,000:1。

[0308] 每个在交联之前,聚(内酯)I-f 的重均分子量可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,200,000,250,000,300,000,400,000,500,000,550,000,600,000,700,000,750,000,800,000g/mol 或更大。例如,每个在交联之前,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000g/mol ;或 50,000 至 2,500,000g/mol ;或 100,000 至 2,000,000g/mol,或 150,000 至 1,500,000g/mol,或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,每个在交联之前,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,在交联之前,当 $t = 0$ 时, $(w+r+s)$ 的总和有效提供 10,000g/mol 或更大,或 500,000g/mol 或更大的重均分子量。

[0309] 这样的后交联的聚(内酯)可以包括式 I-g 的重复单元

[0310]



[0311] 其中 $b, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, Q', X$ 和 G' 如式 I 和式 I-b 中所描述的。

[0312] 此外在式 I-g 中, $f = 1-5$ 且 $e = 1-5$, 条件是 $e+f = 1-5$ 。在一个实施方案中, $f = 1-4$ 且 $e = 1-4$, 条件是 $e+f = 1-4$; 或 $f = 1-3$ 且 $e = 1-3$, 条件是 $e+f = 1-3$; 或 $f = 1-2$ 且 $e = 1-2$, 条件是 $e+f = 1-2$; 或 $f = 1$ 且 $e = 1$ 。

[0313] 式 I-g 中的 Q 是 C_{1-30} 烷基, X 是亲核体残基, 且 L 是离去基团。如下文详细地描述的, 部分 $-X-Q(XL)_f-X-$ 通过内酯官能度与具有至少两个(特别地, f 个)亲核基团 $-XL$ 的交联基团的亲核体 $-XL$ 的后反应形成, 导致开环。随后的第二亲核基团 $-XL$ 与另一个聚合物链的内酯的反应导致交联体 $-X-Q(XL)_{f-e}-X-$ 。亲核体 X 的离去基团是本领域中已知的, 例

如,氢、卤素等,且取决于亲核体。

[0314] Q 可以是以下取代的 C_{1-12} 烷基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{2-12} 烯基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{2-12} 炔基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{3-8} 环烷基:0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{3-8} 杂环烷基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{6-12} 芳基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{3-12} 杂芳基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;或被以下取代的 C_{2-24} (C_{1-4} 烷氧基)_e(C_{1-4} 烷基)基团,其中 $e = 1-16$:0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合。

[0315] 仍还在式 I-g 中, $(w_1+w_2+w_3+w_4)$ 是聚合物中后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的总数目,其中 w_1 是第一聚合物主链中的后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目且为至少 1, w_2 是第一聚合物主链中的后反应的、未交联的 α -亚甲基内酯重复单元的数目, $w_3 = 1$, 且 w_4 是与交联基团进行后反应且任选地与一个至五个另外的聚合物主链交联的另外的聚合物主链中的 α -亚甲基内酯重复单元的数目。如在式 I 中, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, s 是共聚单体重复单元的数目,且 t 是交联的重复单元的数目。还如在式 I 中, w_1 、 w_2 、 w_4 、 r 、 s 和 t 的每个值独立于 w_1 、 w_2 、 w_4 、 r 、 s 和 t 的任何其他值。

[0316] 在式 I-g 中, $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-97.99):(0-30)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和 = $(0.1-30):(99.9-2):(0-97.9):(0-30)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和 = $(1-30):(99-2):(0-97):(0-30)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和 = $(3-25):(99-2):(0-95):(0-30)$ 。可选择地, $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t = (0.01-30):(99.98-2):(0-97.98):(0.01-30)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和 = $(0.1-30):(99.8-2):(0-97.8):(0.1-30)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和 = $(1-30):(98-2):(0-96):(1-30)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s:t$ 中的每个的总和 = $(3-25):(94-2):(0-92):(3-25)$ 。

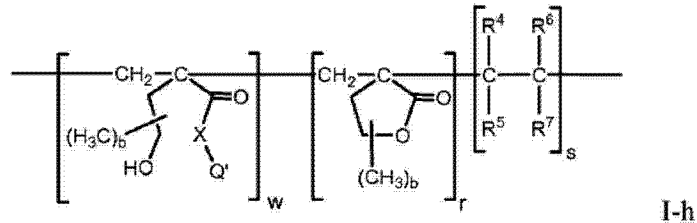
[0317] 在一个实施方案中,单元的总数目为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

[0318] 可选择地或此外,当 $t > 0$ 时, $(w_1+w_2+w_3+w_4+r):t$ 的比率大于 100:1,大于 200:1,大于 300:1,大于 500:1 或大于 700:1,或大于 1000:1,大于 5,000:1,高至 50,000 比 1 或高至 80,000:1。

[0319] 聚(内酯)I-g 的重均分子量可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,200,000,250,000,300,000,400,000,500,000,550,000,600,000,700,000,750,000,800,000g/mol 或更大。例如,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000g/mol;或 50,000 至 2,500,000g/mol;或 100,000 至 2,000,000g/mol,或 150,000 至 1,500,000g/mol,或

200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0320] 其中仅通过后交联的内酯单元提供交联的具体的聚(内酯)包括式 I-h 的单元
[0321]



[0322] 其中 b 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X 和 Q' 如式 I 中所描述的。

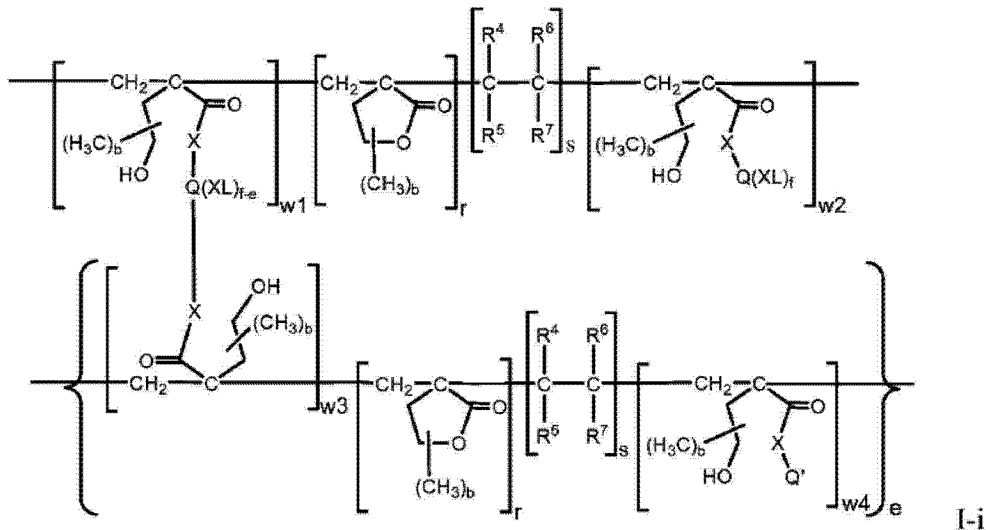
[0323] 在式 I-h 中, w 为至少 1, 且 $w:r:s$ 的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-98)$, 其中 w 是后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分, r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目, 且 s 是共聚单体重复单元的数目。特别地, 存在至少一个单元 w , 且 $w:r:s$ 的摩尔比率 = $(0.1-30):(99.9-2):(0-97.9)$, 或 $w:r:s = (1-30):(99-2):(0-97)$, 或 $w:r:s = (3-25):(97-2):(0-95)$ 。

[0324] 在一个实施方案中, 单元的总数目 ($w+r+s$) 为至少 100, 至少 200, 至少 300, 至少 400, 至少 500, 至少 600, 至少 700, 至少 800, 或至少 1,000, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少, 8,000 或更少, 5,000 或更少, 4,000 或更少, 3,000 或更少, 或 2,000 或更少。在某些实施方案中, 单元的总数目为至少 5,000, 至少 6,000, 至少 7,000, 至少 8,000, 至少 9,000, 或至少 9,500, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少。

[0325] 聚(内酯) I-h 的重均分子量可以是 10,000, 20,000, 50,000, 100,000, 150,000, 200,000, 250,000, 300,000, 400,000, 500,000, 550,000, 600,000, 700,000, 750,000, 800,000g/mol 或更大。例如, 重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000g/mol; 或 50,000 至 2,500,000g/mol; 或 100,000 至 2,000,000g/mol, 或 150,000 至 1,500,000g/mol, 或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中, 重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0326] 可选择地, 该类型的后交联的聚(内酯)包括式 I-i 的单元

[0327]



[0328] 其中 b 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 r 、 s 、 Q 、 X 、 L 、 w_1 、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 e 和 f 如式 I 和 I-g 中所描述的。

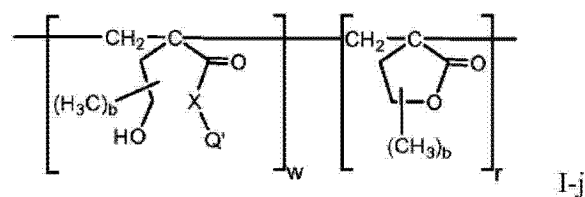
[0329] 在式 I-i 中, w_1 为至少 1, $w_1 = w_3$, 且 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-2):(0-98)$ 。特别地, w_1 为至少 1, $w_1 = w_3$, 且 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s$ 的摩尔比率 = $(0.1-30):(99.9-2):(0-97.9)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s = (1-30):(99-2):(0-97)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r:s = (3-25):(97-2):(0-95)$ 。

[0330] 在一个实施方案中, 单元的总数目 ($w_1+w_2+w_3+w_4+r+s$) 为至少 100, 至少 200, 至少 300, 至少 400, 至少 500, 至少 600, 至少 700, 至少 800, 或至少 1,000, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少, 8,000 或更少, 5,000 或更少, 4,000 或更少, 3,000 或更少, 或 2,000 或更少。在某些实施方案中, 单元的总数目为至少 5,000, 至少 6,000, 至少 7,000, 至少 8,000, 至少 9,000, 或至少 9,500, 多至例如 30,000 或更少, 25,000 或更少, 20,000 或更少, 10,000 或更少。

[0331] 聚(内酯) I-i 的重均分子量可以是 10,000, 20,000, 50,000, 100,000, 150,000, 200,000, 250,000, 300,000, 400,000, 500,000, 550,000, 600,000, 700,000, 750,000, 800,000g/mol 或更大。例如, 重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000g/mol; 或 50,000 至 2,500,000g/mol; 或 100,000 至 2,000,000g/mol, 或 150,000 至 1,500,000g/mol, 或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中, 重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0332] 仅包括后反应的内酯单元和内酯单元的聚(内酯)是式 I-j

[0333]



[0334] 其中 b 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 r 、 s 、 Q 和 w 如式 I 和 I-g 中所描述的。

[0335] 在式 I-j 中, $w:r$ 的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-70)$, 其中 w 是后反应的和后交

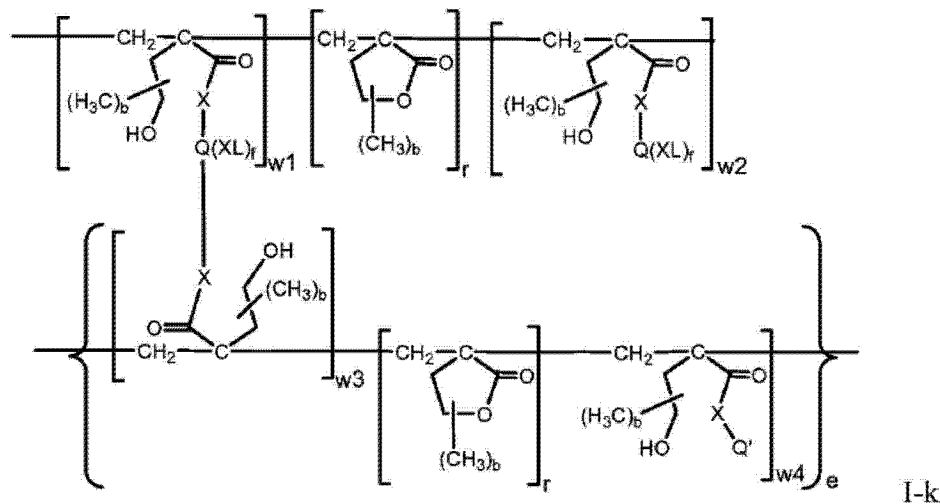
联的 α -亚甲基内酯重复单元的摩尔部分,且 r 是 α -亚甲基内酯重复单元的数目,特别地 $w:r = (0.1-30):(99.9-70)$,或 $w:r = (1-30):(99-70)$,或 $w:r = (3-25):(97-75)$ 。

[0336] 在一个实施方案中,单元的总数目 ($w+r$) 为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

[0337] 聚(内酯)I-i 的重均分子量可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,200,000,250,000,300,000,400,000,500,000,550,000,600,000,700,000,750,000,800,000g/mol 或更大。例如,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000g/mol;或 50,000 至 2,500,000g/mol;或 100,000 至 2,000,000g/mol,或 150,000 至 1,500,000g/mol,或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol,特别地 500,000 至 2,000,000g/mol,更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0338] 该类型的聚(内酯)可以具有式 I-k

[0339]



[0340] 其中 b 、 r 、 Q' 、 Q 、 X 、 L 、 w_1 、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 e 和 f 如式 I 和 I-g 中所描述的。

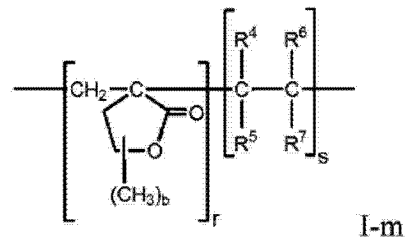
[0341] 在式 I-k 中, w_1 为至少 1, $w_1 = w_3$, 且 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r$ 中的每个的总和的摩尔比率 = $(0.01-30):(99.99-70)$, 特别地 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r = (0.1-30):(99.9-70)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r = (1-30):(99-70)$, 或 $(w_1+w_2+w_3+w_4):r = (3-25):(97-75)$ 。

[0342] 在一个实施方案中,单元的总数目 ($w_1+w_2+w_3+w_4+r+s$) 为至少 100,至少 200,至少 300,至少 400,至少 500,至少 600,至少 700,至少 800,或至少 1,000,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少,8,000 或更少,5,000 或更少,4,000 或更少,3,000 或更少,或 2,000 或更少。在某些实施方案中,单元的总数目为至少 5,000,至少 6,000,至少 7,000,至少 8,000,至少 9,000,或至少 9,500,多至例如 30,000 或更少,25,000 或更少,20,000 或更少,10,000 或更少。

[0343] 聚(内酯)I-k 的重均分子量可以是 10,000,20,000,50,000,100,000,150,000,

200,000, 250,000, 300,000, 400,000, 500,000, 550,000, 600,000, 700,000, 750,000, 800,000g/mol 或更大。例如,重均分子量可以是 10,000 至 3,000,000g/mol ;或 50,000 至 2,500,000g/mol ;或 100,000 至 2,000,000g/mol, 或 150,000 至 1,500,000g/mol, 或 200,000 至 1,000,000g/mol 或 250,000 至 950,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0344] 在聚(内酯)I 的具体的实施方案中, w 和 t 均是 0, 使得聚(内酯)具有式 I-m
[0345]



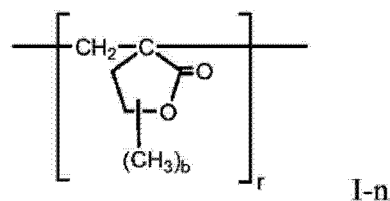
[0346] 其中 b、r 和 s 如式 I 中所定义的。

[0347] 聚(内酯)I-m 中的 r 和 s 的值将取决于聚合物的总长度, 以及用于形成聚合物的单体的比率而改变。在一个实施方案中, r:s 的摩尔比率 = (99.9-2):(0.1-98)。在一个具体的实施方案中, r:s 的摩尔比率 = (95-5):(5-95), (95-25):(5-75), (95-50):(5-50), (90-60):(10-40, 或 (90-70):(10-30)。

[0348] 聚(内酯)I-m 的重均分子量 (Mw) 可以是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0349] 在式 I 的又一个实施方案中, s 和 t 均是零, 使得聚(内酯)I 包括如式 I-n 所示的单元。

[0350]

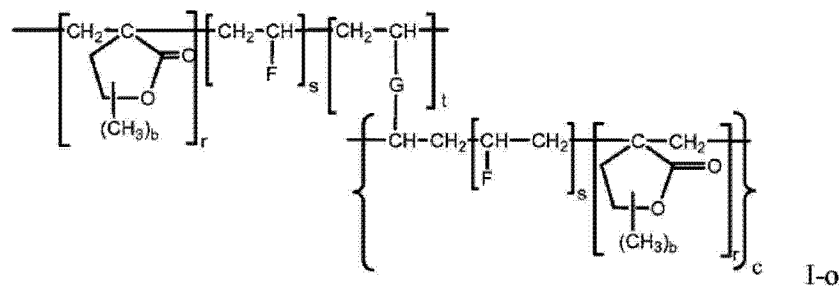


[0351] 其中 b 和 r 如式 I 中所定义的。

[0352] 聚(内酯)的重均分子量 (Mw) 可以是 500,000 至 2,500,000g/mol, 特别地 500,000 至 2,000,000g/mol, 更特别地 500,000 至 1,000,000g/mol 且更特别地 500,000 至 950,000g/mol。

[0353] 在又一个具体的实施方案中, 聚(内酯)I 中的 R¹、R² 和 R³ 各自是氢且 d = 0, 以提供式 I-o 的聚(内酯),

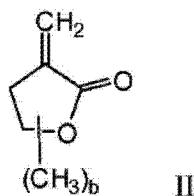
[0354]



[0355] 其中 F、G、c、d、r、s 和 t 如式 I 和式 I-b 中所定义的。再次,应理解,与 G 交联的聚合物片段的 c 数目还可以包含衍生自如下文所描述的交联单体的单元 t ($-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{G}-$), 但为了简单性,式 I-o 中没有示出这样的单元。该聚(内酯)还可以具有 s 单元和 t 单元两者,或 $s = 0$ 。

[0356] 式 I,特别地式 I-a 至 I-k 和 I-o 的聚(内酯)可以通过使适当量的式 II 的烯属不饱和单体、交联单体和共聚单体共聚合来获得,

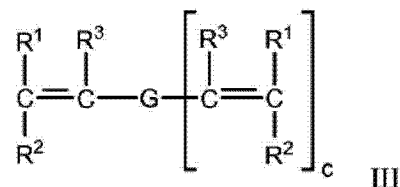
[0357]



[0358] 其中每个 $b = 0$ 或 1。

[0359] 交联单体是具有至少两个可聚合的烯属不饱和基团的单体。基团可以反应使得当单体聚合时,交联共聚单体经由第一烯属不饱和基团结合入第一聚合物主链中并经由第二烯属不饱和基团结合入第二聚合物主链中。在一个实施方案中,交联单体具有式 III。

[0360]



[0361] 在式 III 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢或 C_{1-4} 烷基。在一个实施方案中, R^1 和 R^2 是氢,且 R^3 是 C_{1-4} 烷基,特别地甲基。在另一个实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自是氢。

[0362] 式 III 中的基团 G 与式 I 中相同,且 $c = 1-5$,特别地 1-4,还更特别地 1-3,或 1-2。特定地,式 III 中的 G 可以是具有化合价 c 的 C_{1-30} 烃基,例如被以下取代的 C_{1-12} 烷基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{2-12} 烯基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{2-12} 炔基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{3-8} 环烷基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{3-8} 杂环烷基:0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{6-12} 芳基:0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{4-12} 杂芳基:0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合;被以下取代的 C_{2-24} (C_{1-4} 烷氧基) $_e$ (C_{1-4} 烷基)基团,其中 $e = 1-16$:0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基

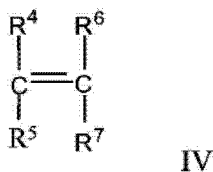
基、或其组合。

[0363] 示例性的交联单体 III 包括 N, N'-(C₁₋₁₂ 烷基) 双丙烯酰胺、N, N'-(C₁₋₁₂ 烷基) 双甲基丙烯酰胺、C₁₋₁₂ 多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯或六(甲基)丙烯酸酯; C₁₋₂₄ 环氧烷烃多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯或六(甲基)丙烯酸酯; 具有 2-6 个末端不饱和度的单羧酸、二羧酸、三羧酸、四羧酸或高级羧酸的单聚酯、二聚酯、三聚酯、四聚酯或高级聚酯; 二(甲基)烯丙基(C₁₋₁₂ 烷烃)、三(甲基)烯丙基(C₁₋₁₂ 烷烃)、四(甲基)烯丙基(C₁₋₁₂ 烷烃)、五(甲基)烯丙基(C₁₋₁₂ 烷烃)或六(甲基)烯丙基(C₁₋₁₂ 烷烃); 和二乙烯基取代的、三乙烯基取代的和四乙烯基取代的 C₆₋₁₂ 芳基化合物。不同的烯属不饱和基团的组合可以被使用, 例如烯丙基和(甲基)丙烯酰基的组合。

[0364] 具体的示例性的交联单体 III 包括 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺、N, N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺、1, 2-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1, 4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、聚氧乙二醇二丙烯酸酯、聚氧乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油三甲基丙烯酸酯、1, 2-丙二醇二丙烯酸酯和 1, 3-丙二醇二丙烯酸酯、1, 2-丙二醇二甲基丙烯酸酯和 1, 3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1, 2-己二醇二丙烯酸酯、1, 3-己二醇二丙烯酸酯、1, 4-己二醇二丙烯酸酯、1, 5-己二醇二丙烯酸酯、和 1, 6-己二醇二丙烯酸酯、1, 2-己二醇二甲基丙烯酸酯、1, 3-己二醇二甲基丙烯酸酯、1, 4-己二醇二甲基丙烯酸酯、1, 5-己二醇二甲基丙烯酸酯、和 1, 6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1, 2-环己烷二醇二丙烯酸酯、和 1, 3-环己烷二醇二丙烯酸酯、1, 2-环己烷二醇二甲基丙烯酸酯、和 1, 3-环己烷二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、二烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基丙烷、四烯丙氧基丁烷、三烯丙基胺、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、三乙烯基苯和二乙烯基醚。本领域中已知的具有两个或更多个烯属不饱和基团、尤其是乙烯基或烯丙基的其他交联单体可以被使用。

[0365] 共聚单体可以赋予官能度且是式 IV 的共聚单体

[0366]



[0367] 其中 R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷, 在每次出现时, 各自独立地是氢、C₁₋₄ 烷基或取代基 F, 其中 R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 中的至少一个且不多于两个是 F, 如式 I 中所描述的, 且 F 在每种情况下是相同

的或不同的。如上所讨论的,取代基 F 是赋予聚(内酯)I 性质的官能团。单体 XIII 的具体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸酐、苯乙烯、丙烯酸正丁酯、N, N- 二甲基丙烯酰胺、丙烯酸十八烷基酯、对苯乙烯磺酸酯、丁二烯、2- 乙炔基吡啶、4- 乙炔基苯甲酸、N- 乙炔基吡咯烷酮、甲基丙烯酸、二乙炔基苯、或其组合。

[0368] 用于聚合具有烯属不饱和度的化合物的方法是本领域中已知的,且这些方法中的任一种可以用于聚合任一种聚(内酯)I、IV、或 I。这样的聚合方法包括阴离子聚合和自由基聚合。自由基聚合可以通过氧化还原引发、热活化过氧化物引发和类似的转移的那些来引发,且可以是经由可逆的加成-碎裂链转移(ATRP)、原子转移自由基聚合(ATRP)、硝基氧介导的聚合(NMP)和类似聚合的方法的受控的聚合。在一个实施方案中,高的分子量可以通过纯化单体 II 和 / 或 III 以除去任何聚合抑制剂来获得。

[0369] 将单体转化为聚合物可以受大量的反应参数影响,反应参数例如温度、稀释度、反应时间、活性催化剂水平、链长度分布、溶剂的选择、催化剂的选择和其他变量。选择这些变量的适当的组合以实现高的转化率可以通过常规实验根据本公开内容来实现。

[0370] 溶剂可以在聚合期间用来维持可接受的粘度且通常是极性或非极性的非质子溶剂,例如,二甲基甲酰胺(DMF)、苯、四氢呋喃(THF)、卤化烃例如二氯甲烷,且当使用乳液聚合时是水。溶剂可以与聚合物和其他反应物可混溶,但不参加不期望的副反应。使用的溶剂的量可以广泛地改变,且最佳的量可以通过常规实验来确定。太少的溶剂可以导致反应混合物的过度粘度、缓慢的反应等,然而过量的溶剂可以导致过度的反应体积、过度的溶剂回收成本和聚合期间单体至聚合物的不期望地低的转化率。

[0371] 聚合可以是分批的、半分批的、或连续的,且可以包括例如乳液聚合、本体聚合、溶液聚合、核壳聚合、微乳聚合、悬浮聚合、穿插网络聚合(在随后聚合的非反应单体的存在下聚合)。在任何情况下,在混合各组分和达到最终的反应温度之后提供足以允许将单体转化至聚合物以达到所需水平的反应时间。通常,所需水平将接近对应于最终条件的平衡转化率。达到平衡的时间随诸如温度、粘度和催化剂水平的条件而变化。可以通过常规实验确定条件的任何特定的组合的最佳的反应时间。在大气压力下获得令人满意的结果,但可以使用较高或较低的压力。乳液聚合可以提供水中的聚合物(例如,水中的聚合物颗粒),并在没有使用有机溶剂的情况下且在其中可以省略分离和回收步骤(如果期望的话)的工艺中提供高分子量聚合物。

[0372] 当使用乳液聚合时,可以包括阴离子型表面活性剂、非离子表面活性剂或阳离子型表面活性剂,特别地阴离子型表面活性剂或非离子表面活性剂。代表性的表面活性剂包括但不限于,烷基磺酸盐、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、山梨聚糖脂肪酸酯、乙氧基化的山梨聚糖脂肪酸酯、长链脂肪酸或醇的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷加合物、烷基苯酚的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷加合物、混合的环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段聚合物、基于脂肪酸和聚(环氧乙烷)的聚酯衍生物的二嵌段和三嵌段聚合物、基于聚(环氧乙烷)和聚(环氧丙烷)的二嵌段和三嵌段聚合物、基于聚异丁烯琥珀酸酐和聚(环氧乙烷)的二嵌段和三嵌段聚合物、或包括前述中的至少一种的组合。具体的表面活性剂包括山梨聚糖一油酸酯、山梨聚糖倍半油酸酯、山梨聚糖三油酸酯、聚氧乙烯山梨聚糖一油酸酯和由 BASF 以 PLURONIC 商标名称销售的表面活性剂以及由 Uniqema 以 ATLAS 和 ARLACEL 商标名称销售的表面活性剂。本领域技术人员已知的官能共聚单体例如丙烯酸和其他可以用于稳定或实现乳液。

[0373] 此外,可以使用任选地与光引发剂结合的紫外线(UV)聚合。光引发剂的具体实例可以包括但不限于,二苯甲酮和取代的二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、噻吨酮例如异-45丙基噻吨酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲基-5-基硫代)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2,2-二甲氧基 1,2-二苯基乙-1-酮或 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮、二苯基氟化碘鎓和三苯基六氟磷酸硫鎓。可以使用包括前述中的至少一种的组合。合适的光引发剂公开在 CRIVELLO, J. V. 等人,卷 III:Photoinitiators for Free Radical Cation and Anion Photopolymerization,第2版,由BRADLEY, G. 编辑,英国伦敦:John Wiley and Sons Ltd,401998,第287-294页。

[0374] 链长度可以通过本领域技术人员已知的各种方法来控制,例如通过控制在聚合期间存在于系统中的聚合引发剂的水平,因为平均链长度倾向于随存在的聚合引发剂的量的增加而减少。聚合引发剂可以是例如偶氮化合物、无机过氧化物、或有机过氧化物。代表性的聚合引发剂包括 2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、过硫酸铵、羟基甲烷亚磺酸、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二枯基、二叔丁基过氧化物和本领域技术人员已知的其他聚合引发剂。聚合引发剂可以单独地或以其组合使用。聚合引发剂可以基于烯属不饱和单体的总重量的 0.001 至 10wt%,特别地 0.001 至 5wt%,或 0.01 至 1.0wt%的量被使用。

[0375] 并且,聚合物链长度可以通过加入链转移剂来控制。代表性的链转移剂包括醇例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、甘油、或聚乙二醇、硫化物例如烷基硫醇、硫脲、亚硫酸盐或二硫化物、羧酸例如甲酸或苹果酸,或它们的盐或亚磷酸盐例如次磷酸钠或甲酸钠。可以使用包括前述中的至少一种的组合。参见 Berger 等人,“Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization”,部分 II,第 81-151 页,于“Polymer Handbook”,由 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑,第 3 版,John Wiley&Sons, New York(1989)和 George Odian, Principles of Polymerization, 第二版,John Wiley&Sons, New York(1981)。当使用乳液聚合时,链长度可以例如通过表面活性剂浓度、单体浓度、引发剂或链转移剂(如果存在的话)来控制。

[0376] 聚(内酯)(即,式 I-c、I-d 或 I-e 的聚(内酯))可以以大于理论值的 50%,大于理论值的 75%,大于理论值的 80%,大于理论值的 85%,或大于理论值的 90%,高至理论值的 100%的收率获得。

[0377] 聚(内酯)的结构可以是直链的或支链的。聚(内酯)I 可以是无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物或嵌段共聚物,包括二嵌段、三嵌段、四嵌段和五嵌段。

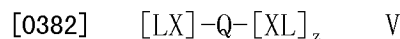
[0378] 如果聚(内酯)的开环在制造或处理期间发生,那么已经发现聚(内酯)的开环的单元中的全部或一部分可以与酸接触以引起闭环并重新形成聚(内酯)单元。例如,包含开环的聚(内酯)单元的聚(内酯)可以与酸接触以重新形成聚(内酯)I 的聚(内酯)单元。酸可以是例如羧酸,例如甲酸、乙酸、或草酸,或二酸例如柠檬酸或苹果酸。酸还可以是强酸例如 H_2SO_4 、HCl、HF、HI 以及类似物。

[0379] 在聚合之后产生的聚(内酯)可以是上述式 I-c、I-d 或 I-e 的交联产物,其中交联在制造聚(内酯)期间经由包含 G 的交联基团(例如,式 I-c 中的单元“t”)而发生。在

一个实施方案中,另外的交联可以经由剩余的双键的氧化交联而发生。

[0380] 在另一个实施方案中,后交联经由使用交联剂而发生。在一个实施方案中,交联剂可以是用于室温或加热固化的两锅系统(即刚好在使用之前倒入一起)。在一个实施方案中,在一锅系统的情况下,交联剂可以是被保护的交联剂,其中当交联剂用热来脱保护时(例如封端异氰酸酯),当组分蒸发时或交联剂被包含在单独的相时,交联被引发。

[0381] 交联剂可以是促进或调节聚合物链之间的分子间共价键合的任何物质。在一个实施方案中,交联剂可以是与衍生自包含 F 的单元的官能团(当存在时)进行反应的单体或低聚物。在另一个实施方案中,聚(内酯)可以经由内酯开环通过包含基团 Q 的后交联单体来进行后交联,即,式 V 的后交联单体



[0383] 其中 Q 是 C_{1-30} 烷基; X 是与内酯基团起反应的亲核体; L 是离去基团; 且 $z = 1-5$ 。因此,在聚合之后,聚(内酯)可以进行后交联以提供后反应的和后交联的 α -亚甲基内酯重复单元(式 I 中的单元 "w")。如本文使用的 "后反应的" α -亚甲基内酯重复单元与后交联单体进行反应,但不进一步交联。

[0384] 式 V 中的基团 Q 与式 I 中相同,且 $z = 1-5$,特别地 1-4,还更特别地 1-3,或 1-2。特定地,式 III 中的 Q 可以是具有化合价 $z+1$ 的 C_{1-30} 烷基,例如被以下取代的 C_{1-12} 烷基: 0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{2-12} 烯基: 0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{2-12} 炔基: 0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{3-8} 环烷基: 0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{3-8} 杂环烷基: 0-4 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{6-12} 芳基: 0-6 个 (C_{1-6}) 烷氧基羰基、0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{4-12} 杂芳基: 0-4 个氧基羰基、0-4 个氨基羰基、或其组合; 被以下取代的 C_{2-24} (C_{1-4} 烷氧基) $_e$ (C_{1-4} 烷基) 基团,其中 $e = 1-16$: 0-6 个氧基羰基、0-6 个氨基羰基、或其组合。

[0385] 式 V 中的基团 -XL 是亲核体 X 和离去基团 L,例如羟基或活化的羟基、胺或活化的胺、羧酸卤化物以及类似物。后交联单体的实例包括二醇、三醇、四醇、五醇或六醇、二胺、三胺、四胺、五胺或六胺,或包括前述后交联单体中的至少一种的组合。

[0386] 包括后交联单体 V 的示例性的交联剂包括聚异氰酸酯,包括聚异氰酸酯低聚物; 各种二醇和高级多元醇; 二胺和高级胺; 二环氧化物或聚合环氧化物; 和氨基醇; 具有至少两个部位的烯属不饱和度的化合物; 以及二羧酸和高级羧酸以及它们的 C_{1-3} 烷基酯和酰基卤。这样的交联产生可以在 r 或 s 单元中具有交联键的交联的离子聚合物。交联键因此可以在共聚单体单元的 F 基团或内酯基团之间形成。交联键是以下的交联残基: 聚异氰酸酯(聚异氰酸酯低聚物); 各种二醇和高级多元醇; 二胺和高级胺; 二环氧化物或聚合环氧化物; 和氨基醇; 具有至少两个部位的烯属不饱和度的化合物; 以及二羧酸和高级羧酸以及它们的 C_{1-3} 烷基酯和酰基卤。

[0387] 用于聚(内酯)与二异氰酸酯和高级异氰酸酯的反应的条件是已知的,且可以通过使聚合物 I 与任选的另一种多元醇和适当的化学计量的二异氰酸酯或聚异氰酸酯接触以及通过加热和/或使用催化剂来加速反应而使反应发生来实现。用于制备聚氨酯和聚异

氰酸酯化合物的催化剂的非限制性实例包括锡催化剂例如二月桂酸二丁基锡和叔胺例如 1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO™, TED) 以及类似物。反应可以在惰性溶剂的存在下进行,惰性溶剂可以任选地在反应结束后通过蒸馏或萃取除去。有机聚异氰酸酯的非限制性实例包括 1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-2-异氰酸基甲基环戊烷、1-异氰酸基-3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、双-(4-异氰酸基环己基)甲烷、2,4'-二环己基-甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基-甲烷二异氰酸酯、1,3-双-(异氰酸基甲基)-环己烷、1,4-双-(异氰酸基甲基)-环己烷、双-(4-异氰酸基-3-甲基-环己基)甲烷、a,a,α',α'-四甲基-1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、a,a,α',α'-四甲基-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1-异氰酸基-1-甲基-4(3)-异氰酸基甲基环己烷、2,4-六氢亚甲苯基二异氰酸酯、2,6-六氢亚甲苯基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-亚甲苯基二异氰酸酯、2,6-亚甲苯基二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、或 1,5-二异氰酸基萘。可以使用包括前述中的至少一种的组合。有机聚异氰酸酯还可以是以聚异氰酸酯加合物的形式。聚异氰酸酯加合物包括包含异氰脲酸酯、脲二酮、缩二脲、氨基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、碳二亚胺和/或氧杂二嗪三酮基团的那些。用于其中需要外部耐久性的室外应用的涂层和粘合剂中的聚异氰酸酯交联剂的实例是双(4-异氰酸基环己基)甲烷、1,6-己烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体、1,6-己烷二异氰酸酯的缩二脲和 1,6-己烷二异氰酸酯的脲二酮。具体的聚异氰酸酯包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯的反应产物、以及甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体。

[0388] 当二醇或高级多元醇用作交联剂时,交联经由酯化而发生。用于这样的酯化反应的条件是已知的。多元醇的非限制性实例包括 1,2-乙二醇(乙二醇)、1,2-丙二醇(丙二醇)、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-巯基丙烷-1,2-二醇(硫代甘油)、二硫苏糖醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,4-二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-二噁烷-2,3-二醇、3-丁烯-1,2-二醇、4-丁烯二醇、2,3-二溴丁烯-1,4-二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、苯-1,2-二醇(儿茶酚)、3-氯儿茶酚、茛满-1,2-二醇、酒石酸和 2,3-二羟基异戊酸、二乙二醇(DEG)、甲二醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、二甲苯乙二醇、1,3-苯二醇(间苯二酚)、1,4-苯二醇(氢醌)、邻、间或对苯二甲醇、邻、间或对二醇邻苯二甲酸酯、邻、间或对双-1,2-乙二醇邻苯二甲酸酯、邻、间、或对双-1,2-丙二醇邻苯二甲酸酯、邻、间、或对双-1,3-丙二醇邻苯二甲酸酯、通过二聚体脂肪酸的加氢制备的二醇、氢化双酚 A、氢化双酚 F、丙氧基化的双酚 A、异山梨醇、2-丁炔-1,4-二醇、3-己炔-3,5-二醇(SURFYNOL® 82,从 Air Products of Allentown, PA 可得到)和由 Air Products of Allentown, PA 以 SURFYNOL® 商标名称销售的其他基于炔的多元醇产物。可以使用聚醚或聚酯二醇或多元醇,例如聚亚烷基醚例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙烯聚丙二醇、从 Dow 以商标名称 VORANOL 可得到的低聚醚和聚合醚以及类似物。

[0389] 当使用二胺或高级胺时,使聚(内酯)与二胺或高级胺接触以在羧基处交联,以通

过本领域已知的酰胺化方法形成作为副产物的水。多胺交联剂的非限制性的实例包括伯二胺或仲二胺或多胺,其中连接至氮原子的基团可以是饱和的或不饱和的、脂族的、脂环族、芳族的、芳族取代的脂族的、脂族取代的芳族的、或杂环。脂族的和脂环族的二胺的非限制性的实例包括 1,2-乙二胺、1,2-丙二胺、1,8-辛烷二胺、异佛尔酮二胺、或丙烷-2,2-环己基胺。芳族二胺的非限制性的实例包括亚苯基二胺和甲苯二胺,例如邻亚苯基二胺和对甲苯二胺。代表性的商购的多胺包括从 Huntsman Corp., of Houston, Texas 以名称 JEFFAMINE 可得到的那些。可用于交联的代表性的二胺和多胺(例如,三胺、四胺和五胺)包括例如 JEFFAMINE D-230(分子量 230)、JEFFAMINE D-400(分子量 400)和 JEFFAMINE D-2000(分子量 2000)、JEFFAMINE XTJ-510(D-4000)(分子量 4000)、JEFFAMINE XTJ-50(ED-600)(分子 60 重量 600)和 JEFFAMINE XTJ-501(ED900)(分子量 900)。

[0390] 在又一个实施方案中,氨基醇可以用于交联聚(内酯)。示例性的氨基醇包括通过饱和的或不饱和的、脂族的、脂环族、芳族的、芳族取代的脂族的、脂族取代的芳族的、或杂环 C1-18 基团键合的伯氨基或仲氨基和伯羟基或仲羟基。

[0391] 当二羧酸或高级羧酸(或其酰基卤或 C₁₋₃ 烷基酯)用于交联聚(内酯)、尤其是存在 F 上的基团时,聚(内酯)可以与二羧酸或高级羧酸(或其 C₁₋₃ 烷基酯或羧酸卤化物)接触以在羟基处反应,以形成作为副产物的水、C₁₋₃ 醇或卤化氢。条件被选择为避免内酯的水解,且用于这样的酯化、酯交换或亲核加成的条件是已知的。示例性的二羧酸包括 C₄₋₃₂ 直链的或支链的饱和的或不饱和的脂族二羧酸、C₈₋₂₀ 芳族二羧酸、聚醚二羧酸、二甲基对苯二甲酸酯,或类似物,以及相应的 C₁₋₃ 烷基酯和羧酸卤化物,或包括前述中的至少一种的组合。示例性的脂族二羧酸包括琥珀酸、己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、 α , β -二乙基琥珀酸、 α -丁基- α -乙基戊二酸和类似物以及相应的 C₁₋₃ 烷基酯和羧酸卤化物。示例性的芳族二羧酸包括邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸以及类似物,以及相应的 C₁₋₃ 烷基酯和羧酸卤化物。示例性的聚醚二羧酸可以包括聚亚烷基醚例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙烯聚丙二醇以及类似物,以及相应的 C₁₋₃ 烷基酯和羧酸卤化物。

[0392] 当基团 F 包括不饱和部位时,具有至少两个部位的烯属不饱和度的化合物可以用于交联,包括式 III 的化合物、交联单体。用于交联的条件包括如上所述的用于聚合的那些。

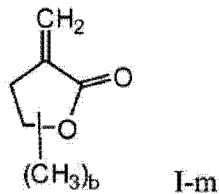
[0393] 交联度可以通过使用单官能的、二官能的、或多官能的化合物的组合、交联剂的相对量、反应条件和类似的考虑因素来控制,以提供交联的聚(内酯)。例如,交联剂可以基于聚(内酯)和交联剂的总重量的 0.25-80 重量百分数(wt. %),特别地 0.5-60wt. %,1 至 40wt. %,或 1-30wt. %,或 1-15wt. % 的量存在于交联组合物中。在一个实施方案中,交联剂的剩余物可以基于交联的聚(内酯)的总重量的 0.01-60wt. %,特别地 0.01 至 10wt. %,0.05-5wt. %,或更特别地 0.1-1wt. % 的量存在于交联的聚(内酯)中。在另一个实施方案中,聚(内酯)被更猛烈地交联,使得交联剂的剩余物可以基于交联的聚(内酯)的总重量的 10-60wt. %,或 20-40wt. % 的量存在。

[0394] 许多方法可以用于回收聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a 至 I-k 和 I-o,包括在非溶剂中沉淀、蒸发、沉降、凝结以及类似的。除非需要,否则这样的条件不应将聚(内酯)暴露于造成解聚的条件,例如过高的温度,持续延长的时间段。因此,pH 可以被维持至 6 至

9.5, 或 8 至 9, 9.5 以上, 或 10.0 以上。产物可以作为溶液、浆料、凝胶、湿饼、或干燥固体被回收, 取决于其预期的用途。如果产物是干燥的, 那么避免过度暴露于高温以防止降解和 / 或过量的交联。

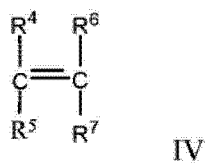
[0395] 还公开了制备聚(内酯)I-m 的方法, 包括使烯属不饱和单体 II,

[0396]



[0397] 其中每个 $b = 0$ 或 1 , 与至少一种式 IV 的共聚单体聚合,

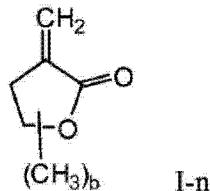
[0398]



[0399] 其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地是氢、 C_{1-4} 烷基或 F, 其中 F 是赋予聚(内酯)Ia 性质的官能团, 且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的至少一个且不多于两个是 F, 且 F 在每种情况下是相同的或不同的。可以使用上述的聚合条件。

[0400] 聚(内酯)I-n 可以通过包括相应的烯属不饱和单体 II 的聚合的工艺来获得,

[0401]



[0402] 其中每个 $b = 0$ 或 1 。可以使用上述的聚合条件。

[0403] 聚(内酯)I, 特别地聚(内酯)I-a 至 I-o, 具有各种各样的用途, 这取决于它们的性质, 例如任何共聚单体的分子量、特性、交联度和交联剂(如果使用的话)。因此, 聚(内酯)I, 特别地聚(内酯)I-a 至 I-o, 可以与各种各样其他材料一起配制, 例如相容性聚合物、固化剂、催化剂、聚结剂、表面活性剂、增塑剂、调味剂、消泡剂、湿润剂、色素 / 着色剂、干燥剂、防腐剂、填料、超强吸收剂聚合物、抗氧化剂、抗臭氧剂、热稳定剂、脱模剂、染料、色素、抗菌剂、香料(flavorant)、香味分子、芳香族化合物、碱化剂、pH 缓冲液、调节剂、螯合剂、溶剂、表面活性剂、乳化剂、发泡剂、泡沫稳定剂、助水溶剂、增溶剂、悬浮剂、保湿剂、促进剂、紫外光吸收剂、或类似物, 或包括前述材料中的至少一种的组合。聚(内酯)I, 特别地聚(内酯)I-a 至 I-o, 可以与填料一起配制, 例如纤维, 包括玻璃纤维、碳纤维、聚合物纤维以及类似物; 功能添加剂, 包括阻燃剂、发泡剂、抗氧化剂、冲击改性剂、增容剂、脱模剂以及类似物; 滑石; 炭黑; 金属; 粘土; 陶瓷; 和类似物。

[0404] 例如, 聚(内酯)I, 特别地聚(内酯)I-a 至 I-o, 可以与各种其他聚合物组合, 例如共混, 以形成聚合物组合物, 例如与聚(氯乙烯)(PVC); 苯乙烯丁二烯橡胶(SBR); 聚苯乙烯, 包括无规聚苯乙烯、全规聚苯乙烯和间规聚苯乙烯; 聚(甲基丙烯酸烷基酯), 包括聚

(甲基丙烯酸甲基酯)(PMMA);聚酰胺,包括由己烷-1,6-二胺和己二酸、己烷-1,6-二胺和十二烷二酸、丁烷-1,4-二胺和己二酸、己内酰胺和己内酰胺制备的那些;聚乙烯,包括高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、直链低密度聚乙烯(LLDPE)和共聚聚乙烯,包括乙烯辛烷共聚物;聚硅氧烷,包括聚(二甲基硅氧烷)(PDMS);聚四氟乙烯(PTFE);丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS);聚氨酯;聚酯,包括聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)、聚(琥珀酸丁二醇酯)(PBS);聚丙烯,包括无规聚丙烯和全规聚丙烯;聚碳酸酯;聚酰亚胺,包括芳族聚酰亚胺;离子聚合物,包括Suryln和Nafion;聚亚苯基醚;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯;聚砜;聚醚砜;聚酮,包括聚(醚醚酮)(PEEK);聚(醚酰亚胺)(PEI);聚芳基醚;聚缩醛,包括聚甲醛(POM);丙烯酸树脂,包括丙烯酸胶乳;聚(乙烯醇),包括乙烯醇(EVOH);乙烯丙烯二烯单体(EPDM);和类似物;或其组合。与聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o共混的聚合物可以是以以下形式:共聚物(例如作为相容剂加入);聚合物颗粒(例如SAN、SBS、PMMA、SBR);和类似物。其他聚合物包括聚乳酸、聚氯乙烯、聚缩醛、聚烯烃、聚硅氧烷、聚丙烯酸物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、多芳基化合物,聚芳基砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚苯并噁唑、聚苯酞(polyphthalide)、聚缩醛、聚酸酐、聚乙烯基醚、聚乙烯基硫醚、聚乙烯醇、聚乙烯基酮、聚乙烯基卤化物、聚乙烯基腈、聚乙烯基酯、多磺酸盐、聚硫化物、聚硫酯、聚砜、聚磺酰胺、聚脲、聚磷腈、聚硅氨烷,或包括前述有机聚合物中的至少一种的组合。聚合物组合可以是均匀的或多相的。聚缩醛加合物可以基于聚合物组合物的总重量的约0.1wt%至约90wt%,特别地约4wt%至约70wt%且更特别地约40至60wt%的量加入到有机聚合物中。

[0405] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以经由连续熔化处理来处理,包括挤出方法(例如双螺杆、单螺杆、盘式挤出机、与另一种聚合物共挤出用于成层结构)、热成型、单轴混合器、双轴混合器、动态熔体混合器、腔传递式混合器、压延成型、熔纺纤维、纺粘以及类似的。聚(内酯)I或相应的交联的聚合物,可以经由半连续熔化工艺、经由注射成型、传递成型以及类似物来处理。聚(内酯)I或相应的交联的聚合物,可以经由分批熔化处理、经由辊轧、动态能量混合、压缩成型、吹塑成型以及类似物的方法来处理。

[0406] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以从固体经由以下来处理:压制、压缩、筛分、研磨、撕裂、粉碎、过筛、粉末涂覆、静电涂覆、静电喷涂、离心分离浇注、旋转成型、压缩成型、热成型、真空成型、压力成型、匹配模成型、锻造或冷成型、烧蚀、平板印刷术、机械力、烧结以及类似物。

[0407] 在一个具体的实施方案中,聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,用于涂层组合物中以形成膜。涂层组合物包括液体载体、聚(内酯)I和任选的其他功能组分,例如颜料。因此,描述了用聚(内酯)I涂层组合物包覆基材的使用方法。方法包括使基材的表面与聚(内酯)I涂层组合物接触以形成膜;干燥膜以使膜硬化和任选地固化膜。有利地,膜可以是透明的。在一些实施方案中,膜是屋面膜、复合材料膜、用于层压安全性玻璃的膜、或包装膜。在一些实施方案中,包装容器是食物或饮料容器。膜还可以是颜料、油墨、染色剂、透明涂料以及类似物。

[0408] 膜可以通过任何已知的技术来应用,包括例如从溶剂、从水或从混合溶剂系统浇注的那些;分配(例如,如以喷嘴喷雾);罗拉刮刀涂布,或辊涂,例如以提供连续的覆层或

有图案的覆层；噓成型 (shush molding)；喷雾干燥；相转化；浸涂；幕涂；旋涂；浇铸；电刷；辊子、拖将、空气辅助的或无气的喷雾、静电喷雾、泡沫；网纹辊；和类似物以提供连续的或有图案的涂层。特别地，包括聚（内酯）或交联的聚（内酯）的组合物可以通过辊子、池或喷泉应用并用辊子、棒、刀片、杆、或气刀计量而被应用到基材的侧面。印刷方法是其他合适的应用技术，包括凹版印刷、喷射印刷、丝网印刷或屏幕涂布，或通过旋转丝网印刷或旋转屏幕涂布，这是辊印或辊涂和丝网印刷或丝网涂布的组合。

[0409] 涂层组合物可以被应用到纤维状的或非纤维状的基材。基材的实例包括纸；纸板；纺织物；无纺布；木材；陶瓷；砌石；混凝土；纺织网；织物，包括编织织物、纺织织物和非纺织物；纤维素薄纸；塑料膜；层压制品；玻璃绞合复合材料；弹性体净复合材料；金属；玻璃；或纤维，包括玻璃纤维、天然纤维或合成纤维；或包括前述基材中的至少一种的组合。涂层组合物还可以被沉积到过滤筒或基材上，用于变应原除去、血液过滤、水纯化以及类似物的过滤系统。塑料膜基材的实例包括由聚丙烯、聚氨酯和包括改性聚烯烃和表面处理的聚烯烃的聚烯烃制成的那些。聚烯烃可以是低密度聚乙烯、高密度聚乙烯（“HDPE”，具有约 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大的密度的聚乙烯）、直链低密度聚乙烯（“LLDPE”，乙烯和高级 α -烯烃共聚单体例如 C_{3-12} 共聚单体或其组合的聚合物，具有约 $0.900\text{--}0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度）和超低密度聚乙烯（“ULDPE”，乙烯和高级 α -烯烃共聚单体例如 C_{3-12} 共聚单体或其组合的聚合物，具有约 0.860 至小于 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度）。

[0410] 在应用之后，可以进行干燥而不会使膜交联。干燥条件可以被选择为提供从聚（内酯）除去溶剂或水而没有发生交联，如下文更详细地描述的。然而，在另一个实施方案中，聚（内酯）可以被涂布在基材上和随后干燥和固化。可选择地，聚（内酯）可以被部分地固化，以提供是不溶性的但当接触选定的溶剂时溶胀的聚（内酯），或聚（内酯）可以是高度地交联的，以提供当接触各种各样溶剂时不会显著地溶胀的聚（内酯）。干燥可以通过任何已知的技术来完成，包括冷冻或经由干燥器（例如，如在 yankee 转鼓式干燥器或带式干燥器中）以及类似物的那些。

[0411] 在一些实施方案中，固化（交联）是通过上述后交联方法进行的。在一锅固化的情况下，固化是单键或通过环境条件下或在经加热的条件下蒸发以加速工艺，或因为溶剂具有较高的沸点，或通过反应固化来实现。反应固化可以通过以下来实现：在干燥器、催化剂和辐射固化的情况下通过氧化固化；通过封闭固化剂，其中解封闭用热的方法通过一些转化工艺（例如损失封闭剂，使用热，通过蒸发以及类似物）来发生；通过两相系统，其中反应物被包含在单独的相中；或通过温度活化的固化，其中在制造和储存条件下具有慢的反应速率。在两锅固化的情况下，固化是单键或通过与交联剂的化学反应来实现且可以在环境条件下发生，其中各组分刚好在使用之前，或在加热的条件下混合。膜可以是工厂应用的，其中设备例如烘箱、或经由 UV 辐射、电子束以及类似物，用于帮助固化或干燥或在场中，其中固化是单键或在环境条件下实现。

[0412] 聚（内酯）I，特别地聚（内酯）I-a 至 I-o，还可以用作涂层中的添加剂，用于各种各样目的，例如以改变涂层组合物的粘度，或增强涂层的可塑性或耐久性。当用作涂层组合物中的添加剂时（例如，以改变流变学，或以改变粘附特征），相对低浓度的聚（内酯）（例如，小于 $10\text{wt.}\%$ ，特别地小于 $5\text{wt.}\%$ ，小于 $2\text{wt.}\%$ ，或小于 $1\text{wt.}\%$ ）可以存在。可选择地，聚（内酯）可以作为涂层组合物中的粘合剂。

[0413] 例如,聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以作为各种各样涂层组合物中的添加剂或粘合剂,例如油漆、油墨、溶剂型或涂层组合物。取决于组合物的最终用途,缩酮加合物可以起聚合物粘合剂、溶剂或缩合反应产物的作用。然而,应理解,缩酮加合物可以具有多于一种功能,包括增溶作用、溶剂耦合、表面张力减小、粘度减小以及类似物中的一种或多种。在一个实施方案中,聚(内酯)I还可以起增塑剂的作用,增加组合物的柔性。在高度有利的特征中,选择聚(内酯)I中具体的G`、Q`、R¹、R²、R³、R⁴、R⁶和R⁷基团以及b允许调节聚(内酯)I的化学和物理性质以实现所需的性质组合,例如,增溶活性和挥发性。

[0414] 因此,在一个实施方案中,涂层组合物包括作为粘合剂的聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o、和载体例如水或有机溶剂。

[0415] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以存在完全溶解的载体中,即,以溶液的形式,以聚集体或水分散体的形式,且可以包括约5至约85重量百分数(wt.%)固体,特别地约10至约75wt.%固体(即,基于涂层组合物的总重量的聚(内酯)I的重量百分数)。如本文使用的,“固体”是指以无论什么形式例如固体或液体的100%粘合剂。聚合物粘合剂可以各种各样粒度存在,例如约10至约1,000纳米(nm),特别地约50至约800nm的平均聚合物粘合剂粒度。粒度分布可是单峰的或多峰的,例如双峰的。

[0416] 制备涂层组合物的方法包括组合聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o、载体(例如,有机相或水相(即,水和任何潜溶剂(如果存在的话)))和任何添加剂(如果存在的话),以形成涂层组合物。各组分可以任何合适的顺序加入以提供涂层组合物。

[0417] 在一个具体的实施方案中,聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,用于水性颜料组合物、染色剂组合物、或透明涂料组合物中。因此,在一个实施方案中,水性颜料、染色剂、或透明涂料组合物包括水、任选的颜料和聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o。当聚(内酯)是热固性的时,涂层组合物包括未固化的聚合物、以及固化剂、催化剂、引发剂或助催化剂(如果使用的话)中的一种或多种。

[0418] 颜料可以存在于油漆或染色剂组合物中。如本文使用的术语“颜料”包括非膜形成固体例如增充剂和填料,例如无机颜料氧化铝、重晶石(硫酸钡)、CaCO₃(以碾磨和沉淀形式两者)、粘土(硅酸铝)、氧化铬、氧化钴、氧化铁、氧化镁、氧化钾、二氧化硅、滑石(硅酸镁)、TiO₂(以锐钛矿和金红石形式两者)、氧化锌、亚硫酸锌、有机颜料例如加入以改变硬度或(如在中空胶乳颗粒的情况下)以替换TiO₂的固体(高T_g)有机胶乳颗粒、炭黑和包括前述中的至少一种的组合。代表性的组合包括金属氧化物的共混物,例如以以下商标销售的那些: **Minex**[®](硅、铝、钠和钾的氧化物,从Unimin Specialty Minerals商购)、**Celites**[®](氧化铝和二氧化硅,从Celite Company商购)、**Atomites**[®](从English China Clay International商购)和**Attagels**[®](从Engelhard商购)。特别地,颜料包括TiO₂、CaCO₃或粘土。

[0419] 通常,颜料的平均粒度是约0.01至约50微米。例如,用于含水涂层组合物中的TiO₂颗粒通常具有约0.15至约0.40微米的平均粒度。颜料可以作为粉末或以浆料形式加入到含水涂层组合物中。

[0420] 除了颜料之外或代替颜料,染料可以存在油漆或染色剂组合物中。如本文使用的术语“染料”包括通常在组合物中可溶的且给予组合物颜色的有机化合物。

[0421] 油漆、染色剂或透明涂料组合物可以包含如本领域已知的另外的添加剂,以改变组合物的特征,条件是添加剂不会显著地不利地影响油漆、染色剂或透明涂料的所需性质,例如,粘度、干燥时间或其他特征。这些添加剂可以包括增塑剂、干燥抑制剂、分散剂、表面活性剂或湿润剂、流变改性剂、消泡剂、增稠剂、抗微生物剂、防霉剂、着色剂、蜡、芳香剂、pH调节剂或共溶剂。添加剂以通常用于颜料、染色剂或透明涂料组合物中的量存在。在一个实施方案中,颜料、染色剂或透明涂料组合物基本上由水、任选的颜料、任选的染料和聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-k组成。如本文使用的,短语“基本上由...组成”包括聚合物粘合剂、水、任选的颜料和聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o和任选的本文所定义的添加剂中的一种或多种,但排除显著地不利地影响组合物或源自其的干燥涂层的所需性质的任何添加剂。

[0422] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以基于聚合物粘合剂的干重,以油漆组合物的约2至约60wt.%且更特别地约4至约40wt.%的量存在于油漆组合物中。当存在时,颜料可以油漆组合物中的总固体的约2至约50wt.%,特别地约5至约40wt.%的量用于油漆组合物中。

[0423] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以基于聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o的干重,以染色剂组合物的约0.1至约50wt.%且更特别地约0.5至30wt.%的量存在于染色剂组合物中。当存在时,颜料或染料可以染色剂组合物中的总固体的约0.1至约40wt.%,特别地约0.5至约30wt.%的量用于染色剂组合物中。当存在时,染料可以油漆或染色剂组合物中的总固体的约0.001至约10wt.%,特别地约0.005至约5wt.%的量用于油漆或染色剂组合物中。

[0424] 油漆组合物可以包括约5至约85wt.%且更特别地约35至约80wt.%的水,即,油漆组合物的总固体含量可以是总组合物的约15至约95wt.%,更特别地,约20至约65wt.%。组合物可以被配制为使得硬化的(干燥的)涂层包括至少约2至约98体积%(vol.%)的聚合物固体和约2至约98vol.%的以颜料或颜料和染料的组合的形式的非聚合物固体,连同其他添加剂(如果存在的话)。

[0425] 染色剂组合物可以包括约10至约95wt.%且更特别地约25至约90wt.%的水,即,染色剂组合物的总固体含量可以是总组合物的约5至约75wt.%,更特别地,约10至约75wt.%。染色剂组合物通常被配制为使得硬化的(干燥的)涂层包括至少约1vol.%,例如约5至约98vol.%聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o和约0.1至约99vol.%的以颜料和/或染料的形式非聚合物固体和其他添加剂(如果存在的话)。木材染色剂涂层可以在某种程度上渗透木材基材。

[0426] 透明涂料组合物可以包括约10至约95wt.%且更特别地约25至约90wt.%的水,即,透明涂料组合物的总固体含量可以是总组合物的约5至约75wt.%,更特别地约10至约75wt.%。组合物通常被配制为使得硬化的(干燥的)透明涂料包括至少约1vol.%聚合物固体,例如约1至约100vol.%聚合物固体(如果存在的话)、聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,以及0至约10vol.%的非聚合物固体。例如,在透明涂料组合物中,可以使用不会给予颜色而是反而主要用来降低制剂成本、改变光泽水平或类似物的某些添加剂(例如,碳酸钙、滑石或二氧化硅)。

[0427] 在一个实施方案中,制备油漆、染色剂或透明涂料组合物的方法包括组合聚(内

酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o、颜料(如果使用的话)、载体例如水和任何任选的添加剂以形成组合物。各组分可以任何合适的顺序加入以提供组合物。

[0428] 在另一个实施方案中,涂层组合物例如油漆、染色剂或透明涂料组合物的组分,以两个部分被提供,该两个部分刚好在使用之前被组合。例如,第一部分包括聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,且第二部分包括交联剂。将各部分以预定的比率混合以提供系统。

[0429] 在另一个示例性的实施方案中,描述了使用方法,即,用油漆、染色剂或透明涂料组合物包覆基材的方法。方法包括使基材的表面与油漆、染色剂或透明涂料组合物接触以形成膜;和干燥膜以使膜硬化。组合物可以在接触之后至少部分地浸渍基材。膜还可以任选地被固化。

[0430] 基材可以是各种各样材料,包括但不限于,纸、木材、混凝土、金属、玻璃、纺织物、陶瓷、塑料、灰泥、屋面基材例如地沥青涂层、屋面油毡、泡沫聚氨酯绝缘、聚合物屋顶防水层和彻石基材例如砖、炉渣块和粘结层,包括 EIFS 系统(由聚苯乙烯绝缘与称作面漆或底漆的水泥样泥的设计层制备且用泥刀应用的合成灰泥)。基材包括先前着色的、涂底漆的、底涂的、磨损的或风化的基材。

[0431] 涂层组合物可以通过本领域熟知的各种各样技术应用到材料,例如诸如幕涂、电刷、辊子、拖将、空气辅助的或无气的喷雾、静电喷雾以及类似物。油漆和透明涂料在包覆之后可以或不部分地渗透基材,即,部分地浸渍基材。在一个实施方案中,油漆组合物基本上不渗透或浸渍基材。在另一个实施方案中,透明涂料组合物基本上不渗透或浸渍基材。染色剂通常被设计为在包覆之后部分地或完全浸渍基材。在实施方案中,基材被染色剂组合物完全浸渍,使得形成的膜符合被包覆的基材的内部且可以是连续的或不连续的。

[0432] 硬化可以通过干燥,例如在大气条件下在室温下储存。干燥还可以包括溶剂芯吸,例如通过基材本身(例如,木材或纸)。热可以用来帮助干燥。固化可以用于进一步使膜硬化。固化可以在干燥之前,在干燥期间,或在干燥之后,或其任何组合进行。干燥的涂层可以以部分地或完全地覆盖表面的膜的形式布置在基材的表面上。涂层可以直接布置在表面上,或一个或多个中间层(例如,底漆)可以存在于涂层和基材表面之间。此外或可选择地,如上所描述的涂层可以部分地或完全浸渍入基材中并符合基材的内表面。

[0433] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,具有各种各样的其他用途,取决于它们的性质,例如分子量、交联度和交联剂(如果使用的话)。例如,聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以用于造纸、织物终饰、产油、塑料、涂层、个人护理组合物、含水油墨组合物、食物包装、构造材料(例如,彻石、灰浆、混凝土制剂以及类似物,例如以延长干燥时间)和生物医学应用以及其他。聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以起涂层、园艺添加剂、流变改性剂和润滑脂增稠剂、胶粘剂或粘合剂的作用。聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以起包括以下的部件的作用:膜;层压制品;片(例如人造玻璃);成形制品,包括汽车部件(例如头灯、保险杠、车身镶板、门、仪表板、行李箱或行李箱衬垫、后挡板、显示面板、行李架、门将手以及类似物)、外壳和套管(例如用于电子设备、医疗设备以及类似物)、管道、束、防护制品(例如眼部饰品、防溅板以及类似物)、家具、容器(例如盘(例如食物、手术以及类似物)、瓶子、盒子、鼓以及类似物);装饰物品;电缆护套;线护套;和类似物。聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,当作为共混物结合时可以作为机械

性质改性剂,用作微粒(例如在高冲击聚苯乙烯(HIPS)中的橡胶颗粒),用作纤维,且可以用作粘合剂(例如当与橡胶状共聚单体聚合时),或用作聚(内酯)(例如当与离子共聚单体聚合时)。

[0434] 聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,可以用于具体的应用,例如凝胶鼠标垫、空气清新剂或作为例如用于水基油漆和涂层的增稠剂。当聚(内酯)I,特别地聚(内酯)I-a至I-o,用作螯合剂、分散剂或洗涤增效助剂时,单元的总数目可以是20至200,或50至100。

[0435] 通过不是限制性的以下实施例进一步阐明本发明。

实施例

[0436] 以下是说明性的实施例,其中除非另外提出,否则所有的份和百分比是按重量计,且所有的温度是以摄氏度计。

[0437] 除非另外指出,否则数均分子量平均值(Mn)、重均分子量(Mw)和多分散性通过凝胶渗透色谱法,使用包含1wt.% LiBr的二甲基甲酰胺流动相,相对于聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)标准品来确定。

[0438] 载荷下吸收的测量(AUL)如下确定。将100目尼龙筛放在具有4毫米(mm)的孔的穿孔金属板上,随后放置滤纸。具有25.4mm的内径和4mm的壁厚度以及50mm的高度的不锈钢气缸(其两侧是开放的),放在尼龙筛上。将167毫克(mg)的聚合物放入气缸中并均匀地分布,被25.4mm的直径的滤纸覆盖。用带有砝码的25.4mm的塑料活塞将其按下。活塞和气缸的总重量是106.8g以产生2.1千帕斯卡(kPa)(0.3磅每平方英寸(psi))载荷。将具有在气缸顶部的产物的金属板浸入0.9%盐水溶液中。盐水溶液的水平具有与尼龙筛相同的水平,使得滤纸和颗粒可以吸收水。应用1小时的浸泡时间。然后从盐水溶液除去板,并用薄纸除去板的孔中过量的水。从溶胀的凝胶中除去砝码并将凝胶称重。被吸收的盐水溶液与聚合物颗粒的比率被报告为载荷下吸收。

[0439] 自由吸湿量(茶叶袋方法)如下测量。将约0.25g干燥的、压碎的聚合物放在茶叶袋(来自Mountain Rose Herbs of Eugene, OR的小的Press 'N Brew茶叶袋),其然后被用热铁热密封。在开始实验之前记录空袋和聚合物的质量。测试溶液的烧杯通过称烧杯的皮重,用测试液体(去离子水,水中的0.9% NaCl溶液,或水中的8% NaCl溶液)冲洗它们和用125g测试液体填充来制备。然后将单个密封的茶叶袋放置在每种测试溶液中。通过镊子定期地从测试溶液取出茶叶袋,允许排水,直到液体不再自由地滴下,和然后在配衡天平上称重。总质量(袋+聚合物+被吸收的液体)被记录为时间的函数。被吸收的液体的量通过减去干燥的袋和干燥的聚合物的起始质量来计算。将空袋浸泡在测试液体的单独容器中以评估多少液体被袋吸收。每克聚合物吸收的质量(自由吸湿容量)根据以下方程式计算,其中m空白是测试液体中的空茶叶袋的平均吸湿量:

[0440]

$$\text{自由吸湿容量} = \frac{m_{\text{吸收的}} - m_{\text{空白}}}{m_{\text{聚合物}}} \quad \text{方程式 1}$$

[0441] 水溶解度通过将0.1g聚合物溶解在1g水中并在视觉上评估是否形成透明溶液或

是否形成凝胶而在视觉上评估。

[0442] 玻璃化转变温度通过差示扫描量热法 (DSC) 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热 / 冷却速率来确定。将样品最初加热至 250°C 并在 250°C 下保持 2 分钟之后冷却至 -60°C 。以二次扫描至 250°C 来测量 T_g 。

[0443] 实施例 1. 191kDa 聚 (α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸) 的合成。

[0444] 向设置有磁性搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶中加入 44.080g(2.45mol) 水和 0.523g($1.81 \times 10^{-3}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 75°C ，在该时间，在 110 分钟内滴加由先前已经经碱性氧化铝过滤的 20.81g($2.12 \times 10^{-1}\text{mol}$) α -亚甲基- γ -丁内酯和 1.100g($1.83 \times 10^{-2}\text{mol}$) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后，在 110 分钟内滴加由 83.48g(4.63mol) 水、1.32g($4.58 \times 10^{-3}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)、0.065g($2.73 \times 10^{-4}\text{mol}$) 过硫酸钠和 0.18g20% 氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后，将乳液搅拌另外的 60 分钟，之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。相对于聚苯乙烯标准品，尺寸排阻色谱法产生 191kDa 的重均分子量和 1.62 的多分散性。

[0445] 实施例 2. 507kDa 聚 (α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸) 的合成。

[0446] 向设置有磁性搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶中加入 44.045g(2.44mol) 水和 0.512g($1.78 \times 10^{-3}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 74°C ，在该时间，在 110 分钟内滴加由先前已经经碱性氧化铝过滤的 20.805g($2.13 \times 10^{-1}\text{mol}$) α -亚甲基- γ -丁内酯和 1.100g($1.83 \times 10^{-3}\text{mol}$) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后，还在 110 分钟内经由注射泵加入由 83.37g(4.63mol) 水、1.32g($4.58 \times 10^{-3}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)、0.047g($1.97 \times 10^{-4}\text{mol}$) 过硫酸钠和 0.175g20% 氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后，将乳液搅拌另外的 60 分钟，之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。相对于聚苯乙烯标准品，尺寸排阻色谱法产生 507kDa 的重均分子量和 1.75 的多分散性。

[0447] 实施例 3. 817kDa 聚 (α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸) 的合成。

[0448] 向设置有磁性搅拌棒的 50mL 圆底烧瓶加入 5.890g(0.327mol) 水和 0.090g($3.12 \times 10^{-4}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 74°C ，在该时间，在 130 分钟内经由注射泵加入由先前已经分馏并经碱性氧化铝过滤的 2.850g($2.91 \times 10^{-2}\text{mol}$) α -亚甲基- γ -丁内酯和 0.150g($2.50 \times 10^{-3}\text{mol}$) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后，还在 130 分钟内经由注射泵加入由 11.130g(0.618mol) 水、0.185g($6.42 \times 10^{-4}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)、0.002g($9.24 \times 10^{-6}\text{mol}$) 过硫酸钠和 0.061g20% 氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后，将乳液搅拌另外的 60 分钟，之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。相对于聚苯乙烯标准品，尺寸排阻色谱法产生 817kDa 的重均分子量和 1.87 的多分散性。

[0449] 实施例 4. 647kDa 聚 (α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸) 的合成。

[0450] 向设置有磁性搅拌棒的 50mL 圆底烧瓶加入 6.172g(0.343mol) 水和 0.078g($2.70 \times 10^{-4}\text{mol}$) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。将混合物在流动的氮气下加

热至 73℃, 在该时间, 在 120 分钟内经由注射泵加入由先前已经分馏并经碱性氧化铝过滤的 2.913g(2.58×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -戊内酯和 0.154g(2.56×10^{-3} mol) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后, 还在 120 分钟内经由注射泵加入由 11.677g(0.649mol) 水、0.198g(6.87×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)、0.004g(1.68×10^{-5} mol) 过硫酸钠和 0.029g 20% 氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后, 将乳液搅拌另外的 60 分钟, 之后使反应冷却至室温并在真空下在 90℃ 下干燥过夜。相对于聚苯乙烯标准品, 尺寸排阻色谱法产生 647kDa 的重均分子量和 2.77 的多分散性。

[0451] 实施例 5. 931kDa 聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)的合成。

[0452] 向设置有磁性搅拌棒的 50mL 圆底烧瓶加入 7.3769(0.343mol) 水和 0.084g(2.70×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 73℃, 在该时间, 在 115 分钟内经由注射泵加入由 3.4691g(2.58×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -戊内酯和 0.184g(2.56×10^{-3} mol) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后, 还在 120 分钟内经由注射泵加入由 13.9194g(0.649mol) 水、0.2360g(6.87×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)、0.0201g(1.68×10^{-5} mol) 过硫酸钠和 0.0376g 的 20% 氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后, 将乳液搅拌另外的 60 分钟, 之后使反应冷却至室温并在真空下在 100℃ 下干燥。通过 DSC 对聚合物的分析显示在 210℃ 下的单一 T_g 。尺寸排阻色谱法产生 931kDa 的分子量和 2.00 的 PDI。

[0453] 实施例 6. 将苛性碱溶液加入到 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0454] 向包含 0.201g 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的高压不锈钢反应器中加入 3.993g 的 10% 苛性碱溶液。将反应器紧密密封, 并放置在 140℃ 烘箱中 5 小时。在规定的時間之后, 移除反应器并在空气中冷却到室温。将反应器的内容物清空到 120mL 广口瓶中, 且使用 81mL 的 0.1N HCl 将残余 NaOH 反滴定到 pH7, 意味着内酯基团的 93% 皂化。

[0455] 实施例 7. 将 KOH 加入到 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0456] 向高压不锈钢反应器中加入 0.2505g 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)以及 3.3066g 的 4.25% KOH。密封反应器, 且在 140℃ 烘箱中加热 5 小时, 在该时间, 将其冷却到室温。一旦冷却, 就将反应器内容物清空到 60mL 广口瓶, 且使用 0.1N HCl 将残余的碱反滴定到 pH7。使用 3.0mL 的滴定剂, 开环度被计算为 73%。

[0457] 实施例 8. 将基于内酯基团的数目的 0.1 摩尔当量的 NaOH 加入到 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0458] 向装载有 0.198g 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的闪烁小瓶加入 0.0420g 的 20% NaOH(aq) 溶液 (基于内酯基团的数目的 0.1 摩尔当量)。将小瓶封盖, 并在 90℃ 下加热 2 小时, 然后从烘箱移除, 并放置在空气中冷却。该反应具有为 7 的测量 pH, 显示碱的完全转化率和内酯基团的 10% 皂化。

[0459] 实施例 9. 将基于内酯基团的数目的 0.3 摩尔当量的 NaOH 加入到 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0460] 向装载有 0.190g 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯

酸)的闪烁小瓶加入 0.1167g 的 20% NaOH(aq) 溶液(基于内酯基团的数目的 0.3 摩尔当量)。将小瓶封盖,并在 90°C 下加热 2 小时,然后从烘箱移除,并放置在空气中冷却。使用 0.4mL 0.1N HCl 将未反应的 NaOH 反滴定到 pH7,显示 92%的碱转化率和内酯基团的 27%皂化。

[0461] 实施例 10. 将 DMF 加入到 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0462] 向设置有磁性搅拌棒的闪烁小瓶加入 0.82g 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)、2.95mL DMF 和 0.041g 三乙胺。将反应封盖,并在 65°C 下搅拌,然后逐滴加入 0.92g 的 51% KOH 溶液和 7mL 水。将该反应搅拌额外的 90 分钟,然后允许冷却,且用 27mL 0.1N HCl 将残余的碱反滴定至 pH7,显示 74%皂化。

[0463] 实施例 12. 预示-将 LiOH 加入到聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0464] 向包含 0.200g (1.05×10^{-6} mol) 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的高压不锈钢反应器加入 0.0451g (1.88×10^{-3} mol) LiOH。将反应器紧密密封,且放置在 140°C 烘箱中。当反应完成时,在空气中将反应器冷却到室温,清空到 120mL 广口瓶,并使用 0.1N HCl 将残余的 LiOH 反滴定到 pH7,以确定开环度。预期所预测的开环度大于 50%。

[0465] 实施例 13. 预示-将 CsOH 加入到聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0466] 向包含 0.200g (1.05×10^{-6} mol) 的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的高压不锈钢反应器加入 0.2823g (1.88×10^{-3} mol) CsOH。将反应器紧密密封,并放置在 140°C 烘箱中。当反应完成时,在空气中将反应器冷却到室温,清空到 120mL 广口瓶中,且使用 0.1N HCl 将残余的 LiOH 反滴定到 pH7,以确定开环度。预期所预测的开环度大于 50%。

[0467] 实施例 14. 将苛性碱溶液加入到 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0468] 将实施例 2 中制备的具有 507kDa 的重均分子量和 1.75 的多分散性的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的 0.510g 样品以及 3.40g (0.189mol) 的水加入到闪烁小瓶,并在超声处理浴使其均匀分布,以产生聚合物颗粒在水中的稳定悬浮液。然后,经由放置在闪烁小瓶中液体表面正下方 14mm 钛超声喇叭,以 0.5 秒突发将该悬浮液暴露于 24kHz 超声振荡。在超声搅拌 5 分钟之后,将 1.38g 的 20% 苛性碱溶液加入到小瓶,并将反应混合物松散地盖上,且放置在 90°C 烘箱中 125 分钟。该反应在真空下冷却到室温,然后进行 ¹H NMR 分析。对应于开环的内酯的质子与环封闭的内酯的那些质子的比较显示 86%的原始的内酯基团已经被成功地皂化。

[0469] 实施例 15. 将 20% NaOH 溶液加入到 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0470] 向装载有 0.6321g 的实施例 2 中制备的 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的闪烁小瓶加入 4.988g 水和 1.1802g 的 20% NaOH(aq) 溶液。将小瓶封盖,并放置在 90°C 烘箱中 120 分钟,然后除去小瓶,并在干燥之前使用 5% 柠檬酸水溶液将反应混合物的 pH 调节到 7。所得到的干燥聚合物完全可溶于水,如光学上确定为均匀溶液。

[0471] 实施例 16. 将 50% NaOH 溶液加入到 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)。

[0472] 向装载有 0.4866g 的实施例 2 中制备的 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙

烯酸)的闪烁小瓶加入 2.7303g 水和 1.8717g 的 50% NaOH 溶液。在 90°C 下使用 24kHz 搅拌的 0.5 秒突发超声混合该反应 120 分钟。允许该反应冷却到室温,然后转移到 250mL 烧杯,且使用 171mL 的 0.1N HCl 反滴定残余的 NaOH,对应于 66%的内酯环被皂化。

[0473] 实施例 17. 形成透明的聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)膜。

[0474] 在平台摇动器上向闪烁小瓶加入 267mg 的实施例 5 中制备的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)和 5.14mL DMSO。一旦溶解,就将溶液移液到箔内衬的钢板并放置在 100°C 烘箱中。在约 60 分钟内施加真空以除去溶剂。结果是 2cm x2cm 的透明的聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)膜。

[0475] 实施例 18-22:191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的开环度。

[0476] 向闪烁小瓶加入指定量的实施例 1 中制备的 191kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)聚合物以及约 1 摩尔当量的 10% NaOH(aq) 溶液。将小瓶加盖,并放置在 95°C 烘箱中 120 分钟,然后从烘箱除去,并允许在空气中冷却到室温。然后,使用 0.1N HCl(aq) 将残余的碱反滴定到 pH 为 7。计算碱的转化率,并将其用于计算开环度,表 2 中概述了该结果。

[0477] 表 2. 作为反应介质稀释的函数的皂化结果。

[0478]

| 实施例 | 聚合物的质量(g) | 10% NaOH(aq)溶液的质量(g) | 所加入的H ₂ O的体积(mL) | 开环% |
|-----|-----------|----------------------|-----------------------------|------|
| 18 | 0.2514 | 0.9930 | 2.148 | 53.0 |
| 19 | 0.2557 | 0.9940 | 0.915 | 56.9 |
| 20 | 0.2520 | 1.0190 | 0.493 | 61.0 |
| 21 | 0.2460 | 1.0010 | 0.287 | 61.1 |
| 22 | 0.2529 | 1.0002 | 0.156 | 62.1 |

[0479] 从表 2 中的结果可以看出,逐渐下降的所加入的水的量引起较大的开环的百分数。

[0480] 实施例 23-24 和比较实施例 25-27: 通过侧链的内酯基团的 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的后合成交联。

[0481] 根据以下程序制备实施例 23-24。将约 50mg 的实施例 11 中制备的经过干燥、碾磨和过筛到在 297 和 595 μ m(分别是 30 和 50 目筛)之间的粒度的 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)加入到具有约 15mg 的待测试的二亲核体的 50wt. % 甲醇溶液的小瓶。在一些情况中,加入催化剂以增加交联试剂的反应性。然后,将该样品放置在 100°C 烘箱中 120 分钟,或者直到甲醇已经蒸发完毕,看哪种情况更久。在除去小瓶且允许它们冷却之后,将 0.300mL DMSO 加入到每个小瓶,且光学上确定样品的溶解度或不溶性(即,样品是光学上均匀的或光学上多相的)。不溶性被看作是形成交联网络的证据。除了不加入交联剂溶液之外,以相同的方式制备比较实施例 33 和 34。除了不加入交联剂溶液且不加热样品之外,以相同的方式制备比较实施例 35。在表 3 中示出溶解度实验的结果。

[0482] 表 3. 通过侧链的内酯基团使用二亲核试剂的后合成交联实验的结果。

[0483]

| 实施例 | 交联剂 | 聚合物的质量 | 50%交联剂溶液的质量 | 催化剂 20% NaOH(aq) | 在100°C下的时间 | 在DMSO中的溶解度 |
|-------|---------|---------|-------------|------------------------|------------|------------|
| 23 | 1,6-己二醇 | 44.4 mg | 47 mg | 10 μ L | 2hr | 不可溶 |
| 24 | 1,6-己二胺 | 51.0 mg | 16 mg | --- | 2hr | 不可溶 |
| CE 25 | 无 | 42.2 mg | --- | 10 μ L | 2hr | 可溶 |
| CE 26 | 无 | 55 mg | --- | --- | 2hr | 可溶 |
| CE 27 | 无 | 51 mg | --- | --- | --- | 可溶 |

[0484] 从表 3 中的结果可以看出,通过加入交联剂,观察到不溶的交联聚合物的形成。

[0485] 实施例 28-29. 预示 - 通过侧链的内酯基团的 647kDa 聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)的后合成交联。

[0486] 除了待交联的聚合物样品是类似于实施例 4 中所制备的样品的聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)样品之外,类似于实施例 23-24。在 NaOH 催化剂的存在下实施例 28 与 1,6-己二醇反应,以产生交联的不可溶的网络,而在没有催化剂的情况下实施例 29 与 1,6-己二胺反应,以进一步产生交联的不可溶的网络。通过眼睛将以上实施例中的不溶性测定为存在均匀溶液或二相混合物。

[0487] 实施例 30-32 和比较实施例 33-34: 使用二亲电试剂的 507kDa 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的后合成交联。

[0488] 除了通过侧链的内酯基团的后合成交联之外,可以使用二亲电试剂完成皂化聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)的后合成交联。在这些实施例中,小瓶装载有约 0.50g 的实施例 2 中制备的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸),其中已经在 90°C 下由苛性碱水溶液皂化 67%的内酯环 120 分钟。向每个小瓶加入约 40 μ L 的交联剂,且在 90°C 下加热反应混合物 120 分钟。除了不加入交联剂溶液之外,以相同的方式比较实施例 33 和 34。

[0489] 表 4. 使用二亲电试剂的部分皂化的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)实验的后合成交联的结果。

[0490]

| 实施例 | 交联剂 | 聚合物的质量 | 20% NaOH 催化剂的体积 | 50%交联剂溶液的体积 | 在 90°C 下的时间(hr) | 可溶于水? |
|------|-----------|--------|-----------------|-------------|-----------------|-------|
| 30 | 癸二酸二乙酯 | 48 mg | 2.3 μ L | 40 μ L | 2 | 不可溶 |
| 31 | 丁二醇二缩水甘油醚 | 45 mg | 2.3 μ L | 40 μ L | 2 | 不可溶 |
| 32 | 异佛尔酮二异氰酸酯 | 51 mg | --- | 80 μ L | 2 | 不可溶 |
| CE33 | 无 | 48 mg | 2.3 μ L | --- | 2 | 可溶 |
| CE34 | 无 | 47 mg | --- | --- | --- | 可溶 |

[0491] 从表 4 中的结果可以看出实施例 38 到 40 中所形成的不溶的交联的聚合物的形成。

[0492] 实施例 35-37. 预示 - 使用二亲电试剂的 647kDa 聚 (α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸) 的后合成交联。

[0493] 除了待交联的聚合物样品是类似于实施例 10 中制备的样品的聚 (α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸) 之外, 类似于实施例 38-41。在 NaOH 催化剂的存在下, 实施例 35 与癸二酸二乙酯交联, 以产生交联的不溶的网络。在 NaOH 催化剂的存在下, 实施例 36 与丁二醇二缩水甘油醚反应, 以产生交联的不溶的网络。最后, 在没有催化剂的情况下, 实施例 37 与异佛尔酮二异氰酸酯, 以产生交联的不溶的网络。通过眼睛将以上实施例中的不溶性测定为存在均匀溶液或二相混合物。

[0494] 实施例 38-40: 聚 (α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸) 的溶胶-凝胶测定。

[0495] 向设置有磁性搅拌棒的 150mL 圆底烧瓶加入 11.730g(0.651mol) 水和 0.140g(4.85×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 71°C, 在该时间, 在 110 分钟内滴加由 5.561g(4.91×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -戊内酯、0.290g(4.83×10^{-3} mol) 丙烯酸和按重量计 0.2%、0.5% 或 1.0% 的季戊四醇烯丙基醚交联剂 (70% 纯度) 组成的单体混合物。在单体混合物加入 5 分钟之后, 还在 110 分钟内滴加由 22.270g(1.237mol) 水、0.355g(1.23×10^{-3} mol) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)、0.039g(1.63×10^{-4} mol) 过硫酸钠和 0.053g20% 氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后, 将乳液搅拌另外的 60 分钟, 之后使反应冷却至室温, 并在 90°C 下在真空下干燥 16 小时。在每个实验中, 将 100 倍过量的 DMF 加入到聚合物样品, 且允许放在平台摇动器上 22 小时。然后, 倾析 DMF, 且在真空下除去溶剂除去, 以确定可溶链的质量。在真空下进一步干燥不溶部分, 以确定该不溶部分。

[0496] 表 5. 实施例 38-40 的溶胶和凝胶部分测定。

[0497]

| 实施例 | 季戊四醇烯丙基醚载量(wt.%) | 凝胶部分的质量(g) | 可溶部分的质量(g) | 凝胶% | 溶胶% |
|-----|------------------|------------|------------|-------|-----|
| 38 | 0.2% | 0.165 | <0.001 | > 99% | <1% |
| 39 | 0.5% | 0.178 | <0.001 | > 99% | <1% |
| 40 | 1.0% | 0.155 | <0.001 | > 99% | <1% |

[0498] 表 5 中的结果示出, 利用变化量的季戊四醇烯丙基醚交联剂从三次聚 (α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸) 聚合获得的可溶部分和不溶部分。

[0499] 实施例 41. 预示 - 聚 (α -亚甲基- γ -戊内酯-三烯丙基胺-丙烯酸) 共聚物的合成。

[0500] 向设置有磁性搅拌棒的 150mL 圆底烧瓶加入 10.00g(0.555mol) 水和 0.115g(3.99×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠 (20% 水溶液)。在流动氮气下将该混合物预先加热到 75°C, 在该时间, 在 120 分钟内滴加由 4.725g(4.18×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -戊内酯、0.250g(4.16×10^{-3} mol) 丙烯酸和 0.036g(2.62×10^{-4} mol) 三烯丙基胺组成的单体混合物。在单体混合物加入 5 分钟之后, 还在 120 分钟内滴加由 18.937g(1.05mol) 水、

0.300g(1.04×10^{-3} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)、0.033g(1.39×10^{-4} mol) 过硫酸钠和 0.037g20%氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在单体和含水混合物两者的加入完成之后,搅拌乳液另外的 60 分钟,此后,将反应冷却到室温,且可以在真空下干燥该聚合物用于分离。

[0501] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0502] 实施例 42. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-三烯丙基胺-丙烯酸)共聚物的合成。

[0503] 除了使用 α -亚甲基- γ -丁内酯来代替 α -亚甲基- γ -戊内酯之外,类似于实施例 33。

[0504] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0505] 实施例 42. 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0506] 向设置有磁性搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶加入 8.819g(0.490mol) 水和 0.116g(4.02×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 73°C,在该时间,在 115 分钟内经由注射泵加入由 2.102g(2.14×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯、2.102g 丙烯酸正丁酯(1.64×10^{-2} mol) 和 0.220g(3.66×10^{-3} mol) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后,在 115 分钟内经由注射泵加入由 16.711g(0.928mol) 水、0.267g(9.26×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)、0.026g(1.09×10^{-4} mol) 过硫酸钠和 0.033g20%氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后,将乳液搅拌另外的 60 分钟,之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。尺寸排阻色谱法产生相对于聚苯乙烯标准品具有 296kDa 的重均分子量和 2.84 的多分散性的单峰。差示扫描量热法显示在约 21°C 下单个第一级转变。

[0507] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0508] 实施例 44. 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0509] 类似于实施例 34,但有以下例外:在单体混合物中使用了 3.390g(3.46×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯和 1.075g(8.39×10^{-3} mol) 丙烯酸正丁酯,产生具有 145°C 的玻璃化转变温度的聚合物。与 Fox 方程式的比较显示了该统计共聚物包含约 11% 丙烯酸正丁酯重复单元。

[0510] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0511] 实施例 45a 和 45b. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0512] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 35 和实施例 36。

[0513] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0514] 实施例 46. 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-苯乙烯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0515] 向设置有磁性搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶加入 8.825g(0.490mol) 水和 0.117g(4.06×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 73°C,在该时间,经由注射泵在 130 分钟内加入由 3.079g(3.14×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯、1.082g 苯乙烯(1.04×10^{-2} mol) 和 0.220g(3.66×10^{-3} mol) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后,经由注射泵在 130 分钟内加入由 16.694g(0.927mol) 水、

0.269g(9.33×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)、0.033g(1.39×10^{-4} mol) 过硫酸钠和 0.041g20%氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后,将乳液搅拌另外的 60 分钟,之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。尺寸排阻色谱法产生相对于聚苯乙烯标准品具有 104kDa 的重均分子量和 1.96 的多分散性的单峰。差示扫描量热法显示在约 167°C 下的单个第一级转变。

[0516] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0517] 实施例 47. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-苯乙烯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0518] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 46。

[0519] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0520] 实施例 48. 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0521] 向设置有磁性搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶加入 8.800g(0.489mol) 水和 0.108g(3.75×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)。将混合物在流动的氮气下加热至 73°C,在该时间,经由注射泵在 135 分钟内加入由 4.103g(4.18×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯和 0.278g(4.63×10^{-3} mol) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 15 分钟之后,经由注射泵在 135 分钟内加入由 16.661g(0.926mol) 水、0.282g(9.78×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)、0.034g(1.43×10^{-4} mol) 过硫酸钠和 0.032g20%氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后,将乳液搅拌另外的 60 分钟,之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。尺寸排阻色谱法产生相对于聚苯乙烯标准品具有 126kDa 的重均分子量和 2.12 的多分散性的单峰。差示扫描量热法显示在约 174°C 下的单个第一级转变。

[0522] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0523] 实施例 49. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0524] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 44。所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0525] 实施例 50. 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-N,N-二甲基丙烯酰胺)共聚物的合成。

[0526] 向设置有磁性搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶加入 8.844g(0.491mol) 水和 0.121g(4.20×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)。将混合物在流动氮气下加热至 73°C,在该时间,在 120 分钟内经由注射泵加入由 2.053g(2.09×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯和 2.113g(2.13×10^{-2} mol) N,N-二甲基丙烯酰胺组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后,在 120 分钟内经由注射泵加入由 16.658g(0.925mol) 水、0.264g(9.15×10^{-4} mol) 十二烷基硫酸钠(20%水溶液)、0.029g(1.22×10^{-4} mol) 过硫酸钠和 0.028g20%氢氧化钠水溶液组成的含水混合物。在完全加入单体混合物和含水混合物两者之后,将乳液搅拌另外的 60 分钟,之后使反应冷却至室温并在真空下在 90°C 下干燥过夜。尺寸排阻色谱法产生相对于聚苯乙烯标准品具有 200kDa 的重均分子量和 3.32 的多分散性的单峰。差示扫描量热法显示在约 162°C 下的第一级转变。

[0527] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0528] 实施例 51. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-N,N-二甲基丙烯酰胺)共聚物的合成。

[0529] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 50。

[0530] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0531] 实施例 52. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-衣康酸-丙烯酸)的合成。

[0532] 向具有磁性搅拌棒和回流冷凝器的 100mL 圆底烧瓶加入 25g(1.389mol) 水和 22.75g(1.75x10⁻¹mol) 衣康酸。在流动氮气下将该混合物加热到 75℃,在该时间,在回流下在 300 分钟内经由注射泵加入由 17.20g(1.75x10⁻¹mol) α -亚甲基- γ -丁内酯和 2.00g(3.33x10⁻²mol) 丙烯酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后,在回流下在 300 分钟内经由注射泵加入由 18.015g(1.00mol) 水、1.42g(5.97x10⁻³mol) 过硫酸钠和 1.32g(3.33x10⁻²mol) 氢氧化钠组成的含水混合物。在完全加入单体和含水混合物两者之后,允许搅拌乳液另外的 60 分钟,然后冷却到室温,并在高温下在真空下干燥用于分离。

[0533] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0534] 实施例 53. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸)的合成。

[0535] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 52。

[0536] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0537] 实施例 54. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯酸十八烷基酯)共聚物的合成。

[0538] 向具有磁性搅拌器的高压反应器装载 31.50g(1.75mol) 水、13.50g(0.232mol) 丙酮、25.0g(7.70x10⁻²mol) 丙烯酸十八烷基酯、25.0g(0.255mol) α -亚甲基- γ -丁内酯、1.25g(4.08x10⁻³mol) 硬脂酸钠和 0.13g(5.46x10⁻⁴mol) 过硫酸钠。使用液氮的两个冷冻-泵送-解冻循环充分地使该反应介质脱气,然后密封反应器并加热到 60℃。在 60℃下搅拌反应 16 小时,然后冷却到室温,并且在高温下在真空下干燥用于分离。

[0539] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0540] 实施例 55. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯酸十八烷基酯)共聚物的合成。

[0541] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 54。

[0542] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0543] 实施例 56. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丙烯腈-对苯乙烯磺酸酯)共聚物的合成。

[0544] 向具有顶置式搅拌的高压不锈钢反应器加入 7.82g(0.147mol) 的丙烯腈、7.82g(7.97x10⁻²mol) 的 α -亚甲基- γ -丁内酯、0.50g(2.42x10⁻³mol) 的对苯乙烯磺酸钠和 36.88g(2.05mol) 的水。用氮气冲洗该反应器,并将 0.78g(5.33x10⁻³mol) 二-叔丁基过氧化物加入到该反应混合物,然后紧密封闭该反应器并加热到 160℃。在 160℃下 10 分钟之后,允许该聚合冷却到室温,然后在高温下在真空下干燥聚合物用于分离。

[0545] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0546] 实施例 57. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丙烯腈-对苯乙烯磺酸酯)共聚物的合成。

[0547] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 56。

[0548] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0549] 实施例 58. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丁二烯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0550] 具有磁性搅拌棒的 150mL 圆底烧瓶装载有 17g(0.943mol) 的水、0.01g(6.49×10^{-5} mol) 的羟基甲基亚磺酸钠和 0.001g(2.63×10^{-6} mol) 的乙二胺四乙酸四钠。在氮气下将反应器加热到 80℃。在 80℃ 下 5 分钟之后,在 3 分钟内通过插管加入由 26.5g(0.490mol) 的丁二烯、18.5g(0.189mol) 的 α -亚甲基- γ -丁内酯、1.5g(2.50×10^{-2} mol) 的丙烯酸、1.332g(3.82×10^{-3} mol) 的十二烷基苯磺酸钠(15%水溶液)、0.25g(1.24×10^{-3} mol) 的叔十二烷基硫醇和 22g(1.22mol) 的水组成的 8g 的单体预乳液。另外,在 2 分钟内加入由 0.25g(4.20×10^{-3} mol) 的过硫酸钠和 7g(0.389mol) 的水组成的 1g 含水混合物。在 80℃ 下搅拌 20 分钟之后,在 300 分钟内均匀地加入单体预乳液和含水混合物的剩余部分。当所有加入都完成时,允许在 80℃ 下搅拌该聚合另外的 7 小时。在完成之后,蒸汽在减压下通过混合物,且在搅拌下缓慢地加入 0.25g(1.62×10^{-3} mol) 的羟基甲基亚磺酸钠在 1g(5.55×10^{-2} mol) 的水中的溶液。用 10% 强度氨水将分散体的 pH 调节到 7,然后在高温下在真空下干燥分散体以分离。

[0551] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0552] 实施例 59. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丁二烯-丙烯酸)共聚物的合成。

[0553] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 58。

[0554] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0555] 实施例 60. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-丁二烯)的芯-壳颗粒的合成。

[0556] 具有搅拌的 250mL 烧瓶装载有 42.3g(2.35mol) 水、0.06g(2.83×10^{-4} mol) 磷酸三钾、6.53g 的 10% C_{14} - C_{18} 不饱和钾盐溶液、0.54g 的不成比例的松香酸钾盐的 20% 溶液、0.12g 的 47.5% 萘磺酸钠甲醛活性分散体。用 20% 碳酸钾水溶液将该溶液的 pH 调节到 10.5-11 之间。向反应器加入 1.01g 的活化剂储备溶液(包含 10g(0.555mol) 水、0.1g(6.49×10^{-4} mol) 羟基甲烷亚磺酸一钠盐二水合物和 0.03g(8.17×10^{-5} mol) EDTA 亚铁钠复合物)和 23.75g(0.242mol) 的 α -亚甲基- γ -丁内酯。用氮气冲洗反应器,之后加入 1.25g(2.31×10^{-2} mol) 的 1,3-丁二烯。密封反应器,并在 23℃ 下在搅拌下加热,然后加入 0.02g 的 44% 活性氢过氧化蒎烷溶液。当固体含量达到平台期时,认为种子聚合完成。

[0557] 在搅拌下将 23.3g 的以上的乳液、46.7g(2.59mol) 水和 1.01g 的来自以上的活化剂储备溶液加入到 250mL 烧瓶,壳的聚合开始。在加入 7.5g(0.139mol) 1,3-丁二烯之前,用氮气冲洗该混合物,且密封反应器并在搅拌下加热到 23℃。通过加入 0.02g 的 44% 活性氢过氧化蒎烷溶液,引发聚合。当固体含量达到平台期时,认为种子聚合完成,在该点,经由高温下干燥分离芯壳颗粒。

[0558] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0559] 实施例 61. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-丁二烯)芯-壳颗粒的合成。

[0560] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 60。

[0561] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0562] 实施例 62. 预示 - 具有聚(α -亚甲基- γ -丁内酯)芯和聚苯乙烯壳的颗粒的合成。

[0563] 反应器装载有水(2358g)、种子胶乳(0.39g)和过硫酸钠(3.1g),并被加热到 80°C。在 120 分钟内将 382.8g α -亚甲基- γ -丁内酯、277.2g 甲基丙烯酸和 2.8g 烷基苯磺酸钠的单体混合物加入到初始的装载物。允许该乳液搅拌另外的 60 分钟,然后将反应器冷却到室温,且除去聚合物芯。

[0564] 反应器装载有 1713g 水、192.2g 芯胶乳和 3.27g 过硫酸钠,并被加热到 92°C。在 100 分钟的过程内加入 733.6g 苯乙烯和 8.5g 丙烯酸的单体混合物,而同时地进料 112.3g 水和 0.71g 烷基苯磺酸钠的含水混合物。允许该乳液搅拌另外的 60 分钟,然后将反应器冷却到室温,且除去芯/壳胶乳。

[0565] 芯/壳胶乳的皂化:高压反应器装载有 45g 水、100g 的芯/壳胶乳、0.6g 烷基磺酸钠和 0.9g 氢氧化钠。在 140°C 下加热该混合物 10-14 小时。

[0566] 实施例 63. 预示 - 具有聚(α -亚甲基- γ -戊内酯)芯和聚苯乙烯壳的颗粒的合成。

[0567] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 62。

[0568] 实施例 64. 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-2-乙烯基吡啶)共聚物的合成。

[0569] 向具有磁性搅拌棒的干燥 500mL 圆底烧瓶加入 1g(3.28×10^{-3} mol)油酸钠和 71.43g(3.96mol)水。将该反应加热到 60°C,同时在氮气下搅拌。在 60°C 下 10 分钟之后,在 210 分钟内加入由 22.86g(0.217mol)2-乙烯基吡啶和 21.33g(0.217mol α -亚甲基- γ -丁内酯组成的单体混合物,以及由 1.14g(3.74×10^{-3} mol)油酸钠、0.36g(9.00×10^{-3} mol)NaOH、0.36g(1.51×10^{-3} mol)过硫酸钠和 142.86g(7.93mol)水组成的含水混合物。允许在 60°C 下搅拌该聚合另外的 90 分钟,然后冷却到室温,并在真空下干燥用于分离。

[0570] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0571] 实施例 65. 预示 - 聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-2-乙烯基吡啶)共聚物的合成。

[0572] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 64。

[0573] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0574] 实施例 66. 预示 - 聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-甲基丙烯酸羟基乙酯-4-乙烯基苯甲酸)共聚物的合成。

[0575] 向设置有磁性搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶加入 50g(2.78mol)水和 1.67g 的表面活性剂 Abex EP-110(Rhodia)。在流动氮气下将该混合物加热到 75°C,在该时间,在回流下在 180 分钟内经由注射泵加入由 14.70g(1.50×10^{-1} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯、19.55g(1.50×10^{-1} mol)甲基丙烯酸羟基乙酯和 1.71g(1.16×10^{-2} mol)4-乙烯基苯甲酸组成的单体混合物。在单体混合物加入 10 分钟之后,在回流下在 180 分钟内经由注射泵加入由 16.667g(0.925mol)水、0.12g(5.04×10^{-4} mol)过硫酸钠组成的含水混合物。在完全加入单体和含水混合物两者之后,允许该乳液搅拌另外的 60 分钟,然后允许该反应冷却到室温,并在高温下在真空下干燥用于分离。

[0576] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0577] 实施例 67. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-甲基丙烯酸羟基乙酯-4-乙烯基苯甲酸)共聚物的合成。

[0578] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 66。

[0579] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0580] 实施例 68. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸)共聚物的合成。

[0581] 搅拌下向 100mL 烧瓶加入 15.1g(0.838mol) 水、0.3wt. % pH = 6.5 的磷酸酯酸表面活性剂(例如 Gafac RE-410, 来自 GAF Corporation)、0.08g(8.87×10^{-4} mol) 叔丁基硫醇、0.02g(1.41×10^{-4} mol) 焦磷酸二钠、0.01g(4.02×10^{-5} mol) 过硫酸钠、0.01wt. % 金属络合剂(例如皮考啉酸)、9.1g(9.28×10^{-2} mol) α -亚甲基- γ -丁内酯、0.5g(4.50×10^{-3} mol) N-乙烯基吡咯烷酮和 0.3g(3.49×10^{-3} mol) 甲基丙烯酸。将烧瓶密封并在 65°C 加热 12 小时,之后冷却并在真空下干燥用于分离。

[0582] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0583] 实施例 69. 预示-聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸)共聚物的合成。

[0584] 除了使用 α -亚甲基- γ -戊内酯代替 α -亚甲基- γ -丁内酯之外,类似于实施例 66。

[0585] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0586] 实施例 70. 聚(α -亚甲基- γ -戊内酯-二乙烯基苯)共聚物的合成。

[0587] 向设置有磁性搅拌棒的干燥 100mL 圆底烧瓶装载 1.0153g(8.98×10^{-3} mol) α -亚甲基- γ -戊内酯、16.78g(0.215mol) 苯、0.0561g(4.31×10^{-4} mol) 二乙烯基苯和 0.0067g(4.08×10^{-5} mol) 偶氮双二异丁腈。将反应器用氮气冲洗 30 分钟,之后加热至 65°C。将反应器保持在 65°C 持续 5 小时,之后使反应混合物冷却至室温并在真空下干燥。

[0588] 所得到的聚合物可以被皂化,如以上所描述的。

[0589] 实施例 71. 预示-聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-苯乙烯)共聚物的开环。

[0590] 向闪烁小瓶装载 0.200g 与实施例 46 类似的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯-苯乙烯)共聚物连同约 0.5g 20% 苛性碱水溶液。将小瓶封盖并放置在 100°C 烘箱中,直到溶液从乳状变为透明。一旦溶液变成透明的,允许反应在高温下持续另外的 60 分钟,之后从烘箱除去。就共聚物中内酯环的数目而言,开环度预期大于 50%。

[0591] 实施例 72. 聚(亚甲基-丁内酯-丙烯酸正丁酯)共聚物的透明膜的形成。

[0592] 向闪烁小瓶装载 0.020g 实施例 43 中制备的聚(亚甲基-丁内酯-丙烯酸正丁酯)共聚物和 2.00mL DMSO。将小瓶封盖并在平台摇动器上搅拌,直到聚合物已经溶解,在该时间,将溶液放置在包覆有铝箔的干净不锈钢取样管中并放置在 100°C 真空烘箱中持续 30 分钟。在减压下烘烤之后,将取样管除去并冷却至室温,之后除去膜。得到坚韧的光学上透明的膜。

[0593] 如本文使用的,术语“(a)”和“(an)”不表示量的限制,而是表示存在至少一个所引用的项目。“或”意指“和/或”。除非另外定义,否则本文使用的技术术语和科

学术语具有与本发明所述的领域的技术人员通常理解的相同的意思。使用标准命名法描述化合物。例如,未被任何指定基团取代的任何位置应被理解为具有其被如所指示的键,或氢原子填充的化合价。不是在两个字母或符号之间的虚线(“-”)用于表示取代基的连接点。例如,-CHO 通过羰基的碳连接。

[0594] 如本文使用的“交联的”是指将一种聚合物或聚合物链连接至另一种聚合物或聚合物链的共价键。

[0595] 如本文使用的“烃基”意指具有指定数目的碳原子和鉴于结构中示出的取代基的数目的适当的化合价的基团。烃基包含至少碳和氢,且可以任选地包含选自 N、O、S、Si、P 或其组合的 1 个或多个(例如,1-8 个)杂原子。烃基可以是未被取代的或被独立地选自以下的一个或多个取代基取代,高至由烃基允许的化合价:C1-30 烷基、C2-30 烯基、C2-30 炔基、C6-30 芳基、C7-30 芳基烷基、C1-12 烷氧基、C1-30 杂烷基、C3-30 杂芳基烷基、C3-30 环烷基、C3-15 环烯基、C6-30 环炔基、C2-30 杂环烷基、卤素(F、Cl、Br、或 I)、羟基、硝基、氰基、氨基、叠氨基、脒基、胍基、亚胍基、羰基、氨基甲酰基、巯基、羧基(C1-6 烷基)酯、羧酸、羧酸盐、磺酸或其盐和磷酸或其盐。

[0596] “烷基”是指具有指定数目的碳原子和鉴于结构的适当的化合价的直链的或支链的饱和的脂族烃基。“烯基”是指包括至少一个碳-碳双键和鉴于结构的适当的化合价的直链的或支链的烃基。“环烷基”是指由结构指示的化合价的环中具有指定数目的碳原子,且包括一个或多个饱和的和/或部分饱和的环的基团,其中所有的环成员是碳,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基和环庚基。“环烯基”是指至少部分不饱和的环烷基。“芳基”是指鉴于结构具有适当的化合价的环状部分,其中所有的环成员是碳且至少一个环是单键或芳族的,所述部分具有指定数目的碳原子。可以存在多于一个环,且任何另外的环可以独立地是芳族的、饱和的或部分不饱和的,且可以是稠合的、侧链的、螺环的或其组合。

[0597] “烷氧基”是指经由氧连接的烷基部分(即,-O-烷基)。C1-C30 烷氧基的非限制性实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、异戊氧基和己氧基。“杂”意指包括至少一个杂原子(例如,1 至 4 个杂原子)的基团或化合物,每个杂原子独立地是 N、O、S、Si 或 P。(甲基)丙烯酰基包括丙烯酰基和甲基丙烯酰基两者。

[0598] 所有的参考文献以其整体并入本文。

[0599] 尽管本公开内容描述代表性的实施方式,但本领域技术人员应理解,可以进行各种变化,且等效物可以替换其元件,而不偏离所公开的实施方案的范围。此外,可以进行许多修改以使特定的情况或材料适应本公开内容的教导,而不偏离其范围。因此,意图本公开内容不限于公开为预期用于实施本公开内容的最好模式的特定实施方案。