



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104937001 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380071497.X

H.福格特 G.巴拉特

(22)申请日 2013.12.18

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104937001 A

代理人 周铁 石克虎

(43)申请公布日 2015.09.23

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12199053.5 2012.12.21 EP

C08G 2/38(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/56(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.27

C08G 65/16(2006.01)

C08G 65/331(2006.01)

C08G 65/332(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/077049 2013.12.18

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/095971 DE 2014.06.26

CN 1504489 A, 2004.06.16,

CN 101525404 A, 2009.09.09,

CN 101891871 A, 2010.11.24,

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国莱沃库森

审查员 林荫

(72)发明人 T.E.米勒 C.居特勒 W.莱特纳

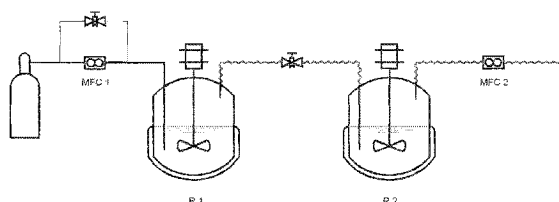
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

官能化的聚甲醛嵌段共聚物

(57)摘要

本发明涉及用于制备官能化的聚甲醛嵌段共聚物的方法,包括以下步骤:在催化剂的存在下在反应容器中聚合甲醛,其中在具有至少2个泽列维季诺夫活性氢原子的起始化合物的存在下进一步实施甲醛的聚合以获得中间体。然后,得到的中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯反应以获得官能化的聚甲醛嵌段共聚物。本发明还涉及由这样的方法获得的官能化聚甲醛嵌段共聚物及其用途。



1. 用于制备官能化的聚甲醛嵌段共聚物的方法, 所述方法包括在催化剂的存在下在反应容器中聚合甲醛的步骤,

其特征在于

甲醛的聚合进一步在具有至少2个泽列维季诺夫活性氢原子的起始化合物的存在下实施, 其中获得数均分子量 $<4500\text{g/mol}$ 的中间体, 并且

得到的中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯反应, 其中获得官能化的聚甲醛嵌段共聚物。

2. 如权利要求1中所述的方法, 其中所述催化剂选自碱性催化剂和/或路易斯-酸性催化剂。

3. 如权利要求1中所述的方法, 其中中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯的反应在催化剂的存在下实施, 所述催化剂与在所述甲醛聚合中的催化剂相同。

4. 如权利要求1-3的任一项中所述的方法, 其中所述起始化合物具有 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 4470\text{g/mol}$ 的数均分子量。

5. 如权利要求1-3的任一项中所述的方法, 其中所述起始化合物选自以下组: 聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和/或聚丙烯酸酯多元醇。

6. 如权利要求1-3的任一项中所述的方法, 其中所述环状羧酸酯或环状碳酸酯选自脂族或芳族的内酯、交酯、环状碳酸酯和/或环状酸酐。

7. 如权利要求1-3的任一项中所述的方法, 其中以气态甲醛将甲醛引入反应容器中。

8. 如权利要求1-3的任一项中所述的方法, 其中所述聚合在共聚单体的存在下进一步实施。

9. 由权利要求1-8的任一项中所述的方法可获得的官能化聚甲醛嵌段共聚物。

10. 如权利要求9所述的官能化聚甲醛嵌段共聚物, 其具有 $\leq 12000\text{g/mol}$ 的数均分子量。

11. 如权利要求9或10所述的官能化聚甲醛嵌段共聚物, 其在 20°C 下具有 $\leq 100000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

12. 如权利要求9-11的任一项中所述的官能化聚甲醛嵌段共聚物用于生产聚酰胺、聚氨酯、洗涤和清洁组合物制剂、钻井液、燃料添加剂、离子和非离子表面活性剂、润滑剂、用于造纸或织物制造的操作助剂, 或化妆品制剂的用途。

13. 如权利要求1-3的任一项中所述的方法, 其中所述起始化合物具有 $\geq 100\text{g/mol}$ 至 $\leq 3000\text{g/mol}$ 的数均分子量。

官能化的聚甲醛嵌段共聚物

[0001] 本发明涉及用于制备官能化的聚甲醛嵌段共聚物的方法,包括以下步骤:在催化剂的存在下在反应容器中聚合甲醛,其中在具有至少2个泽列维季诺夫(Zerewitinoff)活性氢原子的起始化合物的存在下进一步实施甲醛的聚合以获得中间体,和该中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯反应以获得官能化的聚甲醛嵌段共聚物。本发明还涉及由这样的方法获得的官能化聚甲醛嵌段共聚物及其用途。

[0002] JP 2007 211082 A描述了当量 ≥ 2500 的聚氧化烯多元醇与甲醛、甲醛低聚物或甲醛聚合物反应以获得聚甲醛-聚氧化烯嵌段共聚物。因为所使用的聚氧化烯多元醇的高分子量,得到的聚甲醛-聚氧化烯嵌段共聚物具有 $> 5000 \text{ g/mol}$ 的分子量,并因此不适于作为聚氨酯单元。

[0003] GB 807589描述了含有聚甲醛单元和其它聚合物以及缩聚物单元的嵌段共聚物。所述嵌段共聚物具有 $\geq 4500 \text{ g/mol}$ 的分子量。然而,具有高分子量的聚合物不适于用作聚氨酯或聚酰胺单元。US 3,979,479描述了用于制备包括聚甲醛嵌段以及聚内酯和聚内酰胺嵌段的特定嵌段共聚物的两步法。

[0004] JP 2007 211082、GB 807589 和 US 3,979,479描述了通过用乙酸酐酰基化来稳定中间体的末端OH基团。由此制备的嵌段共聚物含有乙酸酯基团作为端基,因此不可能进一步转化为聚氨酯、聚酰胺或聚酯酰胺。

[0005] US 3,218,295同样公开了含有聚甲醛嵌段的嵌段共聚物,其中中间体与乙酸酐反应。然而,因为仅存在非反应性的乙酸酯端基,该产物不可能进一步反应。

[0006] EP 1 418 190 A1描述了分子量 $\geq 15\,000 \text{ g/mol}$ 的聚醚二醇和甲醛的共聚物。因为高分子量,这些聚合物不适合用作聚氨酯单元。

[0007] US 3,754,053描述了分子量 $\geq 10\,000 \text{ g/mol}$ 、含有至少一个聚甲醛链段和至少两个聚氧化烯链段的嵌段共聚物。所述嵌段共聚物基本上被限制至最大官能度 $F \leq 2$ 。然而,对于聚氨酯应用,不但聚合物具有 $F = 2$ 的官能度,而且特别有利的是,获得具有 $F > 2$ 的官能度的聚合物。在这里也一样,因为其高分子量,所描述的聚合物不适合用作聚氨酯单元。

[0008] US 2002/0016395 和 JP 04-306215描述了含有聚甲醛单元和聚烯烃单元的嵌段共聚物。在此也一样,该发明的产品具有 $\geq 10\,000 \text{ g/mol}$ 的分子量,因此不适合用作聚氨酯单元。

[0009] 所有所述含聚甲醛的嵌段共聚物都具有 $\geq 4500 \text{ g/mol}$ 的分子量,并且,由于附带的特性(高粘度、基于低质量的官能度),它们在聚氨酯领域中不适合用作预聚物。在使用高分子量二醇和多元醇的情况下,由其制备的聚氨酯的机械性能同样降低。

[0010] 此外,在以上引用的公开文献中显而易见的是,通过用乙酸酐酰基化可以实现聚甲醛嵌段共聚物的稳定化。然而,用乙酸酐稳定化引入的非反应性端基不适于进一步转化为聚氨酯、聚酰胺或聚酯酰胺。此外,用乙酸酐反应导致释放出乙酸,其作为副产物必须从产物混合物中移除。

[0011] 含有聚甲醛单元和其它低聚结构单元以及羧酸-或羟基官能化端基的低分子量双

官能或更高官能的嵌段共聚物是未知的。

[0012] US 3,575,930描述了二羟基封端的 $n = 2-64$ 的低聚甲醛 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 与二异氰酸酯反应以得到异氰酸酯封端的聚甲醛聚合物,其在与二醇的反应中可被转化为聚氨酯。所使用的低聚甲醛从根本上区别于本发明的聚甲醛嵌段共聚物,因为其没有附加的低聚单元和因为其高的部分结晶度,这在物理性质如玻璃化转变温度、熔点和粘度中得到证明。

[0013] 与之相反,使用羧酸-或羟基官能化的聚甲醛嵌段共聚物与异氰酸酯或噁唑啉反应是未知的。

[0014] 因此要解决的问题是:提供具有稳定羧酸-或羟基官能化的端基和由此适于与二-或多异氰酸酯或双-或聚噁唑啉反应的的低分子量聚甲醛嵌段共聚物,并且其中可以将平均官能度 F 调节至 ≥ 2 的值。

[0015] 根据本发明,通过用于制备官能化的聚甲醛嵌段共聚物的方法,这个问题已经解决,所述方法包括以下步骤:在催化剂的存在下在反应容器中聚合甲醛,其中甲醛的聚合在具有至少2个泽列维季诺夫活性氢原子的起始化合物的存在下进一步实施,其中获得数均分子量 $< 4500 \text{ g/mol}$ 的中间体,得到的中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯反应,其中获得官能化的聚甲醛嵌段共聚物。

[0016] 得到的官能化低分子量聚甲醛嵌段共聚物提供了优于现有双官能或更高官能的聚合物的很多优点。

[0017] 中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯的反应实现了本发明聚甲醛嵌段共聚物的稳定化和官能化。在该反应中,开环以形成酯或碳酸酯引入了羟基或羧酸基形式的功能端基。功能端基的存在使得可以进一步转化为聚氨酯、类似聚氨酯的聚酰胺或聚酯酰胺,并因此开发了得到的官能化聚甲醛嵌段共聚物的新应用领域。

[0018] 此外,将环状羧酸酯或环状碳酸酯完全结合入产物中而不释放另外的分解产物。与用于稳定化的已知方法(例如与开链酸酐反应)相比,这产生了有利的原子经济,并且不需要用于移除这些分解产物(例如乙酸,当用乙酸酐进行稳定化时)的另外纯化步骤。

[0019] 本发明的聚甲醛嵌段共聚物提供了优于均聚物的优点,即通过与起始化合物长度相关的聚甲醛嵌段的长度来有针对性地控制特定物理性质,例如玻璃化转变温度、熔点范围和粘度。

[0020] 与相同分子量的聚甲醛均聚物相比,本发明聚甲醛嵌段共聚物中的部分结晶度通常降低,这通常也导致玻璃化转变温度、熔点和粘度的降低。另外的源自起始化合物的低聚嵌段的存在通常导致化学和热稳定性的增加。纯的聚甲醛聚合物通常被限于官能度 $F \leq 2$ 。没有方法能够控制官能度。相反,通过使用官能度 $F \geq 2$ 的起始化合物可以获得官能度 $F \geq 2$ 的聚甲醛嵌段共聚物。

[0021] 通过可去质子化的官能团建立本发明聚甲醛嵌段共聚物的官能度,所述官能团含有杂原子并且位于末端或沿聚合物链布置,其例如是羟基、巯基、氨基、羧酸基或羧酸衍生物(例如酰胺)。优选地,通过所用起始物的官能团调节本发明聚甲醛嵌段共聚物的平均官能度,即,每分子链的平均官能团数目。通过结合具有不同官能度 $F = 2, 3$ 等的本发明的聚甲醛嵌段共聚物,可以建立 $F \geq 2$ 的平均官能度。

[0022] 与相同分子量的聚醚多元醇相比,由相应环氧烷制备的聚氧化烯单元的比例通过聚甲醛部分降低,这导致产品中有利的能量平衡。对于给定的分子量,可以通过聚甲醛嵌段

相对于聚醚嵌段的长度来有针对性地控制物理性质,例如玻璃化转变温度、熔点范围和粘度。

[0023] 在本发明上下文中,聚甲醛嵌段共聚物是指含有至少一个聚甲醛嵌段和至少一个附加的低聚嵌段,并且具有优选不超过在中间四位数范围内分子量的聚合化合物。

[0024] 在本发明上下文中,聚甲醛嵌段包括至少一个和优选至多150个彼此直接键合的甲醛单元。在本发明上下文中的附加低聚嵌段在结构上不同于聚甲醛嵌段并且由除甲醛之外的单体形成,虽然不排除在附加低聚嵌段中存在甲醛基团。在本发明上下文中,附加低聚嵌段的结合可通过使用低聚起始化合物以简单的方式实施。然后将所述低聚起始化合物结合到本发明的聚甲醛嵌段共聚物中作为附加低聚嵌段,或作为附加低聚嵌段的部分。任选立即地在本发明的甲醛聚合步骤之前,低聚起始化合物可以形成自单体和任选相对低分子量的起始化合物。低聚嵌段的性质可以通过存在单体的数目和类型来调节。

[0025] 本发明意义上的中间体是指,在起始化合物与甲醛反应之后的反应产物,通过本发明的方法可以很容易地调节其数均分子量 $< 4500 \text{ g/mol}$ 。

[0026] 本发明上下文中的官能化聚甲醛嵌段共聚物是指,由一种或多种不同环状羧酸酯或碳酸酯,基于端基总量,其中端基被衍生至少90 mol%,优选92.5-100 mol%,更优选95-100 mol%的程度并且相应地含有羧酸或羟基基团作为端基的本发明上下文中的聚甲醛嵌段共聚物。

[0027] 可以以气态,任选以与惰性气体(例如氮气或氩气),和/或与气态、超临界或液态二氧化碳的混合物,或以甲醛溶液的形式使用甲醛。甲醛溶液可以是甲醛含量在1重量%至37重量%之间的含水甲醛溶液,其可任选地含有高达15重量%的甲醇作为稳定剂。可供选择地,可以使用在极性有机溶剂中的甲醛溶液,所述极性有机溶剂例如为甲醇或更高的单或多元醇、1,4-二噁烷、乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜(DMSO)、环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、环丁砜、四甲基脲、*N,N'*-二甲基亚乙基脲或其彼此的混合物,或其与水和其它溶剂的混合物。溶液中存在的其它物质同样也包括在内。优选使用气态甲醛。特别优选使用气态甲醛与氩气和/或二氧化碳的混合物。还优选使用甲醛在非质子极性有机溶剂中的溶液,所述非质子极性有机溶剂例如1,4-二噁烷、乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜(DMSO)、环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、环丁砜、四甲基脲、*N,N'*-二甲基亚乙基脲或其与彼此和/或其它溶剂的混合物。

[0028] 可供选择地,可在原位由合适的甲醛源产生甲醛。所使用的甲醛源可以是含有化学结合的甲醛(通常以氧基亚甲基的形式),并且能够在合适条件下释放甲醛的物质。用于释放的合适条件可以包括,例如,升高温度和/或使用催化剂,和/或存在酸、碱或其它导致单体甲醛释放的试剂。优选的甲醛源是1,3,5-三噁烷、低聚甲醛、聚甲醛、二甲基缩醛、1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷和/或1,3-二氧杂环己烷,特别优选1,3,5-三噁烷和低聚甲醛。

[0029] 在本发明上下文中的起始化合物是数均分子量 M_n 在例如100-3000 g/mol 之间的双官能或更高官能的化合物。通过含有杂原子并且在末端或沿聚合物链布置的可去质子化官能团(例如羟基、巯基、氨基、羧酸基或羧酸的衍生物,例如酰胺)获得官能度。当通过泽列维季诺夫发现的方法与碘化甲基镁反应生成甲烷时,键接至N、O或S的氢被称为泽列维季诺夫活性氢(或称为“活性氢”)。所用的溶剂可以是,例如,水、甲醇或更高的单-或多元醇、非

极性有机溶剂,例如直链或支链烷烃或烷烃混合物、甲苯、各种二甲苯异构体或其混合物、均三甲苯、单-或多卤代的芳族化合物或烷烃、开链或环状的醚,例如四氢呋喃(THF)或甲基叔丁基醚(MTBE),开链或环状的酯,或极性非质子溶剂,例如1,4-二噁烷、乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜(DMSO)、环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、环丁砜、四甲基脲、*N,N'*-二甲基亚乙基脲或其彼此的混合物,与水和/或与其它溶剂的混合物。还可以使用液态或超临界二氧化碳,以纯物质形式作为溶剂或与上述溶剂之一形成混合物。优选开链或环状的醚,例如四氢呋喃(THF)或甲基叔丁基醚(MTBE),开链或环状的酯、极性非质子溶剂,例如1,4-二噁烷、乙腈,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜(DMSO)、环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、环丁砜、四甲基脲、*N,N'*-二甲基亚乙基脲或其与彼此和/或与其它溶剂的混合物,以及液态或超临界的二氧化碳。特别优选在无溶剂下反应。

[0030] 可以以间歇法、半间歇法或连续法实施该反应。在优选的半间歇法中,首先装入起始化合物,催化剂和任选溶剂的混合物,然后向反应中计量加入气体或液体的纯物质形式或在溶液中的甲醛或甲醛源。选择计量加入的甲醛或存在于甲醛源中的甲醛同等物的量,以获得期望分子量的中间体。

[0031] 反应在例如,20-200℃之间,优选在20-120℃,更优选在40-120℃之间的温度下实施。在使用含有化学结合的甲醛的甲醛源的情形中,反应温度高于在给定条件下用于释放甲醛所需的温度。存在加速甲醛释放的合适催化剂时,反应温度可以在用于未催化释放甲醛所需的温度以下。在一些情形中,用于制备本发明聚甲醛嵌段共聚物的催化剂也可以起到用于释放甲醛的催化剂的作用。

[0032] 在起始化合物和任选附加的共聚单体存在时,甲醛聚合期间的压力为1-200巴。在使用气态甲醛的情形中,压力优选为5-100巴,更优选10-50巴。

[0033] 用于聚合的反应时间为,例如,0.05-120小时,优选0.5-48小时,更优选1-24小时。反应时间是指在反应温度下催化剂、甲醛和起始化合物直接接触的时间段。特别地,在以半间歇法实施的情形中,例如在向反应混合物中引入气态甲醛的情形中,由计量加入的甲醛或计量加入的甲醛同等物的量来指导反应时间。

[0034] 存在本发明上下文中的催化剂和起始化合物时,甲醛的聚合获得含有至少一个聚甲醛嵌段和至少一个附加低聚嵌段的中间体(本发明上下文中的聚甲醛嵌段共聚物)。得到的中间体(聚甲醛嵌段共聚物)的数均分子量 $M_n < 4500 \text{ g/mol}$ 。

[0035] 本发明上下文中的环状羧酸酯或环状碳酸酯是含有至少一个酯基或碳酸酯基作为环体系的一部分的环状化合物,例如脂族或芳族内酯、交酯、环状碳酸酯和脂族或芳族环状酸酐。

[0036] 在计量加入所需量的甲醛或甲醛同等物和任选的附加共聚单体之后,得到的甲醛嵌段共聚物中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯或各种不同环状羧酸酯或环状碳酸酯的混合物反应。

[0037] 由附加低聚物中存在的官能团的摩尔量来指导环状羧酸酯或环状碳酸酯的物质的量。因此,所需要的最低量为

[0038]
$$n_{\text{酯, 最低量}} = (m_{\text{起始物}} / M.W._{\text{起始物}}) \times F_{\text{起始物}} \quad (\text{方程 } 1)$$

[0039] 其中 $m_{\text{起始物}}$ 是所用的起始化合物的质量, $M.W.$ 是数均分子量, $F_{\text{起始物}}$ 是其平均官能度,即,平均每个起始物分子的官能团数目。

[0040] 在使用环状酸酐的情形中,摩尔量为1-3倍,优选1-2倍,更优选1-1.5倍的 $n_{\text{酯, 最低量}}$ 。与聚甲醛嵌段共聚物中间体链末端的反应打开了环并形成酯键,并同时形成末端羧酸。对于每个链末端,由此结合最多一个环状酸酐。

[0041] 在使用内酯、交酯和环状碳酸酯的情形中,优选的摩尔量为1-50倍,优选2-20倍,更优选5-10倍的 $n_{\text{酯, 最低量}}$ 。与聚甲醛嵌段共聚物中间体链末端的反应打开了环并形成酯键(内酯或交酯)和碳酸酯键(环状碳酸酯)。在这两种情况中,在结合之后存在末端羟基。后者可以与另外的内酯、交酯、环状碳酸酯或与环状酸酐(在其存在的条件下)反应,以致链末端存在的也可以是内酯、交酯和/或环状碳酸酯的均聚或共聚嵌段,其任选地被源自环状酸酐的酸基团封端。

[0042] 可以以纯物质形式或溶解在适于在起始化合物和任选附加共聚单体的存在下甲醛聚合的溶剂中的形式计量加入环状碳酸酯或环状羧酸酯。优选以纯物质形式或溶解在附加低聚物和任选附加共聚单体的存在下与甲醛聚合所用溶剂相同的溶剂中的形式计量添加环状羧酸酯或环状碳酸酯。

[0043] 可以在20-200°C之间,优选在20-120°C之间的温度下计量加入环状羧酸酯或环状碳酸酯。可以用一个或多个脉冲以脉冲方式或在长时间内连续不断地计量加入环状羧酸酯或环状碳酸酯的总量。

[0044] 在大气压或升高的压力(例如在起始化合物和任选附加共聚单体的存在下在甲醛聚合期间所使用的压力)下计量加入环状碳酸酯或环状羧酸酯。

[0045] 在计量添加操作结束之后,在任选存在的压力释放之前或之后,在20-200°C,优选20-150°C,更优选80-120°C的温度下搅拌反应混合物0.1-24小时,优选1-16小时。

[0046] 在聚甲醛嵌段共聚物与环状羧酸酯或环状碳酸酯反应之后,在任选存在的压力释放之前或之后,可以例如通过水、含水碱,例如碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐、碱金属醇盐、碱金属羧酸盐或氨水溶液,含碳酸盐和/或磷酸盐与一种或多种碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐和/或磷酸二氢盐的混合物的含水缓冲溶液,醇类、胺类或上述组分的两种或多种的混合物使存在于反应混合物中的过量未反应的环状羧酸酯或环状碳酸酯以及任选的催化剂失活。

[0047] 当存在羧酸封端的聚甲醛嵌段共聚物时,在分离之前与等摩尔量或过量的环氧化物(基于存在的羧酸基团的数目)进一步反应,以获得羟基封端的低分子量聚甲醛嵌段共聚物。与环氧化物反应之后,优选对任选同时在反应混合物中存在的过量的未反应的环状羧酸酯或环状碳酸酯任选进行待实施的失活。

[0048] 为了分离本发明的官能化的低分子量聚甲醛嵌段共聚物,在释放任选存在的压力之后,可以移除挥发性组分,例如溶剂、未反应单体和/或环状羧酸酯或环状碳酸酯或其水解或氨解产物,例如通过真空蒸馏或薄膜蒸发。也包括另外的纯化步骤,例如萃取、沉淀和/或过滤,例如用于除去催化剂、未反应单体和/或环状羧酸酯或环状碳酸酯或其水解或氨解产物和/或任选反应混合物中存在的盐类。

[0049] 通过本发明方法获得的官能化的低分子量聚甲醛嵌段共聚物具有低水平的副产物并可被加工而没有任何问题。

[0050] 下文中描述本发明方法的实施方案。它们可以如所述的那样彼此组合,除非从上下文看明显相反。

[0051] 得到的中间体(聚甲醛嵌段共聚物)的数均分子量 $< 4500 \text{ g/mol}$,更优选 $\leq 3500 \text{ g/mol}$,更优选 $\leq 3000 \text{ g/mol}$ 。可以通过相对于聚丙二醇标准物的凝胶渗透色谱法或通过OH值来测定分子量。优选地,中间体的分子量 $\geq 92 \text{ g/mol}$ 至 $< 4500 \text{ g/mol}$,特别优选 $\geq 500 \text{ g/mol}$ 至 $< 4500 \text{ g/mol}$,更优选 $\geq 600 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 3500 \text{ g/mol}$,非常特别优选 $\geq 600 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 3000 \text{ g/mol}$ 。

[0052] 通过原料的化学计量将中间体(聚甲醛嵌段共聚物)的平均分子量调节至 $< 4500 \text{ g/mol}$ 的值。因此,选择引入本发明聚甲醛嵌段共聚物中的所有单体*i*的摩尔量 n_i 的总和,即,甲醛或存在于甲醛源中的甲醛同等物的摩尔量 n_{FA} 和附加共聚单体的摩尔量的总和,以及引入本发明聚甲醛嵌段共聚物中的所有端基*j*(环状碳酸酯或环状羧酸酯)的摩尔量 n_j 的总和,以致

$$[0053] \quad M_{\text{Starter}} + \frac{\sum n_i \times M_i + \sum n_j \times M_j}{n_{\text{Starter}}} < 4500 \text{ g/mol} \quad (\text{方程 } 2)$$

[0054] 其中 n_{Starter} 是起始化合物的摩尔量, M_{Starter} 是起始化合物的数均分子量, M_i 是各个单体*i*的分子量, M_j 是各个端基*j*的分子量。

[0055] 在根据本发明方法的另外的实施方案中,催化剂选自碱性催化剂和/或路易斯-酸性催化剂的组。使用的催化剂是催化甲醛聚合的化合物。它们可以是碱性催化剂或路易斯酸性催化剂,所述路易斯酸性催化剂含有例如,第三、第四或第五主族的金属,特别是硼、铝、锡或铋,第三或第四副族或镧系的金属,钒、钼、钨或第八至第十副族的金属作为路易斯酸性中心。优选的是路易斯酸性催化剂。

[0056] 碱性催化剂的实例是叔或芳族碱性胺,例如,三乙胺和其它三烷基胺、吡啶和单取代或多取代的吡啶衍生物、*N*-烷基-或*N*-芳基咪唑、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、4-(二甲基氨基)吡啶(DMAP)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)和7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)。碱性催化剂的其它例子是无机碱性化合物,例如碱金属氢氧化物,特别是氢氧化钾和氢氧化铯。不排除加入用于增加溶解性和/或反应性的其它添加剂,例如冠醚或四烷基铵-、四烷基磷-或四芳基磷盐。

[0057] 路易斯酸性催化剂含有作为路易斯酸性中心的一个或多个配位不饱和金属原子,例如第三、第四或第五主族的金属,特别是硼、铝、锡或铋,第三或第四副族的金属或镧系的金属,钒、钼、钨,第八至第十副族的金属,特别是铁、钴、镍、铈、铈、钼、铜或锌。配位不饱和和路易斯酸性中心的特征是亲核分子可以结合至配位不饱和路易斯酸性中心。配位不饱和和路易斯酸性中心可以已经存在于用作催化剂的化合物中或在反应混合物中形成,例如作为弱结合亲核分子消除的结果。特别优选含有一个或多个锡、铋、钒或钼原子作为路易斯酸性中心的路易斯酸性催化剂,例如二月桂酸二丁基锡(DBTL)、氧化二丁基锡、三(2-乙基己酸)铋、原钒酸锂或钼酸锂。

[0058] 相对存在于起始化合物中的官能团,通常以1:10 000至10:1,优选1:1000至1:1,更优选1:1000至1:10的摩尔比使用催化剂。

[0059] 在本发明方法另外的实施方案中,中间体与环状羧酸酯或环状碳酸酯的反应在催化剂的存在下实施,所述催化剂与在先前甲醛聚合中的催化剂相同。

[0060] 在本发明方法的另一实施方案中,起始物分子的数均分子量 $M_n \geq 62 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 4470 \text{ g/mol}$,优选 $\geq 90 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 3470 \text{ g/mol}$,更优选 $\geq 100 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 3000 \text{ g/mol}$ 。

[0061] 起始化合物一般官能度 ≥ 2 ,例如在 ≥ 2 至 ≤ 6 ,优选 ≥ 2.0 至 ≤ 4 和最优选 ≥ 2.0 至 ≤ 3 的范围。

[0062] 在本发明方法的另一实施方案中,起始物分子选自以下组:聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和/或聚丙烯酸酯多元醇。所述多元醇可以具有,例如 $\geq 62 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 8000 \text{ g/mol}$,优选 $\geq 90 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 5000 \text{ g/mol}$ 和更优选 $\geq 92 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 2000 \text{ g/mol}$ 的数均分子量 M_n 。

[0063] 所述多元醇的平均OH官能度 ≥ 2 ,例如在 ≥ 2 至 ≤ 6 ,优选 ≥ 2.0 至 ≤ 4 和更优选 ≥ 2.0 至 ≤ 3 的范围。

[0064] 可用的聚醚多元醇是,例如,聚四甲撑二醇聚醚,其可通过阳离子开环的方式由四氢呋喃聚合获得。

[0065] 同样合适的聚醚多元醇是氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或表氯醇与二-或多官能起始物分子的加成产物。

[0066] 用于聚醚多元醇的合适起始物分子是,例如,水、乙二醇、二乙二醇、丁基二甘醇、甘油、二乙二醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、乙二胺、甲苯二胺、三乙醇胺、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇和这些多元醇与二羧酸的低分子量含羟基酯。

[0067] 合适的聚酯多元醇包括二-和另外的三-和四醇与二-和另外的三-和四羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚物。还可以使用相应的多元羧酸酐或相应的低级醇的多元羧酸酯代替游离多元羧酸来制备聚酯。

[0068] 合适的二醇的实例是乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚烷二醇如聚乙二醇,以及丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇和异构体、新戊二醇或羟基新戊酸新戊二醇酯。此外,也可以使用多元醇,如三羟甲基丙烷、甘油、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

[0069] 所使用的多元羧酸可以是,例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、琥珀酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基琥珀酸、十二烷二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、二聚脂肪酸、三聚脂肪酸、柠檬酸或偏苯三酸。所用的酸源还可以是相应的酸酐。

[0070] 如果待酯化的多元醇的平均官能度 > 2 ,还可以另外使用一元羧酸,例如苯甲酸和己烷甲酸。

[0071] 在制备具有末端羟基的聚酯多元醇时,作为反应参与者可另外使用的羟基羧酸是,例如羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。合适的内酯包括己内酯,丁内酯和同系物。

[0072] 可用的聚碳酸酯多元醇是具有羟基的聚碳酸酯,例如聚碳酸酯二醇。这些可通过碳酸衍生物,如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气,与多元醇(优选二醇)的反应获得。

[0073] 这样的二醇的实例是乙二醇、丙烷-1,2-和-1,3-二醇、丁烷-1,3-和-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇、新戊二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A和内酯改性的上述类型的二醇。

[0074] 可用的聚醚酯多元醇是含有醚基、酯基和OH基团的那些化合物。具有高达12个碳原子的有机二元羧酸适于制备聚醚酯多元醇,优选具有 ≥ 4 至 ≤ 6 个碳原子的脂族二元羧酸或芳族二元羧酸,其单独或以混合物被使用。实例包括辛二酸、壬二酸、癸烷二甲酸、马来酸、丙二酸、邻苯二甲酸、庚二酸和癸二酸,特别是戊二酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。可以使用这些酸的衍生物,例如,其酸酐以及其与具有 ≥ 1 至 ≤ 4 个碳原子的低分子量单官能醇形成的酯和半酯。

[0075] 用于制备聚醚酯多元醇的另外组分是聚醚多元醇,其通过烷氧基化起始物分子,例如多元醇获得。所述起始物分子是至少双官能的,但是还可以任选地部分含有更高官能的,特别是三官能的起始物分子。

[0076] 用于这些聚醚多元醇的起始物分子是,例如,具有优选 ≥ 18 g/mol至 ≤ 400 g/mol或 ≥ 62 g/mol至 ≤ 200 g/mol的数均分子量 M_n 的二醇,诸如乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烯-1,5-二醇、戊烷-1,5-二醇、新戊二醇、己烷-1,6-二醇、庚烷-1,7-二醇、辛烷-1,8-二醇、癸烷-1,10-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-丁烯-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇、醚二醇,例如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丁二醇、三丁二醇、四丁二醇、二己二醇、三己二醇、四己二醇和烷二醇(如二乙二醇)的低聚物混合物。

[0077] 除了二醇,也可以使用数均官能度 > 2 至 ≤ 8 或 ≥ 3 至 ≤ 4 的多元醇,例如1,1,1-三羟甲基丙烷、三乙醇胺、甘油、山梨糖醇和季戊四醇,以及由三醇或四醇起始并且平均分子量优选 ≥ 62 g/mol至 ≤ 400 g/mol或 ≥ 92 g/mol至 ≤ 200 g/mol的聚环氧乙烷多元醇。

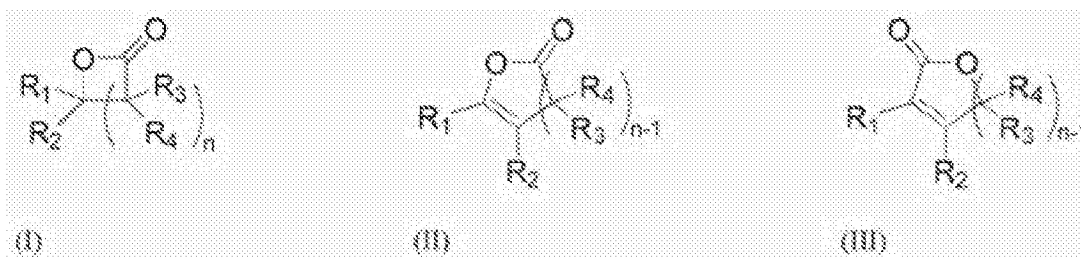
[0078] 聚醚酯多元醇也可以通过反应产物的烷基化制备,其可通过有机二羧酸和二醇的反应获得。所使用的这些酸的衍生物可以是,例如,其酸酐,例如邻苯二甲酸酐。

[0079] 聚丙烯酸酯多元醇可以通过具有羟基的烯属不饱和单体的自由基聚合或通过具有羟基的烯属不饱和单体与任选其它烯属不饱和单体的自由基共聚而得到。其实例是丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈和/或甲基丙烯腈。具有羟基的合适的烯属不饱和单体特别地是丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、可通过将环氧丙烷加成到丙烯酸中获得的丙烯酸羟丙酯的异构体混合物以及可通过将环氧丙烷加成到甲基丙烯酸中获得的甲基丙烯酸羟丙酯的异构体混合物。末端羟基也可以是被保护的形式。合适的自由基引发剂是来自偶氮化合物组的那些,例如偶氮异丁腈(AIBN),或来自过氧化物组的那些,例如二叔丁基过氧化物。

[0080] 在本发明方法的另一实施方案中,环状羧酸酯或环状碳酸酯选自以下组:脂族或芳族内酯、交酯、环状碳酸酯和/或环状酸酐。

[0081] 在本发明上下文中的脂族或芳族内酯是环内含有酯键的环状化合物,优选是式(I)、(II)或(III)的化合物

[0082]



[0083] 其中

[0084] R1、R2、R3和R4分别独立地是氢、任选含有杂原子的直链或支链的C1-C22烷基基团、任选含有杂原子的直链或支链的单-或多不饱和的C1-C22烯基基团或任选含有杂原子的任选单-或多取代的C6-C18芳基基团,或者可以是任选含有杂原子的饱和或不饱和4-至7-元环或多环体系的成员,

[0085] 其中式I的化合物也可以被氯、溴、硝基或烷氧基取代,

[0086] n是大于或等于1的整数,优选1、2、3或4,

[0087] 在重复单元(n>1)中的R3和R4可以各自不同。

[0088] 式(I)、(II)或(III)的优选化合物是

[0089] 4元环内酯,例如β-丙内酯、β-丁内酯、β-异戊内酯、β-己内酯、β-异己内酯、β-甲基-β-戊内酯,

[0090] 5元环内酯,例如γ-丁内酯、γ-戊内酯、5-甲基呋喃-2-(3H)-酮、5-亚甲基二氢呋喃-2-(3H)-酮、5-羟基呋喃-2(5H)-酮、2-苯并呋喃-1(3H)-酮和6-甲基-2-苯并呋喃-1(3H)-酮,

[0091] 6元环内酯,例如δ-戊内酯、1,4-二噁烷-2-酮、二氢香豆素、1H-异色烯-1-酮、8H-吡喃并[3,4-b]吡啶-8-酮、1,4-二氢-3H-异色烯-3-酮、7,8-二氢-5H-吡喃并[4,3-b]吡啶-5-酮、4-甲基-3,4-二氢-1H-吡喃并[3,4-b]吡啶-1-酮、6-羟基-3,4-二氢-1H-异色烯-1-酮、7-羟基-3,4-二氢-2H-色烯-2-酮、3-乙基-1H-异色烯-1-酮、3-(羟甲基)-1H-异色烯-1-酮、9-羟基-1H,3H-苯并[de]异色烯-1-酮、6,7-二甲氧基-1,4-二氢-3H-异色烯-3-酮和3-苯基-3,4-二氢-1H-异色烯-1-酮,

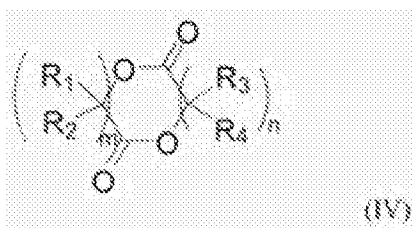
[0092] 7元环内酯,例如,ε-己内酯、对-二噁烷酮和1,5-二氧杂环庚烷-2-酮、5-甲基氧杂环庚烷-2-酮、氧杂环庚烷-2,7-二酮、硫杂环庚烷-2-酮、5-氯代氧杂环庚烷-2-酮、(4S)-4-(丙-2-基)氧杂环庚烷-2-酮、7-丁基氧杂环庚烷-2-酮、5-(4-氨基丁基)氧杂环庚烷-2-酮、5-苯基氧杂环庚烷-2-酮、7-己基氧杂环庚烷-2-酮、(5S,7S)-5-甲基-7-(丙-2-基)氧杂环庚烷-2-酮、4-甲基-7-(丙-2-基)氧杂环庚烷-2-酮,

[0093] 具有更高元数目的环内酯,例如(7E)-氧杂环十七碳-7-烯-2-酮。

[0094] 特别优选的是ε-己内酯和二氢香豆素。

[0095] 本发明上下文中的交酯是环中含有两个或多个酯键的环状化合物,优选式(IV)的化合物

[0096]



[0097] 其中R1、R2、R3 和 R4各自如上所定义，

[0098] m 和n分别独立地是大于或等于1的整数，优选为1、2、3或4，

[0099] 在重复单元 ($m > 1$) 中的R1和R2以及在重复单元 ($n > 1$) 中的R3和R4可以分别不同。

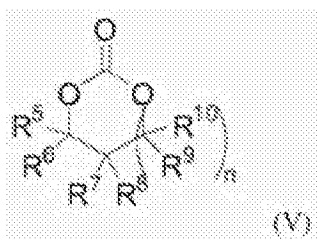
[0100] 式 (IV) 的优选化合物是

[0101] 乙交酯(1,4-二噁烷-2,5-二酮)、L-丙交酯(L-3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮)、D-丙交酯、DL-丙交酯、内消旋丙交酯和3-甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮、3-甲基-6-(丙-2-烯-1-基)-1,4-二噁烷-2,5-二酮、3-己基-6-甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮、3,6-二(丁-3-烯-1-基)-1,4-二噁烷-2,5-二酮(分别包括旋光活性形式)。

[0102] 特别优选的是L-丙交酯。

[0103] 所用的环状碳酸酯优选是式 (V) 的化合物

[0104]



[0105] 其中

[0106] R5、R6、R7、R8、R9 和R10分别独立地是氢、任选含有杂原子的直链或支链的C1-C22烷基基团、任选含有杂原子的直链或支链的单-或多不饱和的C1-C22烯基基团或任选含有杂原子的任选单-或多取代的C6-C18芳基基团，或者可以是任选含有杂原子的饱和或不饱和和4-至7-元环或多环体系的成员，

[0107] n是大于或等于0的整数，优选0、1、2或3，

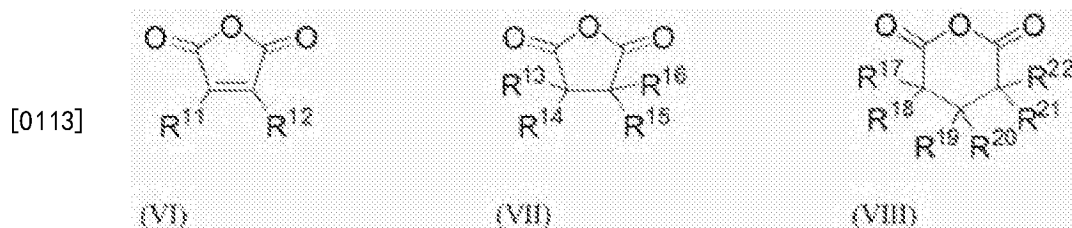
[0108] 在重复单元 ($n > 1$) 中的R9和R10可以分别不同，

[0109] 其中式 (V) 的化合物可以被氯、溴、硝基或烷氧基基团取代。

[0110] 式 (V) 的优选化合物是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、丁烷-2,3-二醇碳酸酯、戊烷-2,3-二醇碳酸酯、2-甲基丙烷-1,2-二醇碳酸酯、2,3-二甲基丁烷-2,3-二醇碳酸酯、三亚甲基碳酸酯、新戊二醇碳酸酯(5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮)、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇碳酸酯、2,2-二甲基丁烷-1,3-二醇碳酸酯、丁烷-1,3-二醇碳酸酯、2-甲基丙烷-1,3-二醇碳酸酯、戊烷-2,4-二醇碳酸酯、2-甲基丁烷-1,3-二醇碳酸酯、TMP单烯丙基醚碳酸酯、季戊四醇二烯丙基醚碳酸酯、5-(2-羟乙基)-1,3-二噁烷-2-酮、5-[2-(苄氧基)乙基]-1,3-二噁烷-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二氧戊环-2-酮、5-乙基-5-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、5,5-二乙基-1,3-二噁烷-2-酮、5-甲基-5-丙基-1,3-二噁烷-2-酮、5-(苯基氨基)-1,3-二噁烷-2-酮、5,5-二丙基-1,3-二噁烷-2-酮。

[0111] 特别优选的是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、三亚甲基碳酸酯和新戊二醇碳酸酯。

[0112] 所用的环状酸酐优选式(VI)、(VII) 或(VIII)的化合物



[0114] 其中

[0115] R11和R12是氢、卤素、任选含有杂原子的直链或支链的C1-C22-烷基取代基,任选含有杂原子的直链或直链的单-或多不饱和的C1-C22-烯基取代基或任选含有杂原子的任选单-或多取代的C6-C18芳基取代基,或者R11和R12可以是任选含有杂原子的饱和或不饱和4-至7-元环或多环体系的成员,R11和R12优选一起形成任选具有附加取代基的苯环,

[0116] R13、R14、R15和R16是氢、任选含有杂原子的直链或支链的C1-C22-烷基取代基,任选含有杂原子的直链或直链的单-或多不饱和的C1-C22-烯基取代基或任选含有杂原子的任选单-或多取代的C6-C18芳基取代基,或者可以是任选含有杂原子的饱和或不饱和4-至7-元环或多环体系的成员,和

[0117] R17、R18、R19、R20、R21和R22是氢、任选含有杂原子的直链或支链的C1-C22-烷基取代基,任选含有杂原子的直链或直链的单-或多不饱和的C1-C22-烯基取代基或任选含有杂原子的任选单-或多取代的C6-C18芳基取代基,或者可以是任选含有杂原子的饱和或不饱和4-至7-元环或多环体系的成员,

[0118] 其中式(VI) 和(VII) 和(VIII)的化合物也可以被氯、溴、硝基或烷氧基取代。

[0119] 式(VI)、(VII) 或(VIII)的优选化合物是琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、环己烷-1,2-二甲酸酐、联苯甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、降冰片烯二甲酸酐及其氯化产物、琥珀酸酐、戊二酸酐、二乙醇酸酐、1,8-萘二甲酸酐、琥珀酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、十四碳烯基琥珀酸酐、十六碳烯基琥珀酸酐、十八碳烯基琥珀酸酐、3-和4-硝基邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、二甲基马来酸酐和烯丙基降冰片烯二甲酸酐、3-甲基呋喃-2,5-二酮、3-甲基二氢呋喃-2,5-二酮、二氢-2H-吡喃-2,6(3H)-二酮、1,4-二噁烷-2,6-二酮、2H-吡喃-2,4,6(3H,5H)-三酮、3-乙基二氢呋喃-2,5-二酮、3-甲氧基二氢呋喃-2,5-二酮、3-(丙-2-烯-1-基)二氢呋喃-2,5-二酮、N-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)甲酰胺、3[(2E)-丁-2-烯-1-基]二氢呋喃-2,5-二酮。特别优选琥珀酸酐、马来酸酐、戊二酸酐和邻苯二甲酸酐。

[0120] 在一个具体实施方案中,环状羧酸酯或环状碳酸酯与以下所述其它共聚单体至少部分相同。

[0121] 在本发明方法的另一实施方案中,甲醛以气态甲醛的形式被引入反应容器中。

[0122] 在本发明的方法中,聚甲醛单元通过一个或多个另外的共聚单体或间隔物直接或间接连接至起始化合物。还可以通过一种或多种另外的共聚单体使多个聚甲醛单元彼此连接。因此,在本发明方法的另一实施方案中,聚合在另外共聚单体的存在下进一步实施。所用的另外共聚单体可以是,例如,环状醚,特别是环氧化物,例如环氧乙烷、环氧丙烷或氧化苯乙烯、氧杂环丁烷、THF、二噁烷,环状缩醛,例如1,3-二氧戊环或1,3-二氧杂环庚烷,环状酯,例如γ-丁内酯、γ-戊内酯、ε-己内酯或环状酸酐,例如马来酸酐、戊二酸酐或邻苯二甲

酸酐。优选的另外的共聚单体是环氧化物、环状缩醛和环状酯；特别优选的另外的共聚单体是环氧乙烷、环氧丙烷、1,3-二氧戊环、1,3-二氧杂环庚烷和 ϵ -己内酯。

[0123] 可以以纯物质形式或以溶液形式计量加入另外的共聚单体。在可选的实施方案中,以与甲醛或甲醛源的混合物的形式计量加入另外的共聚单体。可以在甲醛或甲醛源的计量加入之前、同时或之后实施另外共聚单体的计量加入。

[0124] 本发明还提供可由本发明的方法获得的官能化聚甲醛嵌段共聚物。

[0125] 在一个实施方案中,官能化聚甲醛嵌段共聚物具有 $\leq 12\,000\text{ g/mol}$ 、优选 $\leq 7500\text{ g/mol}$,更优选 $\leq 5000\text{ g/mol}$ 的数均分子量。所述数均分子量可被测定,例如通过相对于聚苯乙烯标准物的GPC测定,或根据端基性质,通过酸值或OH值测定。

[0126] 在另一个的实施方案中,官能化聚甲醛嵌段共聚物具有在 20°C 下 $\leq 100\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、优选 $\leq 50\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$,更优选 $\leq 15\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

[0127] 使用合适的催化剂,例如四氟硼酸镁或高氯酸镁,本发明的羧酸官能化的低分子量的聚甲醛嵌段共聚物可以与二异氰酸酯反应同时消去 CO_2 以形成类似聚氨酯的聚酰胺。此外,本发明的羧酸官能化的聚甲醛嵌段共聚物可以与双-或多噁唑啉反应已形成高分子量的酯酰胺。通过与等摩尔量或过量(基于酸官能度)的环氧化物反应,可以获得末端羟基化的聚甲醛嵌段共聚物。

[0128] 本发明的羟基官能化的低分子量的聚甲醛嵌段共聚物可以直接在反应中与二-或多异氰酸酯反应以获得聚氨酯或异氰酸酯官能化的聚氨酯预聚物。

[0129] 对于聚氨酯、聚酰胺和聚酯酰胺应用,优选使用官能度至少为2的聚甲醛嵌段共聚物。对于制备热塑性聚氨酯,优选使用官能度精确地为2的聚甲醛嵌段共聚物。

[0130] 此外,通过本发明方法可获得的聚甲醛嵌段共聚物可以用于以下应用中,例如洗涤和清洁组合物制剂、钻井液、燃料添加剂、离子和非离子表面活性剂、润滑剂、用于造纸或织物制造的操作助剂或化妆品制剂。本领域技术人员知道,根据各自应用领域,待使用的聚甲醛嵌段共聚物必须满足某些材料性质,例如分子量、粘度、官能度和/或羟基值或酸值。

[0131] 因此,本发明还提供根据本发明官能化的聚甲醛嵌段共聚物用于生产聚酰胺、聚氨酯、洗涤和清洁组合物制剂、钻井液、燃料添加剂、离子和非离子表面活性剂、润滑剂、用于造纸或织物制造的操作助剂或化妆品制剂的用途。

实施例

[0132] 通过以下附图和实施例更详细地说明本发明,但本发明不被限制于此。

[0133] 附图显示了:

[0134] 图1 用于实施本发明方法的反应器布置。

[0135] 所使用的H-官能的低聚化合物:

[0136] PET-1:双官能的聚(氧化丙烯)多元醇,标称分子量 $M.W. = 600\text{ g/mol}$,平均化学式为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13.23}\text{H}$ 。测量得到OH值为 187.15 mgKOH/g ,数均分子量 $M_n = 658\text{ g/mol}$ 和多分散指数 $\text{PDI} = 1.087$ (通过相对于聚丙二醇标准物的GPC在氯仿中测定)。

[0137] 所使用的异氰酸酯:

[0138] 异氰酸酯1,平均官能度为2.6,NCO值为31.1-31.1%,含有42.4% 4,4'-MDI,12.6% 2,4'-MDI,2.2% 2,2'-MDI(购自Bayer的Desmodur VP PU 0325)。

[0139] 使用的甲醛源是购自Aldrich的三噁烷(CAS [110-88-3])) (目录编号T81108)。

[0140] 方法说明:

[0141] 通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定摩尔质量分布。

[0142] 凝胶渗透色谱(GPC):在Agilent 1200系列仪器(G1310A Iso Pump、G1329A ALS、G1316A TCC、G1362A RID、G1365D MWD)(Agilent)上实施测量,通过RID检测;洗脱液:氯仿(GPC级),流速1.0ml / min;柱组合:PSS SDV前置柱8×50 mm (5 μm),2× PSS SDV线型S 8×300 mL (5 μm)。使用来自PSS聚合物标准服务(PSS Polymer Standards Service)的已知摩尔质量的聚丙二醇样品进行校准。所使用的测量记录和分析软件是软件包“PSS WinGPC Unity”。根据DIN 55672-1记录GPC色谱图,其中使用氯仿作为洗脱液而不是THF。

[0143] ¹H NMR 光谱:在Bruker AV400 仪器(400 MHz)(Bruker)上实施测量;相对于溶剂信号(CDCl₃, δ = 7.26 ppm)校准化学位移;s =单峰,m =多重峰,bs =加宽单峰,kb=复杂区域。报告相对于彼此的积分。

[0144] ¹³C NMR光谱:在Bruker AV400 仪器(100 MHz)(Bruker)上实施测量;相对于溶剂信号(CDCl₃, δ = 77.16 ppm)校准化学位移;APT(连接质子测试):CH₂,C_{quart}:正信号(+);CH, CH₃:负信号(-);HMBC:杂多键相关性;HSQC:异核单量子相关性。

[0145] 红外(IR)光谱:在Bruker Alpha-P FT-IR光谱仪(Bruker)上实施测量;用纯物质实施测量;信号强度:vs =非常强,s =强,m =中等,w =弱,vw =非常弱;b =加宽谱带。

[0146] 电喷雾质谱(ESI-MS):在Thermo Fisher Scientific的LTQ Orbitrap XL仪器上实施测量;用MeOH稀释样品。

[0147] 基于DIN 53240-2测定OH值(羟基值),其中使用N-甲基吡咯烷酮而不是THF /二氯甲烷作为溶剂。使用0.5摩尔乙醇的KOH溶液用于滴定(通过电位测定法识别终点)。所用的试验物质是具有鉴定过的OH值的蓖麻油。报告的单位“mg_{KOH}/g”是指mg [KOH] /g [产物]。根据以下方程式,OH值与当量摩尔质量相关:

[0148] OH值 [mg_{KOH}/g] = 56100 [mg_{KOH}/mol] / 当量摩尔质量 [g/mol]。

[0149] 当量摩尔质量是指含活性氢原子的物质的数均总摩尔质量除以活性氢原子的数目(官能度)。

[0150] 根据(DIN EN ISO 2114)测定酸值,其中用0.5摩尔甲醇的氢氧化钾溶液而非乙醇的氢氧化钾溶液进行滴定。通过电位滴定法识别终点。报告的单位“mg_{KOH}/g”是指mg [KOH] /g [多元酸]。

[0151] 在Anton Paar的Physica MCR 501流变仪上测定粘度。选择具有50 μm间隔的锥板结构(DCP25 测量系统)。将0.1g物质施加到流变仪板上,并在25℃下以0.01至1000 1/s进行剪切,在10分钟内每10秒测量粘度。报告在所有测量点基础上平均的粘度,或者在非恒定粘度行为的情况下,测定的最大和最小值。

[0152] 在Mettler Toledo的DSC 1 STAR[®]仪器上通过DSC(差示扫描量热法)测定玻璃化转变温度(T_g)。以10K/分的加热速率从-80℃至+250℃进行两次加热循环来分析样品。在第二次加热速率中测定玻璃化转变温度。

[0153] 对于该反应,使用由两个200 mL不锈钢高压釜组成的试验装置,所述高压釜通过可加热的1/8英寸气体毛细管(“桥接器”)连接,所述毛细管可以用阀门关闭。两个反应器都装有中空轴搅拌器和压力计并且是彼此独立地可加热的。通过连接至质量流量调节器(MFC

1,容量: 100 mL/min)的浸没管向反应器1 (“解聚反应器” R1)中供应气体。气流通过桥接器由反应器1进入反应器2。在反应器2 (“聚合反应器” R2)中有气体出口,通过第二质量流量调节器(MFC 2, 容量: 100 mL/min)控制排出气体流。通过MFC 1,载气流(氩气或二氧化碳)以 $\dot{V}_{\text{gas}}$ 的体积流速通过反应器1,并在其中实施将低聚甲醛解聚为气态甲醛。然后使富集了甲醛气体的载气流通过加热的桥接器进入反应器2,在其中实施聚合。用安装在反应器2上的压力转换器调节作为从属设备的MFC 2以保证在整个系统中的恒定压力。

[0154] 在实施例中所用的压力反应器高度(内部)为6.84 cm,内径为5.98 cm。所述反应器配有电加热夹套(最大加热功率240瓦特)。此外,所述反应器装有一个导入管,并且每个装有直径1.6 mm的热传感器,所述热传感器伸入反应器中在基座以上高达3 mm。

[0155] 在实施例中所用的中空轴搅拌器是其中气体通过搅拌器中的中空轴被引入到反应混合物中的中空轴搅拌器。安装在中空轴上的搅拌器主体具有四个臂,直径为25 mm,高度为7 mm。在所述臂的各个末端装有直径为3 mm的气体出口。搅拌器的旋转引起压力降低,以致存在于反应混合物上方的气体(CO₂和可能有甲醛)被吸取和通过搅拌器的中空轴导入反应混合物中。

[0156] 实施例1:制备羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物

[0157] 首先向反应器1中装入在30 ml十一烷中的30.18 g (0.335 mol) 1,3,5-三噁烷和0.62 g (1.92 mmol) 4-十二烷基苯磺酸的悬浮液。反应器2含有在20.11 g (33.5 mmol) PET-1中的430 mg (0.68 mmol) 二月桂酸二丁基锡(DBTL)和1.09 g (3.34 mmol) 碳酸铯的溶液。经由连接至MFC1的旁路管线,打开桥接器的同时用CO₂将整个系统加压至20巴。然后关闭桥接器,通过气体出口阀将反应器1中的压力降低至5巴。将反应器1中的反应混合物在搅拌下加热至65℃,同时关闭桥接器并保持该温度1.5小时。随后,将反应器1中的温度增加至110℃。在搅拌的同时在60℃下加热反应器2中的反应混合物。将桥接器温度调节至170℃。在达到反应温度后,将反应器2中的压力调节至17至19巴之间的值。通过旁路用CO₂将反应器1中的压力调节至20巴。关闭旁路管线,并用质量流量调节器获得恒定的CO₂流速 $\dot{V}_{\text{CO}_2} = 160 \text{ mL/min}$ 。之后直接打开桥接器,在MFC 2的辅助下将系统中的总压调节至20巴。3.2小时后,关闭桥接器,将系统冷却至室温并分别释放反应器1和反应器2中的压力。随后,在搅拌的同时,在40℃的内部温度下,以5 mL/min的流速将在20 mL CH₂Cl₂中的7.53 g (65.9 mmol) 戊二酸酐的溶液用HPLC泵引入反应器2中。添加结束之后,在100℃下搅拌反应器2中的反应混合物另外16小时。在移出产物之前称重反应器2,显示反应的重量增加了3.39 g(减去进料的戊二酸酐的质量的质量差),这相当于转化了3.39 g(113 mmol) 气体甲醛。从反应器2中移出30.92 g粘稠的无色油状物。作为3.39 g (113 mmol) 甲醛转化的结果,用作低聚物的PET-1每分子平均扩展了3.4个甲醛单元,或每个链端扩展了1.7个甲醛单元。

[0158] 粘度:1600 mPa · s

[0159] 酸值:126.7 mgKOH/g。

[0160] 通过相对于聚丙二醇标准物的凝胶渗透色谱法(GPC),观察到双峰分子量分布。整个样品的数均分子量 $M_n = 819 \text{ g/mol}$,多分散指数 $PDI = 1.52$ 。对于低分子量组分(< 1025 g/mol), $M_n = 549 \text{ g/mol}$ 和多分散指数 $PDI = 1.11$;对于较高分子量组分(> 1025 g/mol), M_n

= 1727 g/mol和分散指数PDI = 1.12。

[0161]

¹H-NMR- 光谱 (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.47-0.62 (m, 0.045 H), 0.92 (bs, 0.14 H), 1.49-1.65 (m, 0.47 H, OC(O)CH₂CH₂CH₂C(O)O), 1.96-2.18 (m, 1 H, OC(O)CH₂CH₂CH₂C(O)O), 3.06-3.87 (m, 6.58 H, PET-1-CH₂), 4.41-4.59 (m, 0.28 H, OCH₂O), 4.79 (s, 0.26 H, OCH₂O), 4.95-5.08 (m, 0.32 H, OCH₂O), 5.39 (s, 0.03 H) ppm.

[0162]

¹³C-APT-NMR- 光谱 (400 MHz, CDCl₃): δ = 18.8 (+, OC(O)CH₂CH₂), 18.9 (+, OC(O)CH₂CH₂), 19.0 (+, OC(O)CH₂CH₂), 19.6 (+, OC(O)CH₂CH₂), 19.2 (+, OC(O)CH₂CH₂), 21.8 (+), 28.4 (+), 28.7 (+), 17.3 (-), 31.0 (+), 32.0 (+, OC(O)CH₂CH₂), 32.0 (+, OC(O)CH₂CH₂), 32.1 (+, OC(O)CH₂CH₂), 32.2 (+, OC(O)CH₂CH₂), 32.3 (+, OC(O)CH₂CH₂), 60.3 (+, PET-1-CH₂), 62.6 (+, PET-1-CH₂), 66.6 (+, PET-1-CH₂), 66.8 (+, PET-1-CH₂), 68.1 (+, PET-1-CH₂), 68.6 (+, PET-1-CH₂), 69.2 (+, PET-1-CH₂), 69.5 (+, PET-1-CH₂), 71.6 (+, PET-1-CH₂), 84.3 (+, O-CH₂-O), 84.7 (+, O-CH₂-O), 85.7 (+, O-CH₂-O), 87.8 (+, O-CH₂-O), 88.3 (+, O-CH₂-O), 88.3 (+, O-CH₂-O), 89.0 (+, O-CH₂-O), 89.9 (+, O-CH₂-O), 91.4 (+, O-CH₂-O), 91.5 (+, O-CH₂-O), 92.6 (+, O-CH₂-O), 93.1 (+, O-CH₂-O), 171.5 (+, C(O)OCH₃), 171.6 (+, C(O)OCH₃), 172.0 (+, C(O)OCH₃), 174.8 (+, C(O)OH), 175.1 (+, C(O)OH) ppm.

[0163] ¹H NMR光谱中4.4至5.1 ppm范围中的多重信号的产生,以及¹³C APT NMR光谱中83.3至93.1 ppm范围中具有正极性的多重信号显示具有不同链长度的(CH₂O)_n嵌段中存在化学非等同的甲醛基团。

[0164] 比较甲醛基团CH₂O (I_{CH2O} = 0.86 H)的¹H NMR信号的信号强度和PET-1 CH₂基团(I_{PET-1} = 6.58 H)的¹H NMR信号的信号强度,获得摩尔比CH₂O:(CH₂)₂O = I_{CH2O}:I_{PET-1}/2 = 0.26。对于每分子13.23 个(CH₂)₂O-单元的平均链长度,由此获得每分子3.44个甲醛单元,或每个链末端1.72个甲醛单元的平均值。

[0165] 比较戊二酸酯单元OC(O)(CH₂)₃C(O)O (I_{GSE} = 1.47 H)的¹H NMR信号的信号强度和PET-1 CH₂基团(I_{PET-1} = 6.58 H)的¹H NMR信号的信号强度,获得摩尔比OC(O)(CH₂)₃C(O)O:(CH₂)₂O = I_{GSE}/3:I_{PET-1}/2 = 0.15。对于每分子13.23 个(CH₂)₂O-单元的平均链长度,由此获得每分子1.98个戊二酸酯单元的平均值。聚甲醛嵌段共聚物中间体与戊二酸酐的反应因此进行,并具有99%的转化率。

[0166] HMBC NMR光谱显示在69.5 ppm 处PET-1 ¹³C信号与在4.95-5.08 ppm处的¹H信号有长程耦合,根据HSQC NMR光谱,其显示出在约85和89 ppm处直接耦合至¹³C信号。¹³C APT NMR中的两个信号都具有正极性,并且都可归属于甲醛基团。此外,在HMBC NMR光谱中显示在约68 ppm处的PET-1 ¹³C信号与在4.41-4.59 ppm范围内的¹H信号的长程耦合,根据HSQC NMR光谱,其显示出直接耦合至在84-93 ppm范围内的¹³C信号。在¹³C APT NMR中的所有这些¹³C信号都具有正极性并且都可归属于甲醛基团。在约89 ppm处的甲醛基团的¹³C信号显示出对在约3.4 ppm处的¹H NMR信号的长程耦合,其可归属于PET-1的末端亚甲基基团。这显示出PET-1的聚氧化乙烯嵌段被共价结合至聚甲醛嵌段。

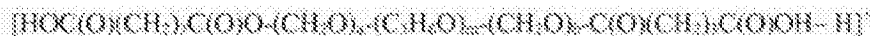
[0167] HMBC NMR光谱显示,在172 ppm处的CO ¹³C信号(其可归属于戊二酸酯单元)对在4.95-5.08 ppm范围内的¹H信号有长程耦合,根据HSQC NMR光谱,其显示出直接耦合至在约85和89 ppm处的¹³C信号。在¹³C APT NMR中的两个信号都具有正极性并可归属于甲醛基团。

这显示出戊二酸酯单元被共价结合至聚甲醛嵌段。

[0168] 一方面PET-1端基和另一方面戊二酸酯单元对化学非等同甲醛单元的这些长程偶合清楚证明：具有不同链长度n的聚甲醛嵌段 $(CH_2O)_n$ 是存在的，所述聚甲醛嵌段共价结合至PET-1和戊二酸酯单元（其源自与戊二酸酐的反应）二者。根据本发明的聚甲醛嵌段共聚物的结构由此被证明无疑。

[0169] ESI-MS (FTMS+p)：

[0170] 在ESI质谱中，以下信号系列被识别，其可归属于以下一般化学式：



[0171] 系列 1 ($a + b = 8$): m/z (%) [m] = 839 (1) [8], 883 (5) [9], 927 (14) [10], 971 (28) [11], 1015 (42) [12], 1059 (48) [13], 1103 (46) [14], 1147 (37) [15], 1191 (27) [16], 1235 (19) [17], 1279 (16) [18], 1323 (15) [19], 1367 (17) [20].

系列 2 ($a + b = 7$): m/z (%) [m] = 809 (1) [8], 853 (5) [9], 897 (16) [10], 941 (35) [11], 985 (60) [12], 1029 (75) [13], 1073 (76) [14], 1117 (64) [15], 1161 (47) [16], 1205 (32) [17], 1249 (22) [18], 1293 (18) [19], 1337 (18) [20].

[0172] 系列 3 ($a + b = 6$): m/z (%) [m] = 823 (5) [9], 867 (14) [10], 911 (38) [11], 955 (69) [12], 999 (93) [13], 1043 (100) [14], 1087 (87) [15], 1131 (64) [16], 1175 (42) [17], 1219 (27) [18], 1263 (18) [19], 1307 (13) [20].

系列 4 ($a + b = 5$): m/z (%) [m] = 793 (1) [9], 837 (5) [10], 881 (12) [11], 925 (26) [12], 969 (40) [13], 1013 (48) [14], 1057 (44) [15], 1101 (33) [16], 1145 (22) [17], 1189 (18) [18], 1233 (7) [19], 1277 (2) [20].

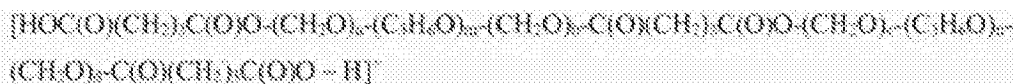
[0173] 系列 5 ($a + b = 4$): m/z (%) [m] = 939 (1) [13], 983 (5) [14], 1027 (10) [15], 1071 (17) [16], 1115 (23) [17], 1159 (26) [18], 1203 (7) [25], 1247 (21) [20].

系列 6 ($a + b = 3$): m/z (%) [m] = 909 (2) [13], 953 (5) [14], 997 (14) [15], 1041 (26) [16], 1085 (38) [17], 1129 (45) [18], 1173 (21) [25], 1217 (37) [20].

[0174] 系列 7 ($a + b = 2$): m/z (%) [m] = 879 (1) [13], 923 (6) [14], 967 (15) [15], 1011 (33) [16], 1055 (51) [17], 1099 (61) [18], 1143 (62) [25], 1187 (52) [20].

系列 8 ($a + b = 1$): m/z (%) [m] = 849 (1) [13], 893 (3) [14], 937 (8) [15], 981 (19) [16], 1025 (33) [17], 1069 (44) [18], 1113 (46) [25], 1157 (40) [20].

[0175] 此外，ESI质谱显示本发明嵌段共聚物的信号，其含有聚氧化乙烯单元、聚甲醛单元和三个戊二酸酯单元，并且其可被指认给以下一般化学式：



[0177] 系列9 ($a + b + c + d = 3$): m/z (%) [$m+n$] = 909 (1) [10], 953 (5) [11], 997 (14) [12], 1041 (27) [13], 1085 (38) [14], 1129 (45) [15], 1173 (44) [16], 1217 (37) [17], 1261 (29) [18], 1305 (21) [19], 1349 (19) [20], 1393 (20) [21], 1437 (26) [22], 1481 (32) [23], 1525 (39) [24], 1569 (45) [25], 1613 (49) [26], 1657 (49) [27], 1701 (45) [28], 1745 (39) [29], 1789 (32) [30], 1833 (25) [31], 1877 (17) [32], 1921 (12) [33], 1965 (8) [34], 2009 (5) [35], 2053 (5) [36], 2097 (2) [37].

[0178] 系列10 ($a + b + c + d = 2$): m/z (%) [$m+n$] = 879 (1) [10], 923 (6) [11], 967 (15) [12], 1011 (33) [13], 1055 (51) [14], 1099 (61) [15], 1143 (62) [16], 1187 (52) [17], 1231 (41) [18], 1275 (28) [19], 1319 (22) [20], 1363 (20) [21], 1407 (22) [22], 1451 (26) [23], 1495 (31) [24], 1539 (35) [25], 1583 (38) [26], 1627 (38) [27], 1671 (35) [28], 1715 (30) [29], 1759 (25) [30], 1803 (18) [31], 1847 (13) [32], 1891 (9) [33], 1935 (6) [34], 1979 (4) [35], 2023 (2) [36], 2067 (1) [37].

[0179] 系列11 ($a + b + c + d = 1$): m/z (%) [$m+n$] = 849 (1) [10], 893 (3) [11], 937 (9) [12], 981 (19) [13], 1025 (38) [14], 1069 (44) [15], 1113 (46) [16], 1157 (40) [17], 1201 (17) [18], 1245 (22) [19], 1289 (16) [20], 1333 (12) [21], 1377 (10) [22], 1421 (10) [23], 1465 (12) [24], 1509 (14) [25],

[0179] 1553 (15) [26], 1597 (14) [27], 1641 (14) [28], 1685 (12) [29], 1729 (10) [30], 1773 (8) [31], 1817

[0180] (6) [32], 1861 (4) [33], 1905 (3) [34], 1979 (4) [35].

[0181] ESI质谱显示,存在分子量 $< 4500 \text{ g/mol}$ 的聚合物,其含有聚氧化乙烯单元 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m$ 、至少一个聚甲醛嵌段 $(\text{CH}_2\text{O})_a$ ($a \geq 1$)和至少两个戊二酸酯单元,并因此对应本发明的官能化的低分子量的聚甲醛嵌段共聚物。

[0182] IR 光谱: $\nu = 2870$ (vb), 1732 (b, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1452 (w), 1411 (vw), 1349 (w), 1295 (vw),

[0183] 1246 (w), 1093 (m), 994 (vw), 928 (m), 846 (w), 523 (w) cm^{-1} 。

[0184] IR光谱既与低聚甲醛的IR光谱不同,也与PET-1的IR光谱不同。1732 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动可归属于戊二酸酯单元,并且其与戊二酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动不同。此谱带的产生证明,末端OH基团与戊二酸酐的反应是成功的。

[0185] 本发明实施例1因此显示了聚甲醛嵌段共聚物的制备和随后所得聚合物的OH官能端基向羧酸酯基团的转化。

[0186] 实施例2:制备羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物

[0187] 首先向反应器1中装入在30 ml十一烷中的29.83 g (0.331 mol) 1,3,5-三噁烷和0.52 g (1.6 mmol) 4-十二烷基苯磺酸的悬浮液。反应器2含有20.5 g (34.2 mmol) PET-1、460 mg (0.73 mmol) 二月桂酸二丁基锡(DBTL)和22.6 g (69.5 mmol) 碳酸铯的混合物。经由连接至MFC1的旁路管线,打开桥接器的同时用 CO_2 将整个系统加压至20巴。然后关闭桥接器,通过气体出口阀将反应器1中的压力降低至5巴。将反应器1中的反应混合物在搅拌下加热至65 $^\circ\text{C}$,同时关闭桥接器并保持该温度1.5小时。在搅拌的同时在60 $^\circ\text{C}$ 下加热反应器2中的反应混合物。将桥接器温度调节至170 $^\circ\text{C}$ 。一旦反应器1中的反应混合物已经被加热至65 $^\circ\text{C}$ 1.5小时,通过旁路管线用 CO_2 将压力调节至20巴。将反应器2中的压力调节至17至

19巴之间的值。关闭旁路管线,并用质量流量调节器获得恒定的CO₂流速 $\dot{V}_{CO_2} = 160 \text{ ml/min}$ 。在余下的试验中在MFC 2的辅助下将系统中的总压保持恒定在20巴。然后将反应器1中的温度增加至110℃同时在恒定的CO₂流下打开桥接器。6小时后,关闭桥接器,将反应器2冷却至40℃。随后,在搅拌的同时,在40℃的内部温度下,以5 mL/min的流速将在20 mL 1,4-二噁烷中的7.53 g (65.9 mmol) 戊二酸酐的溶液用HPLC泵引入反应器2中。添加结束之后,在100℃下搅拌反应器2中的反应混合物另外16小时。随后,将系统冷却至室温并分别释放反应器1和2中的压力。从反应器2中移出粘稠的无色油状物。

[0188] 粘度:在10至162 s⁻¹的剪切速率范围内该产物显示出剪切增稠行为,在162至1000 s⁻¹的剪切速率范围内该产物显示出剪切变稀行为。

[0189] 在10 s⁻¹的剪切速率下的粘度:3056 mPa · s

[0190] 在162 s⁻¹的剪切速率下的粘度:3173 mPa · s

[0191] 在1000 s⁻¹的剪切速率下的粘度:2986 mPa · s

[0192] ¹H-NMR- 光谱 (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.75–0.88 (m, 0.359 H), 1.12–1.27 (m, 1.082 H), 1.78–1.96 (m, 2.988 H, -C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OH), 2.20–2.43 (m, 6.099 H, -C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OH), 3.36–3.44 (m, 0.311 H, PET-1-CH₂), 3.44–3.69 (m, 45.87 H, PET-1-CH₂), 3.69–3.80 (m, 2.148 H, PET-1-CH₂), 4.10–4.20 (m, 0.656 H), 4.70–4.80 (m, 1.595 H, OCH₂O), 4.80–4.90 (m, 1.602 H, OCH₂O), 5.09 (s, 0.433 H, OCH₂O), 5.19–5.26 (m, 1.112 H, OCH₂O), 5.26–5.31 (m, 0.999 H, OCH₂O), 9.17 (bs, 1.859 H) ppm。

[0194] ¹H NMR光谱中4.7至5.3 ppm范围内多重信号的产生显示化学非等同的甲醛基团存在于具有不同链长度的(CH₂)_n嵌段中。

[0195] 比较甲醛基团CH₂O (I_{CH₂O} = 5.74 H)的¹H NMR信号的信号强度与PET-1 CH₂基团(I_{PET-1} = 48.33 H)的¹H NMR信号的信号强度,获得摩尔比CH₂O: (CH₂)₂O = I_{CH₂O}: I_{PET-1}/2 = 0.24。对于每分子13.23个(CH₂)₂O-单元的平均链长度,由此获得每分子3.16个甲醛单元的平均值。

[0196] 比较戊二酸酯单元OC(O)(CH₂)₃C(O)O (I_{GSE} = 9.09 H)的¹H NMR信号的信号强度和PET-1 CH₂基团(I_{PET-1} = 48.33 H)的¹H NMR信号的信号强度,获得摩尔比OC(O)(CH₂)₃C(O)O: (CH₂)₂O = I_{GSE}/3: I_{PET-1}/2 = 0.13。对于每分子13.23个(CH₂)₂O-单元的平均链长度,由此获得每分子1.72个戊二酸酯单元的平均值。聚甲醛嵌段共聚物中间体与戊二酸酐的反应因此进行,并具有86%的转化率。

[0197] IR- 光谱: ν = 2867 (m), 1732 (m, ν[C=O]), 1558 (vw), 1452 (w), 1412 (w), 1350 (w), 1291 (w), 1247 (w), 1097 (vs), 1040 (m), 995 (m), 946 (m), 871 (m), 848 (m), 614 (vw), 523 (w) cm⁻¹。

[0198] IR光谱既与低聚甲醛的IR光谱不同,也与PET-1的IR光谱不同。1732 cm⁻¹处的C=O伸缩振动可归属于戊二酸酯单元,并且其与戊二酸酐的C=O伸缩振动不同。此谱带的产生证明,末端OH基团与戊二酸酐的反应是成功的。

[0199] 本发明实施例2因此显示了聚甲醛嵌段共聚物的制备和随后所得聚合物的OH官能端基向羧酸酯基团的转化。

[0200] 实施例3:在实施例2中获得的羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与异

氰酸酯1的反应

[0201] 首先在烧杯中装入5.02 g 在实施例2中获得的羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物、0.25 mL水和10.3 mg (0.016 mmol) 二月桂酸二丁基锡(DBTL),并将该混合物加热至60℃。随后,在搅拌的同时加入0.62 g异氰酸酯1,并剧烈搅拌该混合物。3s后,观察到明显的泡沫形成,20 s后泡沫减少。获得黄色凝胶。

[0202] 与起始物质不同,得到的产物不溶于二氯甲烷和THF。这显示与异氰酸酯1的反应生成了不可溶的较高分子量聚合物。

[0203] 粘度:该产物显示剪切变稀行为。

[0204] 0.01 s⁻¹剪切速率下的粘度:10500 mPa · s

[0205] 927 s⁻¹剪切速率下的粘度:8684 mPa · s。

[0206] 与实施例2中获得并在此处使用的羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物(粘度在2986至3173 mPa · s之间)相比,该粘度在整个剪切速率测量范围内明显增加。这显示与异氰酸酯1生成较高分子量聚合物的反应是成功的。

[0207] 实施例3因此证明了羧酸端基化的聚甲醛嵌段共聚物与二异氰酸酯以生成较高分子量聚合物的反应。

实施例4:在实施例2中获得的羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与苯基缩水甘油醚的反应

[0209] 将5.04 g实施例2中获得的羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与26.7 mg (0.102 mmol) 三苯基膦和1.41 g (9.39 mmol) 苯基缩水甘油醚 (PGE)一起称重入玻璃烧瓶中,并在80℃和回流下搅拌该混合物18小时,在此过程中混合物的颜色由黄色变为深红色。如获得时那样进一步使用该产物。

[0210] 粘度:该产物显示剪切变稀行为。

[0211] 0.01 s⁻¹剪切速率下的粘度:3890 mPa · s

[0212] 589 s⁻¹剪切速率下的粘度:3658 mPa · s

[0213] 1000 s⁻¹剪切速率下的粘度:3574 mPa · s

$T_g = -42.59^\circ\text{C}$

[0214] ¹H-NMR 光谱 (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.88 (m, 0.135 H), 1.15-1.30 (m, 0.465 H), 1.81-2.01 (m, 1.971 H, -C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)-), 2.17-2.49 (m, 3.892 H, -C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)-), 3.38-3.45 (m, 0.181 H), 3.45-3.72 (m, 29.28 H, PET-1-CH₂), 3.72-3.88 (m, 1.301 H, PET-CH₂), 3.91-4.02 (m, 1.622 H), 4.02-4.36 (m, 5.773 H, PGE-CH/PGE/CH₂), 4.36-4.50 (0.257 H), 4.74-4.82 (m, 0.256 H, OCH₂O), 4.82-4.89 (m, 0.243 H, OCH₂O), 5.12 (s, 0.187 H, OCH₂O), 5.15-5.39 (m, 0.956 H, OCH₂O), 6.80-6.97 (m, 3.000 H, PGE-CH_{ar}), 7.17-7.39 (m, 2.160 H, PGE-CH_{ar}/CHCl₃), 7.39-7.48 (m, 0.105 H, PPh₃), 7.48-7.55 (m, 0.0458 H, PPh₃), 7.57-7.67 (m, 0.0896 H, PPh₃) ppm。

[0215] ¹H NMR光谱显示在4.02-4.38 ppm范围和芳族范围(6.80-7.39 ppm)内有新信号,这表明结合了2-羟基-3-苯氧基丙氧基基团PhO-CH₂-CH(OH)-CH₂-O- (指认为PGE-CH₂或PGE-CH和PGE-CH_{ar})形式的苯基缩水甘油醚。PGE-CH_{ar} (6.80-6.97 ppm, 3 H)和-C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)- (1.81-2.01 ppm, 1.971 H)的积分比显示,末端羧酸基团与苯基缩水

甘油醚的反应定量进行。

[0217] 实施例5: 实施例4中获得的羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与异氰酸酯1的反应

[0218] 首先在烧杯中装入4.13 g 在实施例4中获得的羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物、0.25 mL水和8.0 mg (0.013 mmol) DBTL, 并将该混合物加热至60℃。随后, 在搅拌的同时加入0.62 g异氰酸酯1, 并剧烈搅拌该混合物。4 s后, 观察到明显的泡沫形成, 20 s后泡沫减少。获得棕色凝胶。

[0219] 与起始物质不同, 得到的产物不溶于二氯甲烷和THF。这显示与异氰酸酯1的反应生成了不可溶的较高分子量聚合物。

[0220] 粘度: 该产物显示剪切变稀行为。

[0221] 3.35 s^{-1} 剪切速率下的粘度: 1447000 mPa · s

[0222] 1000 s^{-1} 剪切速率下的粘度: 31950 mPa · s。

[0223] 与实施例4中获得并在此处使用的羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物(粘度在3574至3890 mPa · s之间)相比, 该粘度在整个剪切速率测量范围内明显增加。这显示与异氰酸酯1生成较高分子量聚合物的反应是成功的。

[0224] $T_g = -29.41^\circ\text{C}$ 。

[0225] 与实施例4中获得并在此处使用的羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物($T_g = -42.59^\circ\text{C}$)相比, 与异氰酸酯1反应后的玻璃化转变温度明显增加。这显示羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与异氰酸酯的反应是成功的。

[0226] 实施例4中获得的羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与异氰酸酯1反应以后, 粘度和玻璃化转变温度明显增加。这显示与异氰酸酯1生成较高分子量聚氨酯聚合物的反应已经发生。

[0227] 实施例4和5因此证明了羧酸端基化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物与环氧化物生成羟基官能化的聚氧化乙烯-聚甲醛嵌段共聚物的反应, 以及随后其与二异氰酸酯生成聚氨酯共聚物的反应。

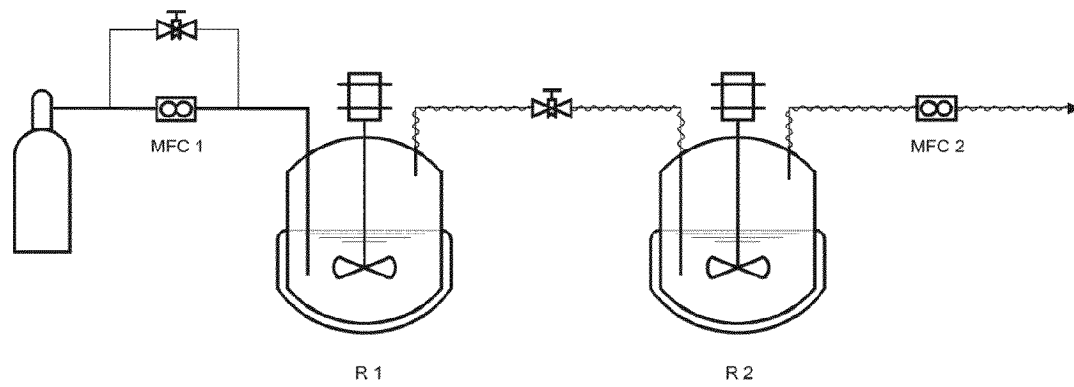


图 1