



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048441 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200580036784. 2

代理人 程伟

(22) 申请日 2005. 10. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 65/26 (2006. 01)

60/622, 298 2004. 10. 26 US

审查员 刘宇雄

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/038220 2005. 10. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/047436 EN 2006. 05. 04

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 R·M·韦迈尔 J·W·韦斯顿

M·E·沃尔特斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

权利要求书 4 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

烷氧基化含有活性氢的化合物的改进方法和
由此制得的烷氧基化化合物

(57) 摘要

一种由聚醚、官能化催化剂和金属氰化物催化
剂组成的聚醚组合物,其是通过以下方式形成
的:通过由前体引发剂化合物与官能化化合物和
官能化催化剂反应形成官能化引发剂化合物以形
成官能化引发剂化合物,形成含有至少一部份官
能化催化剂的官能化引发剂化合物、烯化氧和金
属氰化物催化剂配合物的混合物,然后使该混合
物经受足够活化催化剂配合物和烷氧基化该官能
化引发剂化合物的条件从而形成聚醚。官能化引
发剂化合物可能是植物油、动物脂肪、改性植物
油或改性动物脂肪。官能化催化剂可能是锡、钛、
铈、镍、酸或酶催化剂。

1. 一种制备聚醚的方法,包括:

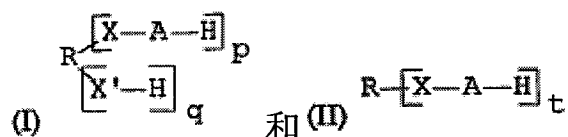
(i) 形成引发剂化合物,通过前体引发剂化合物与官能化化合物和官能化催化剂的反应形成该官能化引发剂化合物,其中该前体引发剂化合物为植物油、动物脂肪、脂肪酸、或脂肪酸烷基酯,并且其中该官能化引发剂化合物为羟甲基化植物油、动物脂肪、脂肪酸、或脂肪酸烷基酯;

(ii) 形成含至少一部分来自步骤 (i) 的官能化催化剂的官能化引发剂化合物、烯化氧和双金属氰化物催化剂配合物的混合物;和

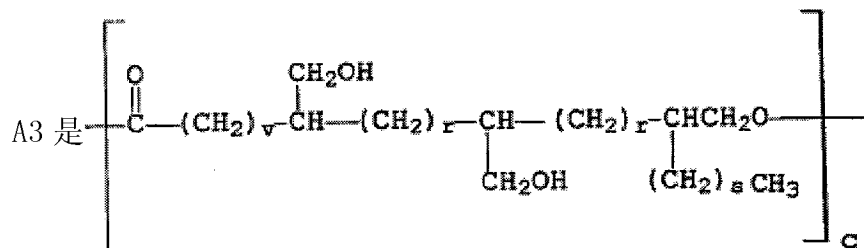
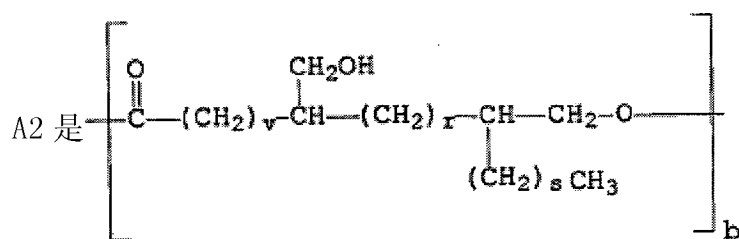
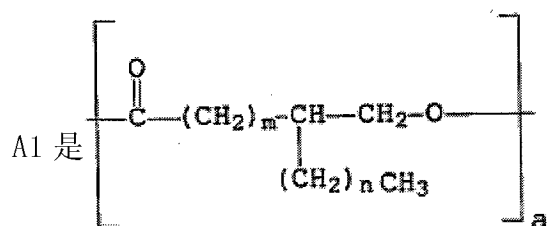
(iii) 使该混合物经受足以活化催化剂配合物和烷氧基化官能化引发剂化合物的条件,形成聚醚。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该前体引发剂化合物是动物脂肪、植物油或改性动物脂肪、改性植物油或其组合。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中官能化引发剂化合物是改性植物油,该改性植物油是由下列化合物 (I) 和 (II) 组成的多元醇:



其中 R 是多元醇、聚胺或氨基醇引发剂的残基;X 和 X' 可以相同或不同并且是 O、N 或 NH;p 是 1 至 5 的整数;q 是 1 至 5 的整数,其中 p+q 是 3 至 8,t 是 3 到 8 的整数;A 可以相同或不同并且选自 A1、A2 或 A3,其中:



其中 m、n、v、r、s、a、b 和 c 是整数,m 大于 3,n 大于或等于 0 且 m+n 是 11 至 19,v 大于 3,r 大于或等于 0,s 大于或等于 0,且 v+r+s 是 10 至 18,a 是 0 至 35,b 是 0 至 35 和 c 是 0 至 35,只要在植物油基多元醇的任何分子中所有的 a、b 和 c 不全为 0 且在植物油基多

元醇中 $(a+b+c)/(p+q+t)$ 大于 0 到 100。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中烯化氧是环氧乙烷。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中烯化氧是环氧丙烷或 1,2-环氧丁烷。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中官能化催化剂是酸。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中官能化催化剂是碘。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 (ii) 中的引发剂化合物包含至少 25% 的用于步骤 (i) 中的官能化催化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中在步骤 (ii) 中的引发剂化合物包含至少 50% 的用于步骤 (i) 中的官能化催化剂。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中在步骤 (ii) 中的引发剂化合物包含基本上全部的用于步骤 (i) 中的官能化催化剂。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中聚醚按重量计包含至少百万分之 10 的官能化催化剂。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中聚醚按重量计包含至少百万分之 50 的官能化催化剂。

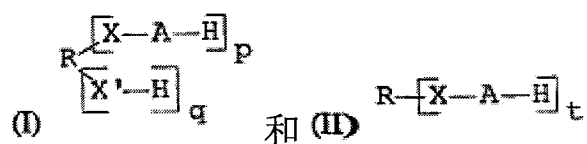
13. 一种聚醚组合物,其由根据权利要求 1 所述方法制备的聚醚、官能化催化剂、和双金属氰化物催化剂组成。

14. 根据权利要求 13 所述的聚醚组合物,其中聚醚组合物按重量计包含至少百万分之 10 的官能化催化剂。

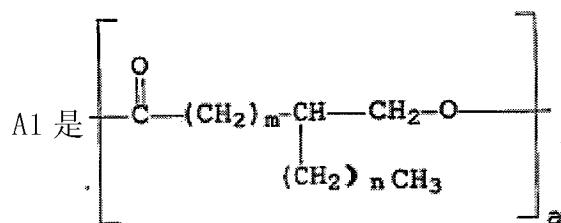
15. 根据权利要求 14 所述的聚醚组合物,其中聚醚组合物按重量计包含至少百万分之 50 的官能化催化剂。

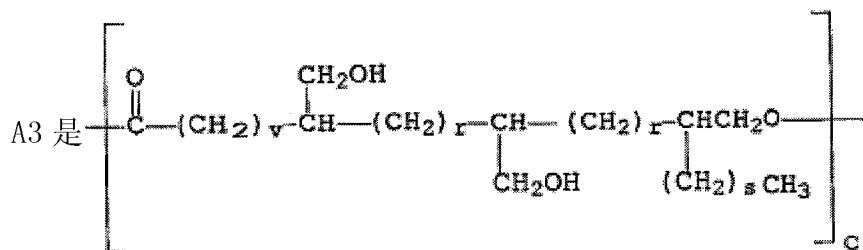
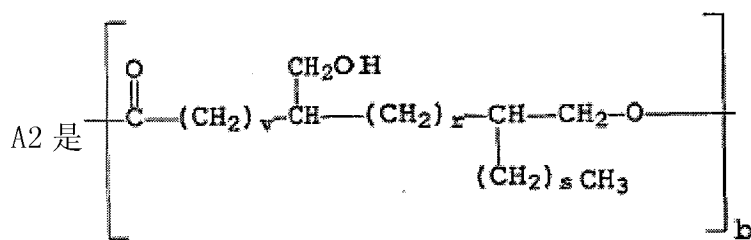
16. 根据权利要求 13 所述的聚醚组合物,其中官能化引发剂化合物为羟甲基化植物油、羟甲基化动物脂肪或其组合。

17. 根据权利要求 16 所述的聚醚组合物,其中官能化引发剂化合物是羟甲基化植物油,该植物油是由下列化合物 (I) 和 (II) 组成的多元醇:



其中 R 是多元醇、聚胺或氨基醇引发剂的残基;X 和 X' 可以相同或不同并且是 O、N 或 NH;p 是 1 至 5 的整数;q 是 1 至 5 的整数,其中 p+q 是 3 至 8,t 是 3 到 8 的整数;A 可以相同或不同并且选自 A1、A2 或 A3,其中:

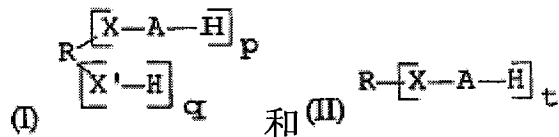




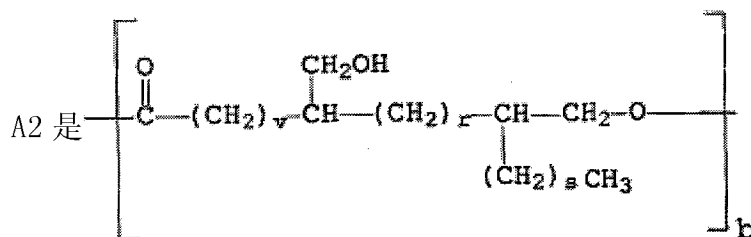
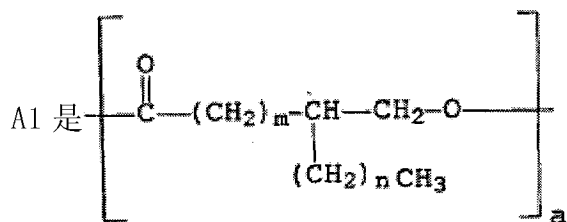
其中 m 、 n 、 v 、 r 、 s 、 a 、 b 和 c 是整数, m 大于 3, n 大于或等于 0 且 $m+n$ 是 11 至 19, v 大于 3, r 大于或等于 0, s 大于或等于 0, 且 $v+r+s$ 是 10 至 18, a 是 0 至 35, b 是 0 至 35 和 c 是 0 至 35, 只要在植物油基多元醇的任何分子中所有的 a 、 b 和 c 不全为 0 且在植物油基多元醇中 $(a+b+c)/(p+q+t)$ 大于 0 到 100。

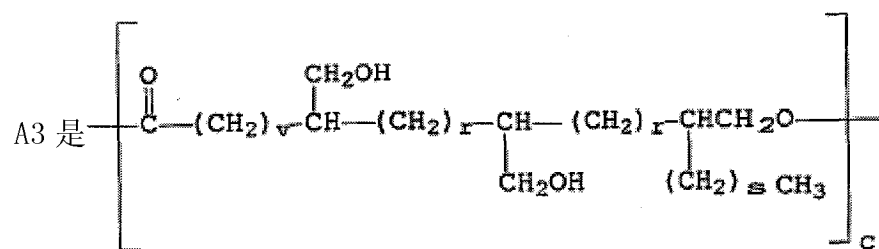
18. 根据权利要求 13 所述的聚醚组合物, 其中官能化引发剂化合物是羟甲基化脂肪酸烷基酯或羟甲基化脂肪酸。

19. 一种引发剂组合物, 包括官能化引发剂化合物、双金属氰化物催化剂配合物和至少百万分之 10 的锡、钛、锆、镍、酶、酸、碘或其组合, 其中引发剂化合物是改性植物油, 该改性植物油是由下列化合物 (I) 和 (II) 组成的多元醇:



其中 R 是多元醇、聚胺或氨基醇引发剂的残基; X 和 X' 可以相同或不同并且是 O 、 N 或 NH ; p 是 1 至 5 的整数; q 是 1 至 5 的整数, 其中 $p+q$ 是 3 至 8, t 是 3 到 8 的整数; A 可以相同或不同并且选自 $A1$ 、 $A2$ 或 $A3$, 其中:





其中 m 、 n 、 v 、 r 、 s 、 a 、 b 和 c 是整数， m 大于 3， n 大于或等于 0 且 $m+n$ 是 11 至 19， v 大于 3， r 大于或等于 0， s 大于或等于 0，且 $v+r+s$ 是 10 至 18， a 是 0 至 35， b 是 0 至 35 和 c 是 0 至 35，只要在植物油基多元醇的任何分子中所有的 a 、 b 和 c 不全为 0 且在植物油基多元醇中 $(a+b+c)/(p+q+t)$ 大于 0 到 100。

20. 一种方法，包括形成至少一种烯化氧与权利要求 19 所述的引发剂组合物的混合物，并且使该混合物经受足以活化该催化剂配合物和烷氧化该引发剂化合物的条件以形成聚醚。

烷氧基化含有活性氢的化合物的改进方法和由此制得的烷氧基化化合物

[0001] 本申请要求于 2004 年 10 月 26 日提交的美国临时专利申请 No. 60/622, 298 的权益。

[0002] 本发明涉及制备聚(氧化烯)聚合物的加工过程及其制备方法。

[0003] 由烯化氧制造的聚醚已为大家所熟知,并可用于大量应用,例如去垢剂和清洁剂组合物,油井钻探液、油墨、金属加工液、纸张涂层组合物中的润滑剂、陶瓷品制造、依次用于化妆品、纺织品和化学加工中的非离子型表面活性剂的化学中间体、用作柔性泡沫和弹性体的聚氨酯、用于纺织品纺丝油剂中酯的化学中间体、化妆品试剂、以及作为多种过程的控泡剂。这些聚合物可以具有至多一个连续的氧化烯基、或是包含一个或多个连续的氧化烯基长链的较高分子量的聚合物。

[0004] 这类型的聚醚通常通过阴离子聚合过程制得,由此将烯化氧与引发剂化合物和强碱性催化剂(例如氢氧化钾或某些有机胺)结合起来。该引发剂化合物包含一个或多个可烷氧基化的基团,如羟基、硫醇、羧酸等等。引发剂化合物确定官能度(即,羟基数/产物的分子)并且可以在一些情况下在该产品中引入一些所需的官能团。

[0005] 利用这些强碱性催化剂聚合烯化氧具有一些缺陷。一个问题是当使用叔醇引发剂化合物时,强碱性的催化剂不能生产低多分散性的产物。此外,通常碱性催化剂必须在产物使用以前从产物中去除,这将增加成本。

[0006] 此外,因为引发剂化合物含有碱敏感性的官能团,因此使用强碱性催化剂不能烷氧基化有些种类的引发剂化合物。例如,含有一些类型的烯基或炔基的引发剂经受烯基或炔基沿着分子链“移动”的副反应,以致聚醚中的不饱和基团位于与在该引发剂上的不饱和基团不同的位置。当需要末端不饱和基团时这是尤为担心的。通常,在烷氧基化反应期间该引发剂末端位置的不饱和基团会移到非末端位置。

[0007] 其中三键与羟基取代的碳原子邻接的不饱和化合物在烷氧基化作用反应期间易于分解。许多这类型的化合物是乙炔和酮(如丙酮)或者醛(如乙醛)的反应产物。碱金属或者碱土金属盐可以使这些引发剂发生分解,形成新生的乙炔。乙炔是一种易爆性物质。

[0008] 为了设法避免这些问题,已经尝试了路易斯酸如三氟化硼-二乙基醚合物和有机胺如三乙胺。然而,一些这类催化剂往往促使形成大量的副产品,尤其当它试图每当量引发剂化合物添加三或三摩尔以上数量的烯化氧时。路易斯酸催化剂往往催化增长聚合物链自身反应的“反面-咬合(backbiting)”反应。该反应形成环醚,如二氧杂环乙烷、二甲基二氧杂环乙烷和各种各样的冠醚。这些物质不能容易地从所需的产物中去除,因此该产品不能用于许多应用。

[0009] 为了解决上述的问题,已经使用金属氰化物催化剂配合物,但是由于它们对形成含活性氢引发基团(例如,羟基、酸酐、伯和仲氨基)的引发剂化合物所需的催化剂具有敏感性,所以已经限制了上述金属氰化物催化剂的应用。因此,使用金属氰化物催化剂需要引发剂而不需要用于形成引发剂的催化剂(例如,碱和酸),而上述引发剂需要大规模的提纯。

[0010] 因此,需要提供一种以良好的产率和低量副产品而制得的使用某些引发剂化合物制得的聚醚,且无需净化该引发剂化合物的方法。

[0011] 在一方面,本发明提供一种制备聚醚的方法,包括:

[0012] (i) 形成官能化引发剂化合物,通过使植物油、动物脂肪、脂肪酸、或脂肪酸烷基酯在官能化催化剂的存在下反应以在其中引入羟甲基基团以形成该官能化引发剂化合物;

[0013] (ii) 形成含至少一部分来自步骤 (i) 的官能化催化剂的官能化引发剂化合物、烯化氧和金属氰化物催化剂配合物的混合物;和

[0014] (iii) 使该混合物经受足以活化催化剂配合物和烷氧基化官能化引发剂化合物的条件,形成聚醚。官能化催化剂是用于并入引发剂化合物基团中的催化剂,该引发剂化合物基团是对烯化氧具有反应性的以通过使用金属氰化物配合物形成聚醚。

[0015] 第二方面,本发明提供一种第一方面中所述的聚醚,即包含所述官能化催化剂和所述金属氰化物催化剂的聚(烯化氧)聚合物。

[0016] 本发明可以使用已经官能化的引发剂(与烯化氧反应的化学基团,如,羟基、羧酸和胺)的聚合物的现成结构(ready formation),而无需为避免金属氰化物催化剂的毒害而小心除去用于形成上述引发剂的一个或多个催化剂。

[0017] 在本发明中,通过在催化有效量金属氰化物催化剂的存在下与一个或多个烯化氧发生反应而烷氧基化使用催化剂形成的官能化引发剂。这个烷氧基化作用是通过混合官能化引发剂、金属氰化物催化剂和烯化氧进行的。然后在烯化氧的存在下使该催化剂活化。一旦活化催化剂,则使混合物经受足以聚合烯化氧的条件。用这样的方式,烷氧基化该官能化引发剂,直到引入所需长度的聚(氧化烯)链。如下所述,一旦聚合开始,也可以聚合可与烯化氧共聚的其它类单体。

[0018] 官能化引发剂源自已经使用催化剂反应引入羟甲基基团的任何有机化合物(前体引发剂化合物),引入的基团可以使用金属氰化物催化剂来烷氧基化。所述前体引发剂化合物是植物油、动物脂肪、改性植物油、改性脂肪或其组合。改性在这里是指以某些方式改变但并非官能化植物油或脂肪。此处应该理解,源自脂肪或植物油(即,简单皂化)的脂肪酸是非官能化的引发剂。

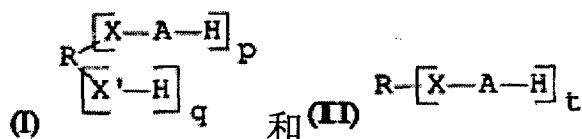
[0019] 前体引发剂化合物可以是当与碱(如含水氢氧化钠)皂化反应时产生脂肪酸和甘油的甘油三酯组成的任何动物脂肪或植物油,其中至少部分脂肪酸是不饱和脂肪酸(即,包含至少一个碳-碳双键)。优选的植物油是那些产生至少大约 70 重量%的不饱和脂肪酸。更优选地,植物油产生至少大约 85%,至少 87%,和最优选的至少大约 90 重量%的不饱和脂肪酸。应该理解,也可以使用源自植物油,动物脂肪或任何其它的来源的特定脂肪酸。也就是说,可以使用例如棕榈油、油、亚油酸、亚油酸和花生四烯酸脂肪酸或它们的烷基酯形成用于形成官能化引发剂的前体引发剂化合物。然而,使用前面提到的植物油是优选的。更优选的植物油包括,例如,大豆、红花、棉、亚麻子、花生、橄榄、向日葵、低芥酸菜籽、油菜籽、玉米、棕榈油或它们的组合。更优选的植物油是大豆、向日葵、低芥酸菜籽、玉米、菜子油或它们的组合。最优选的植物油是大豆、向日葵、低芥酸菜籽油或它们的组合。应该理解,植物油可以获自遗传修饰有机物,如遗传修饰大豆、向日葵或低芥酸菜籽。

[0020] 然后官能化引发剂可以通过获取脂肪酸的脂肪酸烷基酯、植物油或脂肪的脂肪酸、或植物油或脂肪本身并且通过任何适合的羟甲基化方法如本领域已知的方法形成,

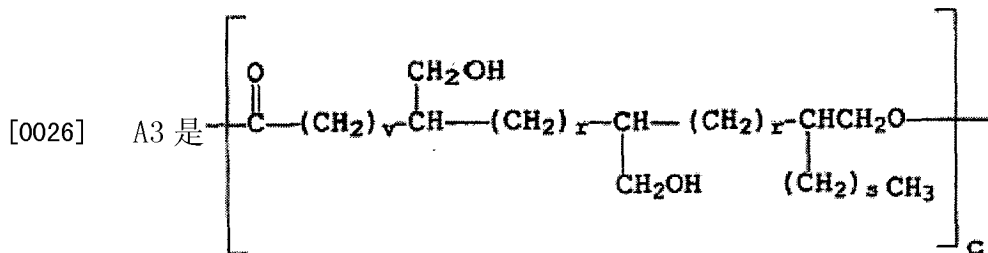
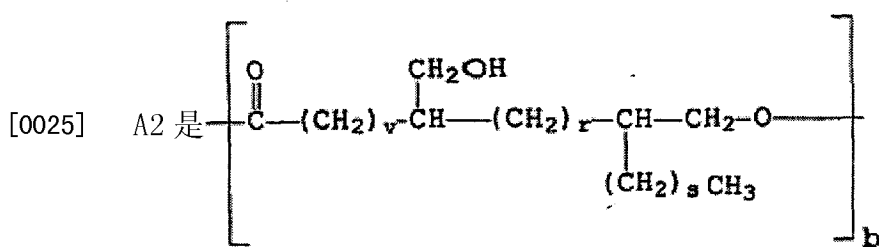
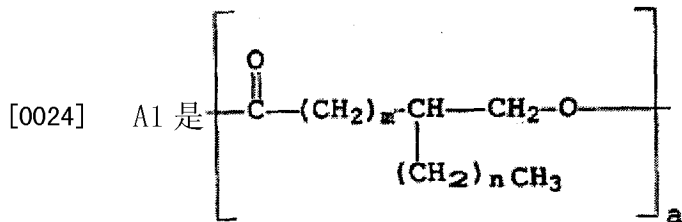
例如,“羟甲基化”动物脂肪或植物油、或它们对应的脂肪酸、或烷基酯官能化引发剂来形成。羟甲基基团可以通过以下方式引入:使用钴、镍或铈催化剂的羰基化方法、然后通过催化或化学还原使甲酰基氢化来获得羟甲基。形成上述化合物的方法描述于美国专利 Nos. 4, 216, 343 ;4, 216, 344 ;4, 304, 945 ;和 4, 229, 562, 特别是 4, 083, 816 中。也可以使用其它已知的从脂肪酸形成羟甲酯的方法,如在美国专利 Nos. 2, 332, 849 和 3, 787, 459 中描述的。这些羟甲酯引发剂化合物可以进一步使用催化剂如锡或钛催化剂、酶催化剂或其组合进行酯交换,如美国专利 Nos. 4, 423, 162 ;4, 496, 487 和 4, 543, 369 以及共同未决的指定美国的国际申请 W02004/012427 中所述,此处引入每个上述专利或专利申请作为参考。用于酯交换的示例性的锡和钛催化剂包括辛酸(octanoate)锡(II)、2-庚酸乙锡(II)、二月桂酸二丁锡(IV)、其它类似的官能化锡催化剂、四异丙醇钛、四异丁醇钛或任何合适的官能化钛(IV)醇盐或它们的组合。典型的酶催化剂是脂肪酶。

[0021] 优选地,从刚才描述的方法中官能化引发剂是改性植物油,它是由下列化合物(I)和化合物(II)组成的多元醇:

[0022]



[0023] 其中 R 是多元醇、聚胺或氨基醇引发剂的残基;X 和 X' 可以相同或不同并且是 O、N 或 NH;p 是 1 到 5 的整数;q 是 1 到 5 的整数,其中 p+q 是 3 到 8,t 是 3 到 8 的整数且 A 可以相同或不同并且选自 A1、A2 或 A3,其中



[0027] 其中 m、n、v、r、s、a、b 和 c 是整数,并且 m 大于 3, n 大于或等于 0, m+n 是 11 到 19, v 大于 3, r 大于或等于 0, s 大于或等于 0, 并且 v+r+s 是 10 到 18, a 是 0 到 35, b 是 0 到 35, c 是 0 到 35,只要在植物油基多元醇的任何分子中的 a、b 和 c 不全为零且 (a+b+c)/

(p+q+t) 大于 0 到约 100。更优的多元醇通常是使用上述的钛、锡或酶催化剂形成的。

[0028] 多元醇、聚胺或氨基醇引发剂的残基可以是在 WO 04/096882 中描述的任何一种。

[0029] 因为已经令人吃惊地发现特定催化剂不妨碍使用金属氰化物催化剂的烷氧基化作用,所以虽然不需要除去如上所述的用于官能化引发剂的特定催化剂,但是它们可以因其它的原因而至少部分去除,如在烷氧基化期间由上述催化剂可以催化的副反应。优选地,官能化催化剂在烷氧基化前去除至多约 75%,更优选地至多约 50%,甚至更优选至多约 25%,最优选至多约 10%。通常,保留在生成物聚醚中的官能化催化剂量以重量计是至少大约百万分之 5。优选地,保留在生成物聚醚中的官能化催化剂量按重量计是至少约百万分之 10 (ppm),更优选是至少约百万分之 25,甚至更优选至少约百万分之 50,最优选至少约百万分之 100。

[0030] 在官能化引发剂形成之后,烷氧基化是通过以下方式进行的:首先混合官能化引发剂、DMC 催化剂和烯化氧,并将混合物在室温或高温下放置一段时间。当这些物质被混合时,发生了所谓的诱导期,在该期间氧化烯反应缓慢地进行。诱导期从几分钟到几小时,这取决于使用的具体 DMC 催化剂和温度。在诱导期期间,DMC 催化剂变得活化,然后烯化氧开始快速聚合。

[0031] DMC 催化剂、官能化引发剂和烯化氧的起始混合物可以通过在压力反应器中混合 DMC 催化剂和官能化引发剂(或通过在引发剂中形成催化剂),然后用初始量的烯化氧加压反应器来方便地制得。在反应器中几乎恒定或慢慢递减的压力表明下进行诱导期。随烯化氧消耗压力的下降可以证明继诱导期之后的快速聚合的开始。

[0032] DMC 催化剂、官能化引发剂和烯化氧的起始混合物可以在任何适宜的温度活化催化剂,如从约 20℃,优选从约 50℃,更优选从约 70℃,甚至更优选从约 80℃到约 150℃,最优选到约 100℃。这些温度也适于一旦 DMC 催化剂活化引起的聚合作用。

[0033] 依据所需的烷氧基化的程度,将所有必要的烯化氧在一开始就加入反应器中。一旦 DMC 催化剂变得活化,通常优选加入更多的烯化氧到反应器中,尤其当制造较高分子量的聚醚时。添加烯化氧的适当方法是用烯化氧加压反应器,并根据需求将烯化氧供给反应器以便在反应器内部保持不同程度上的恒压。或者,可以在一个或多个非连续的增量下供给任何额外的烯化氧。

[0034] 供给的烯化氧总量取决于产物所需的当量。每当量引发剂化合物加入少至 1 摩尔的烯化氧。本发明特别适合于每当量引发剂化合物聚合至少大约 1 摩尔烯化氧。可以加入足够的烯化氧以制得任何所需分子量的聚醚,如重均分子量达到 200,000 道尔顿或以上。然而,在大多数情况下,产物预期的最终用途取决于它的摩尔数或当量。因此,例如,对于制备用于聚氨酯的多元醇,当量从大约 75 ~ 500 的聚醚对制备硬聚氨酯泡沫具有特殊的影响,当量从大约 300 ~ 1300 的聚醚对制备模制泡沫体和高弹性块状泡沫塑料具有特殊的影响,当量从大约 800 ~ 3000 的聚醚对制备常规的块状泡沫塑料和反应注模的弹性体具有特殊的影响。对于表面活性剂应用,从大约 350 到约 6000 的分子量具有特殊的影响。在大多数应用中,产物最好是液体。当它们的重量平均分子量超过大约 700 道尔顿时,聚(环氧乙烷)均聚物趋向于形成固体。以上记载的所有重量都是数均分子量。

[0035] 同样地,烯化氧的选择在相当程度上取决于产物预期的最终用途。其中能与本发明催化剂配合物聚合的烯化氧是环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、氧化苯乙烯和它们的

混合物。可以使用这些混合物,可以连续地聚合它们中的两个或两个以上来生产嵌段共聚物。对于聚氨酯应用,优选的烯化氧是单独的环氧丙烷,至少 50 重量%的环氧丙烷和直到大约 50 重量%的环氧乙烷的混合物(以形成无规共聚物)和环氧丙烷之后添加环氧乙烷以形成直到占产物总重量大约 30%的末端聚(环氧乙烷)链。对于其它的应用,单独的环氧乙烷,1,2-环氧丁烷,环氧乙烷/1,2-环氧丁烷混合物,环氧乙烷之后添加环氧丙烷或环氧丁烷,环氧丁烷之后添加乙烯和/或环氧丙烷,单独的环氧丙烷,环氧丙烷和乙烯和/或环氧丁烷的混合物,和环氧丙烷之后添加乙烯和/或环氧丁烷是优先的氧化烯。

[0036] 此外,在 DMC 催化剂变得活化之后,可以使用可与氧化烯在 DMC 催化剂配合物的存在下聚合的单体来制备改性聚醚多元醇。上述单体包括如美国专利 Nos. 3, 278, 457 和 3, 404, 109 中描述的氧杂环丁烷和如美国专利 Nos. 5, 145, 883 和 3, 538, 043 中描述的酸酐,它们分别产生聚醚和聚酯或聚醚酯多元醇。如在美国专利 No. 5, 525, 702 中描写的内酯并且二氧化碳是其它可以依照本发明聚合的适当单体的例子。

[0037] 通常可以连续或间歇进行聚合反应。在连续过程中,将引发剂/催化剂混合物连续加入到连续反应器中,例如连续搅拌罐反应器(CSTR)中或管状反应器。将烯化氧物料加入到反应器中,并且连续除去产物。

[0038] 选择 DMC 催化剂的浓度以所需速率或在所需时间内聚合烯化氧。通常,适当的 DMC 催化剂量是每百万份产物约 5 到约 10,000 重量份的金属氰化物催化剂。为了测定催化剂配合物的用量,通常认为产物的重量等于烯化氧和引发剂加上任何可使用的共聚单体的总重量。更优选的催化剂配合物含量是从约 10,尤其从约 25,至约 5000,更优选约 3000ppm,以上述相同的基准计。

[0039] 金属氰化物催化剂可以用下列通式表示:

[0040] $M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c[M^2(X)_6]_d \cdot zL \cdot nM_x^3A_y$,

[0041] 其中 M 是与 $M^1(CN)_r(X)_t$ 基团形成不溶性沉淀物的金属离子,并且它具有至少一种水溶性盐;

[0042] M^1 和 M^2 是可以相同或不同的过渡金属离子;

[0043] 每个 X 独立地表示除了氰化物之外的与 M^1 和 M^2 离子配位的基团。

[0044] L 表示有机配合剂;

[0045] $M_x^3A_y$ 表示金属离子 M^3 和阴离子 A 的水溶盐,其中 M^3 与 M 相同或不同;

[0046] b 和 c 是与 d 一起表示静电中性配合物的正数;

[0047] d 是零或正数;

[0048] x 和 y 是表示静电中性盐的数;

[0049] r 是 4 至 6;t 是 0 到 2;

[0050] z 是零或正数,而 n 是正数,它们分别表明配合剂和 M_xA_y 的相对量,z 和 n 可以是分数。

[0051] 在任何 $M^2(X)_6$ 中的 X 基团不必全部相同。c:d 的摩尔比有利地是约 100:0 到约 20:80,更优选约 100:0 至约 50:50,甚至更优选约 100:0 到约 80:20。

[0052] 同样地,催化剂可以包含两个或两个以上类型的 $M^1(CN)_r(X)_t$ 基团和两个或两个以上类型的 $M^2(X)_6$ 基团。

[0053] M 和 M^3 优选是选自下列的金属离子: Zn^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Mo^{+4} 、 Mo^{+6} 、 Al^{+3} 、 V^{+4} 、 V^{+5} 、

Sr^{+2} 、 W^{+4} 、 W^{+6} 、 Mn^{+2} 、 Sn^{+2} 、 Sn^{+4} 、 Pb^{+2} 、 Cu^{+2} 、 La^{+3} 和 Cr^{+3} 。M 和 M^3 最优选是 Zn^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} 、 La^{+3} 和 Cr^{+3} 。M 最优选是 Zn^{+2} 。

[0054] 适当的阴离子 A 包括卤离子 (halide) 如氯离子 (chloride) 和溴离子 (bromide)、硝酸根离子、硫酸根离子、碳酸根离子、氰离子、草酸根离子、硫氰酸根离子、异氰酸根离子、高氯酸根离子、异硫氰酸根离子、和 C^{1-4} 的羰基离子。氯离子是尤其优选的。

[0055] M^1 和 M^2 优选是 Fe^{+3} 、 Fe^{+2} 、 Co^{+3} 、 Co^{+2} 、 Cr^{+2} 、 Cr^{+3} 、 Mn^{+2} 、 Mn^{+3} 、 Ir^{+3} 、 Ni^{+2} 、 Rh^{+3} 、 Ru^{+2} 、 V^{+4} 和 V^{+5} 。在上述中,正三氧化态的那些离子是更优选的。 Co^{+3} 和 Fe^{+3} 是更加优选的, Co^{+3} 是最优选的。

[0056] 优选的基团 X 包括阴离子如卤离子 (尤其氯离子)、氢氧根、硫酸根离子、 C_{1-4} 碳酸根离子、草酸根离子、硫氰酸根离子、异氰酸根离子、异硫氰酸根离子、 C_{1-4} 羰基离子和亚硝酸根 (NO_2^-)、和不带电的物质如 CO 、 H_2O 和 NO 。尤其优选的基团 X 是 NO 、 NO_2^- 和 CO 。

[0057] 催化剂通常与有机配合剂配合。许多配合剂是可能有效的,尽管催化剂活性可以根据具体选择的配合剂而变化。上述配合剂的例子包括醇、醛、酮、醚、酰胺、腈、硫化物等等。

[0058] 适合的醇包括一元醇和多元醇。适合的一元醇包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、辛醇、十八醇、3-丁炔-1-醇、3-丁烯-1-醇、炔丙醇、2-甲基-2-丙醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、3-丁炔-1-醇、3-丁烯-1-醇、1-叔丁氧基-2-丙醇等等。适当的一元醇还包括卤代醇如 2-氯乙醇、2-溴乙醇、2-氯-1-丙醇、3-氯-1-丙醇、3-溴-1-丙醇、1,3-二氯-2-丙醇、1-氯-2-甲基-2-丙醇以及硝基醇、酮醇、酯-醇、氰醇、及其它的惰性取代醇。

[0059] 适合的多元醇包括乙二醇,丙二醇,甘油,1,1,1-三羟甲基丙烷,1,1,1-三羟甲基乙烷,1,2,3-三羟基丁烷,季戊四醇,木糖醇,阿糖醇,甘露醇,2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇,2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇,蔗糖,山梨醇,烷基糖苷如甲基葡萄糖苷和乙基葡萄糖苷等等。低分子量的聚醚多元醇,尤其是那些具有当量为约 350 或更少,更优选约 125 ~ 250 的聚醚多元醇也是有用的配合剂。

[0060] 适合的醛包括甲醛、乙醛、丁醛、戊醛、乙二醛、苯甲醛、甲苯甲醛等等。适合的酮包括丙酮、甲基乙基酮、3-戊酮、2-己酮等等。

[0061] 适合的醚包括环醚如二氧杂环乙烷、三聚甲醛和多聚甲醛;以及脂肪族醚如二乙醚、1-乙氧基戊烷、双(β -氯乙基)醚、甲丙醚、二乙氧基甲烷、亚烷基或聚亚烷基二醇的二烷基醚(如乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和八甘醇二甲醚)等等。

[0062] 酰胺如甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺和戊酰胺是可用的配合剂。还可以使用酯如甲酸戊酯、甲酸乙酯、甲酸己酯、甲酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、三乙二醇双乙酸酯等等。适合的腈包括乙腈、丙腈(propionitrile)等等。适合的硫化物包括二甲硫醚、二乙硫醚、二丁硫醚、二戊硫醚等等。

[0063] 优选的配合剂是叔丁醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、具有当量为约 75 ~ 350 的聚醚多元醇以及亚烷基和聚亚烷基乙二醇的二烷基醚。尤其优选的配合剂是叔丁醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、具有当量为 125 ~ 250 的聚醚多元醇和单、二或三乙二醇的二甲醚。叔丁醇和甘醇二甲醚(1,2-二甲氧基乙烷)是尤其优选的。

[0064] 如美国专利 No. 6,348,565 描述的硅烷官能化配合剂可以代替或加入上述的配合

剂中。如此处所述,硅烷官能化配合剂可以聚合形成薄膜或聚合物,任选在载体上;或可以起偶联剂的作用使催化剂配合物附着至载体物质上。

[0065] 此外,催化剂配合物往往包含大量与配合物晶格结合的水。尽管结合水的数值很难测定,但可以相信这个量一般是每摩尔的 M^1 和 M^2 离子大约 0.25 到大约 3 摩尔的水。

[0066] 示例性的催化剂包括:

[0067] 六氰钴酸锌 (hexacyanocobaltate) $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$;

[0068] $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$;

[0069] $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ ($o, p = \text{正数}, s = 1.5o+p$);

[0070] $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ ($o, p, q = \text{正数}, s = 1.5(o+p)+q$);

[0071] 六氰钴酸锌 $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

[0072] $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

[0073] $Zn[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$ ($o, p = \text{正数}, s = 1.5o+p$);

[0074] $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$ ($o, p, q = \text{正数}, s = 1.5(o+p)+q$);

[0075] 六氰钴酸锌 $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$;

[0076] $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$;

[0077] $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$ ($o, p = \text{正数}, s = 1.5o+p$);

[0078] $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$ ($o, p, q = \text{正数}, s = 1.5(o+p)+q$);

[0079] 六氰钴酸镁 $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$;

[0080] $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$;

[0081] $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ ($o, p = \text{正数}, s = 1.5o+p$);

[0082] $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ ($o, p, q = \text{正数}, s = 1.5(o+p)+q$);

[0083] 六氰钴酸镁 $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

[0084] $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

[0085] $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$ ($o, p = \text{正数}, s = 1.5o+p$);

[0086] $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$ ($o, p, q = \text{正数}, s = 1.5(o+p)+q$);

[0087] 六氰钴酸镁 $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$;

[0088] $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$;

[0089] $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$ ($o, p = \text{正数}, s = 1.5o+p$);

[0090] $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$ ($o, p, q = \text{正数}, s = 1.5(o+p)+q$);

[0091] 以及如在美国专利 No 3,404,109 中的第 3 栏中描述的各种各样的配合物。优选的金属氰化物催化剂包括在 WO 03/080239 和 WO 03/080240 中描述的那些。

[0092] DMC 催化剂配合物可以被加载。制造载体 DMC 催化剂的一种方法是如 WO 01/04180 中描述的在聚羧酸或聚羧酸酯化合物的存在下沉淀催化剂。如 WO 99/44379 描述的载体

DMC 催化剂也是可使用的。另外,载体 DMC 催化剂可以使用美国专利 No. 6, 348, 565 所描述的方法来制备。

[0093] DMC 催化剂配合物方便地使用例如在美国专利 Nos. 3, 278, 457, 3, 278, 458, 3, 278, 459, 3, 404, 109, 3, 427, 256, 3, 427, 334, 3, 427, 335, 5, 470, 813, 5, 482, 908, 5, 536, 883, 5, 589, 431, 5, 627, 120, 5, 627, 122, 5, 639, 705, 5, 714, 428, 5, 731, 407, 5, 780, 584, 5, 783, 513 中描述的标准沉淀法来制备,全部在此引入作为参考。另外,可以在引发剂化合物中的分散体直接形成 DMC 催化剂,如美国专利 No 6, 429, 166 描述的;或如美国专利 No 6, 423, 662 所描述的通过初始湿法形成 DMC 催化剂。

[0094] 产物聚醚包含一个或多个链的氧化烯基,该氧化烯基通过杂原子结合到官能引发剂上。杂原子优选是氧并且键最优选是醚键。

[0095] 产物聚醚通常是带有仅仅少量不需要的副产品而以良好的产率制备的。在有些情况下,产物可以包含高分子量的部分,该部分具有的重均分子量是所需产物的 1.5X 或以上。通常,当存在这个部分时,它占产物总重量的大约 20% 或更少,更典型地小于大约 10%。

[0096] 产物聚醚通常的特征在于:作为在提纯以去除高分子量物质之前的粗制品,具有良好的多分散性,通常小于大约 2.0,更通常小于大约 1.6 和优选小于大约 1.2。提供下列实施例来说明本发明,但并非意欲限制其范围。所有份数和百分数以重量计,除非另有说明。

[0097] 对于所有的这些实施例,DMC 催化剂是以 WO 专利申请 W003/080239 中公开的实施例 15 中描述的相同方法制备的催化剂。

[0098] 实施例 1. 羟甲基硬脂酸甲酯 (HMS) 的 DMC 催化丙氧基化

[0099] 起始试剂:

[0100] 根据 WO 04/096744 中描述的程序制备包含铈催化剂(官能化催化剂)的羟甲基硬脂酸甲酯(0.1223 克)(源自油酸甲酯)。

[0101] 环氧丙烷(0.5895 克)

[0102] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070(700 分子量的甘油丙氧基化物)多元醇/三羟甲基丙烷(0.0122 克,以在产物中提供 505ppm 的 DMC 催化剂,以装入反应物的总质量计)中的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。Voranol* 是 Dow 化学公司的商标。

[0103] 将所有试剂装入氮气氮干箱中的密封反应器小瓶内,并且在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的环氧丙烷(PO)的条件下在 90℃ 脱挥发分 30 分钟之后,最终液体产物的质量是 0.7228 克。这表示在丙氧基化反应中大约 100% 的产率。

[0104] 实施例 2:多羟基聚酯官能化引发剂化合物的 DMC 丙氧基化

[0105] 如下所述形成多羟基聚酯官能化引发剂化合物。将以与先前实施例描述的相同方式制备的羟甲基硬脂酸甲酯(HMS)(76.66 克)和 400 分子量的乙氧基甘油(23.34 克)添加到称皮重的 250-mL 的三颈圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有磁性搅拌棒、暖气罩、与电子温度控制器连接的热电偶、备有冷却冷凝器且带有真空源(house-vacuum)入口的 Dean-Stark 分水器、和借助于穿过橡胶隔片的针插头的氮吹扫。将反应器和内容物交替抽真空然后用氮气补充若干次以便除去空气。将 HMS 和乙氧基甘油的混合物在真空(100 ~ 125 托)下在轻微氮吹扫下慢慢在 45 分钟的时间内加热到 140℃ 以去除水和其它挥发物。将清澈的、基本上无色的混合物在施加真空和氮气的条件下在 140℃ 保持额外 25 分钟。

[0106] 然后在 140℃ 在充氮且没有施加真空的条件下添加 2-己酸乙锡 (II) (0.0171 克)。将温度升至 150℃ 并且以三个单独的部分添加额外的 2-己酸乙锡 (II)。在 35 分钟内,在反应混合物处于 140 ~ 150℃ 操作温度范围内的时候,添加总共 0.1146 克的 2-己酸乙锡 (II)。在这些催化剂装料和反应条件下仅仅观察到非常轻微的气泡和挥发物的释放。

[0107] 将反应混合物在 30 分钟的过程中逐渐地加热到 160℃、然后到 170℃。在这个加热周期期间,增加了气泡和头馏份的收集率。然后将混合物加热到 180℃,在该温度下气泡和头馏份收集率增加至每 10 分钟大约 1mL。在 30 分钟之后,借助于针穿过开口冷凝器引入缓慢的氮气吹扫,该针插入带有气体出口的隔膜。将混合物在 180℃ 下保持总共 70 分钟,以在这段时期内提供大约 6mL 的收集蒸馏物。接近在 180℃ 的反应期结尾,气泡和蒸馏物收集率减少。

[0108] 然后将浅黄、清澈的反应混合物加热到 190℃,同时在顶部空间周围保持轻微的氮吹扫。在 190℃ 的预热步骤期间气泡和蒸馏物收集率稍微增加。将混合物在 190℃ 保持大约 1 小时。在 160 ~ 190℃ 下使用氮气吹扫的不同加热阶段收集总共大约 8 ~ 8.5mL 的蒸馏物。

[0109] 将混合物加热到 200℃,在该温度下观察到在液体中的气泡轻微地增加。然后对 200℃ 的反应混合物施加真空 (100 ~ 125 托) 和轻微的氮气吹扫以进一步从反应混合物中除去甲醇并且促进酯交换以形成官能化引发剂化合物。将混合物在带有氮气吹扫的真空下在 200℃ 保持总共 3 小时。将反应器和官能化引发剂化合物冷却到室温。官能化引发剂化合物是具有产物质量 (92.33 克) 的粘稠、浅黄液体,其是通过质量差测定的。

[0110] 通过如下丙氧基化这个官能化引发剂化合物。

[0111] 起始试剂:

[0112] 官能化引发剂化合物 (0.1203 克)

[0113] 环氧丙烷 (0.5935 克)

[0114] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇 / 三羟甲基丙烷 (0.0120 克,以在产物中提供 496ppm 的 DMC 催化剂,以装入反应物的总质量计) 中的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0115] 将所有试剂装入氮气氮干箱中的反应器小瓶内,并且在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃ 脱挥发分 30 分钟之后,最终液体产物的质量是 0.7255 克。这表示在丙氧基化反应中大约 100% 的产率。

[0116] 对比实施例 3:开环环氧大豆油的丙氧基化

[0117] 将 FLEXOL™ EPO 增塑剂、购自 Dow 化学公司 (Midland MI) 的环氧大豆油 (250.0 克, 7.0wt% 环氧化物 0, 大约 1.09 摩尔的环氧化物) 和甲醇 (250 克, 7.80 摩尔) 添加到 1 升三颈圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、上端具有氮气 / 真空入口的冷凝器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。当以 300rpm 搅拌时,将两相混合物抽成真空并且用氮气反填充若干次以便去除空气。在以 300rpm 搅拌的同时将混合物加热到 65℃。在大约 50℃,混合物成为清澈的、浅黄均质溶液。

[0118] 将 DOWEX*MSC-1 (*Dow 化学公司的商标, Midland, 密歇根州) 离子交换树脂小球 (50 克) 充分地用温甲醇漂洗,然后用水漂洗,然后广泛地用温甲醇漂洗以去除发色体和水。然后短暂地在真空下将小球空气干燥,从而提供 38.1 克漂洗和干燥的 DOWEX*MSC-1 离子交换树脂小球。然后将干燥的小球在氮气的填充下添加到 65℃ 的反应混合物中并且将搅

拌速度增加到 500rpm。使 65℃ 的反应混合物以 500rpm 搅拌 18 小时。

[0119] 在冷却至室温 (24℃) 时, 反应混合物由清澈的、均质的、浅黄溶液加上树脂小球组成。将混合物真空过滤从而除去 DOWEX*MSC-1 离子交换树脂小球, 并用甲醇漂洗小球若干次。将空气干燥的小球简短地空气干燥, 提供 46.2 克的回收质量。当压力渐渐减小到 10 ~ 15 托时, 将混合的滤出物在旋转蒸发器上在轻微氮气吹扫且 60℃ 的浴温下真空蒸馏。以 60℃ / 10 ~ 15 托的条件下 1 小时之后, 将浴温增加到 70℃ 并且将混合物进一步以 70℃ / 10 ~ 15 托且轻微真空吹扫的条件下蒸馏 2 小时。最终的官能化引发剂化合物 (262.7 克) 是清澈的淡金黄色油, 通过滴定法该化合物具有 5.158% 羟基和具有 0.006meq/g 的酸值。

[0120] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物 (淡金黄色油)。

[0121] 起始试剂:

[0122] 官能化引发剂化合物 (0.1246 克)

[0123] 环氧丙烷 (0.5895 克)

[0124] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇 / 三羟甲基丙烷 (0.0120 克, 以在产物中提供 496ppm 的 DMC 催化剂, 以装入反应物的总质量计) 中的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0125] 将所有试剂装入氮气氛干箱中的反应器小瓶中, 并且在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃ 脱挥发分 30 分钟之后, 最终液体产物的质量是 0.7262 克。这表示在丙氧基化反应中大约 100% 的产率。

[0126] 对比实施例 4: 开环环氧大豆油的丙氧基化

[0127] 将豆油 (200 克) 添加到 500-mL 的三颈圆底烧瓶中, 该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、冷却冷凝器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。将混合物加热到 50℃ 并在 700rpm 下搅拌。

[0128] 将含水的 50% 过氧化氢 (合计 74.8 克) 和 90% 蚁酸 (合计 16.9 克) 在 50℃ 且 700rpm 下以四部分循序地分别加入到反应混合物, 并且在 2 小时 15 分钟的添加时期内在添加之间搅拌 30 ~ 70min。在每次添加过程中, 添加总过氧化氢料的四分之一, 随后添加总蚁酸料的四分之一。在四个添加步骤期间在每个过氧化氢 / 蚁酸添加之后在 60℃ 的最高温度下通常观察到缓慢的放热。

[0129] 根据需要在由暖气罩提供的循环热下且根据需要在由源自热风枪的冷空气提供的冷却下, 将反应在 50℃ 的定点下搅拌。在另外的 45 分钟搅拌下通过反应放出的热将混合物的反应温度保持在 50 ~ 65℃ 之间。

[0130] 此时, 将淡橙色的反应混合物加热到 60℃ 的定点并将搅拌增加到 800rpm。再次, 反应放出的热使反应温度保持在 60 ~ 65℃ 下, 仅仅在循环外部加热和 / 或空气冷却下再反应 1 小时。使混合物在 800rpm 且在 60 ~ 65℃ 的反应温度下搅拌总共 8 小时, 然后在搅拌下冷却至室温 (25℃)。在 25℃, 该混合物是非常淡黄色、不透明的乳液。

[0131] 添加乙酸乙酯 (100mL) 并将混合物加热到 60℃, 同时以 800rpm 搅拌。然后将温溶液转入分液漏斗。使用另外的乙酸乙酯 (100mL, 合计 200mL) 漂洗反应器并进一步稀释反应混合物。从浅黄有机层去除下部的水层 (54 克, pH = 1)。然后每次用 100mL 份的水洗涤有机层四次。在每次洗涤期间添加小部分的乙酸乙酯以有助于相分离且有助于澄清这些层, 用各自水洗分离来除去微细乳化的碎片层。最终的 (第四个) 水洗的 pH 大约等于 2。

[0132] 然后使用旋转蒸发器在水浴温度设置在60℃的条件下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢地减少到10～15托,直到完成大部分溶剂的去除。将油进一步以60℃/10～15托的条件下脱挥发分2小时,以提供淡黄油形式的环氧大豆产物(217.8克)。

[0133] 将环氧大豆油(200.0克,大约7wt%环氧化氧,大约0.875摩尔的环氧化物)和冰醋酸(105克,1.75摩尔)添加到500-mL的圆底烧瓶中。使混合物涡流以提供透明溶液。用二氯甲烷、甲醇、水、甲醇、然后最终用二氯甲烷连续充分地漂洗DOWEX*MSC-1离子交换树脂小球(50克)。然后在真空之下短暂空气干燥小球,以提供37克漂洗且干燥的DOWEX*MSC-1离子交换树脂小球。将离子交换小球添加到含环氧大豆油和乙酸的反应混合物中。然后在混合物中添加水(31.3克),以提供微混浊的液相。

[0134] 将烧瓶放入70℃的水浴中并用电动转盘蒸发器马达混合内容物。在3小时内最初浑浊液相基本上清澈。使反应在70℃下搅拌4.5小时,然后冷却至室温(25℃)并搅拌另外的16小时。

[0135] 将混合物再加热至70℃并且通过多孔玻璃漏斗真空过滤以除去离子交换小球。用乙酸乙酯漂洗该小球和过滤器,然后用水彻底漂洗。在旋转蒸发器上在90℃浴温且<10托的极限真空下在3小时内蒸馏所得的滤过物以提供207.3克的油。

[0136] 将油再溶解在冰醋酸(200mL)中并添加回收的(漂洗且空气干燥的)DOWEX*MSC-1离子交换树脂小球。使用如前所述相同的旋转混合法让混合物在90℃下在水浴中反应2.5小时。通过真空过滤从液体产物中分离小球并用乙酸乙酯和水漂洗小球。在旋转蒸发器上在90℃的浴温度且<10托的极限真空下将所得的滤过物蒸馏2～3小时以提供203.6克清澈的橙油。

[0137] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物(清澈的橙油)。

[0138] 起始试剂:

[0139] 官能化引发剂化合物(清澈的橙油)(0.1212克)

[0140] 环氧丙烷(0.5914克)

[0141] 在20:1wt/wt Voranol*2070多元醇/三羟甲基丙烷中(0.0120克,以在产物中提供501ppm的DMC催化剂,以装入反应物的总质量计)的3wt%DMC浆液催化剂组合物。

[0142] 将所有试剂装入氮气氮干箱中的反应器小瓶内,并且在90℃下聚合21小时。在氮吹扫除去任何未反应的PO的条件下在90℃脱挥发分30分钟之后,最终液体产物的质量是0.7240克。这表示在丙氧基化反应中大约100%的产率。

[0143] 对比实施例5. 开环环氧油酸甲酯的丙氧基化

[0144] 将70%油酸甲酯(Sigma-Aldrich,Milwaukee,WI)(395克)添加到1升的具有磁性搅拌棒的锥形烧瓶中。将含油酸甲酯的烧瓶加热到50℃,同时在加热水浴中搅拌。将含水的50%过氧化氢溶液(113.2克)和90%蚁酸(25.6克)以四等分在90分钟期间连续地各自添加到充分搅拌的反应混合物中。对于每次添加,添加总过氧化氢料的四分之一,随后添加总蚁酸料的四分之一。在各自添加过氧化氢/蚁酸之后观察到轻微的放热(通常4～6℃)。

[0145] 在最终的过氧化氢/蚁酸装料之后,在50℃的水浴内将反应温度继续慢慢增加到65℃。在添加最终的过氧化氢/蚁酸之后使混合物在50℃水浴内搅拌另外8小时,然后将混合物冷却至室温并搅拌8小时。

[0146] 将两相反应混合物慢慢地在 3 小时的时间内使用水浴加热到 60℃。将乙酸乙酯 (200mL) 添加到 60℃ 的混合物中并将温溶液倒入分液漏斗中。添加另外的乙酸乙酯 (200mL) 和水 (50mL) 并使有机相和水相分离。在有机 / 水之间的界面存在轻微的乳液 (碎片) 层。将下部的水层与碎片层一起分离。

[0147] 用水 (100mL 每次洗涤) 洗涤有机层六次。然后在旋转蒸发器上在 60℃ 的浴温下蒸馏有机层, 同时渐渐将真空度增加到 20 托。在大部分溶剂已被蒸馏时, 使所得的油进一步以 60℃ / 10 ~ 15 托脱挥发分 2.5 小时。最终的环氧化油酸甲酯产物 (417.3 克) 是清澈的浅黄油。

[0148] 将环氧化油酸甲酯 (250 克) 和甲醇 (250 克) 添加到 1 升的三颈圆底烧瓶中, 该圆底烧瓶配备有机机械搅拌器、上端具有氮气 / 真空入口的冷凝器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。

[0149] 将 DOWEX*MSC-1 离子交换树脂小球 (50.0 克) 充分地用甲醇浸湿和漂洗, 然后将小球真空过滤并且短暂在真空下空气干燥, 从而提供 44.3 克的漂洗过和干燥过的 DOWEX*MSC-1 离子交换树脂小球。将甲醇处理的小球添加到含环氧化油酸甲酯和甲醇的反应器中。以 300rpm 搅拌的同时, 将混合物抽成真空并且用氮气反填充六次以除去空气。将反应混合物加热到 65℃ 并使搅拌速率增加到 500rpm。使 65℃ 的反应混合物以 500rpm 搅拌 12 小时。然后将混合物冷却到 25℃ 并且继续以 500rpm 搅拌另外 5 小时。

[0150] 在室温 (25℃) 下, 反应混合物由清澈的、均质的、浅黄溶液和树脂小球组成。将混合物真空过滤, 除去 DOWEX*MSC-1 离子交换树脂小球, 并用甲醇漂洗小球若干次以去除吸入的产物。当压力渐渐减小到 20 托时, 将混合的滤过物在旋转蒸发器上在轻微氮气吹扫且 60℃ 的浴温下真空蒸馏。在去除主要的甲醇馏出物之后, 将混合物在轻微真空吹扫下进一步以 60℃ / 10 ~ 15 托脱挥发分 3 小时。官能化引发剂化合物 (开环环氧化油酸甲酯) (261.6 克) 是清澈的、淡金黄色油, 通过滴定法测定它具有 4.374% 的羟基和 0.02meq/g 的酸值。

[0151] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物 (淡金黄色油)。

[0152] 起始试剂:

[0153] 官能化引发剂化合物 (0.1234 克)

[0154] 环氧丙烷 (0.5934 克)

[0155] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇 / 三羟甲基丙烷中 (0.0125 克, 以在产物中提供 514ppm 的 DMC 催化剂, 以装入反应物的总质量计) 的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0156] 将所有试剂装入氮气氛干箱中的反应器小瓶内, 并且在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃ 脱挥发分 30 分钟之后, 最终液体产物的质量是 0.7288 克。这表示在丙氧基化反应中大约 100% 的产率。

[0157] 对比实施例 6. 油酸的环氧化 - 开环低聚物的丙氧基化

[0158] 将油酸 (Sigma-Aldrich, 技术级别) (20 克) 和乙酸 (1.42 克) 添加到包含磁性搅拌棒的 250-mL 锥形烧瓶中。当在 25℃ 搅拌混合物时, 慢慢地将 96% 硫酸 (1.6 克) (酸催化剂) 逐滴加入油酸 / 乙酸混合物中。在添加硫酸时, 混合物稍变暗橙色。将反应混合物放入 40℃ 的水浴中。

[0159] 当在 40℃ 水浴中搅拌时, 在 15 分钟内以小部分添加 30% 的含水过氧化氢 (8.20

克)。将混合物的温度升到 55℃并且在早期添加过氧化氢的期间混合物变淡黄色。将所得的淡黄乳液在 40℃的水浴内搅拌 16.5 小时。在这个额外的反应时间内,混合物为不能搅拌的米色糊状物。

[0160] 将不能搅拌的糊状物在水浴内慢慢地从 40℃加热到 75℃,并使其反应 2 小时。在加热到 75℃时,混合物变成可搅拌的溶液(乳液)。然后将水(100mL)添加到 75℃的乳液中,使温度降至 55℃。然后将反应混合物从水浴上移走并在搅拌的同时进一步使其冷却。在温度降至大约 50℃时,固体开始在混合物内形成,从而使磁性搅拌变得困难。

[0161] 添加乙酸乙酯(75mL),以提供清澈的、上部有机层和水层。将混合物转入分液漏斗并且除去下部的水层。用水进一步洗涤有机层 3 次。在每次洗涤期间添加小部分额外的乙酸乙酯以保持清澈的有机层。然后使用旋转蒸发器在保持在 80℃的水浴下蒸馏有机层以使产物熔化。在蒸馏期间慢慢减少压力直到去除大部分溶剂。将熔融产物进一步以 80℃/10 ~ 15 托脱挥发分,当加热时提供清澈的、粘稠状浅黄色油(21.8 克)。当冷却时油固化形成浅色的固体。

[0162] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物(淡黄色油)。

[0163] 起始试剂:

[0164] 官能化引发剂化合物(0.1226 克)

[0165] 环氧丙烷(0.5941 克)

[0166] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇 / 三羟甲基丙烷中(0.0486 克,以在产物中提供 1940ppm 的 DMC 催化剂,以装入反应物的总质量计)的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0167] 将所有试剂装入氮气氮干箱中的反应器小瓶内,并且在 90℃下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃脱挥发分 30 分钟之后,最终液体产物的质量是 0.7653 克。这表示在丙氧基化反应中 100%的产率。

[0168] 对比实施例 7. 油酸的环氧化 / 部分开环低聚物的丙氧基化

[0169] 将油酸(Sigma-Aldrich,技术级别)(290 克)添加到 500-mL 的三颈圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、玻璃-塞的添加入口、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。将混合物加热到 50℃并在 700rpm 下搅拌。将含水的 50%过氧化氢(合计 74.8 克)和 90%蚁酸(合计 16.9 克)在 50℃且 700rpm 下以四个部分循序各自加入到反应混合物中,并且在 2 小时的添加时期内在添加之间搅拌 30 ~ 50 分钟。在每次添加过程中,添加总过氧化氢料的四分之一,随后添加总蚁酸的四分之一。蚁酸作为环氧化催化剂并且部分可以与环氧油酸反应。在四次添加步骤期间添加每次过氧化氢 / 蚁酸之后在 61℃的最高温度下通常观察到缓慢的放热。

[0170] 根据需要在由暖气罩提供的循环热的条件且根据需要在由源自热风枪的冷空气提供的冷却条件下,将反应在 50℃的定点下搅拌。在另外的 1.5 小时搅拌期间通过反应放出的热将混合物的反应温度保持在 50 ~ 60℃之间。

[0171] 此时,将淡桃色的反应混合物加热到 60℃的定点。此外,仅仅在循环外部加热和 / 或空气冷却的条件下,反应放出的热使反应温度保持在 60 ~ 65℃下。使混合物在 700rpm 且在 60 ~ 65℃的反应温度下搅拌另外 3 小时,直到反应的放热现象减弱。

[0172] 然后搅拌增加到 800rpm 并且在 60℃搅拌混合物额外 5 小时,然后使其冷却到室温。在 25℃,混合物由微微粘性的淡粉红色乳液组成。添加乙酸乙酯(100mL)并且将混合

物转入分液漏斗。使用另外的乙酸乙酯(300mL,总计 400mL)漂洗反应器并且进一步稀释反应混合物。混浊的有机层在使用热风枪轻微加温下变得清澈。从淡桃红色有机层中去除下部水层(20mL)。

[0173] 然后用 100mL 份的水洗涤有机层五次。使用每个水洗分离来去除微细乳化的碎片层。然后使用旋转蒸发器在温度定在 60℃的水浴条件下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢地减少到 10 ~ 15 托,直到在 2.5 小时蒸馏期间去除大部分溶剂。将熔融产物进一步以 70℃/10 ~ 15 托脱挥发分 30 分钟,从而当加热时提供桃色的油(317.1 克)。当冷却时,油固化成桃色的固体。官能化引发剂具有 5.038%的 OH 和 2.313meq/g 的酸值。

[0174] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物(桃色油)。

[0175] 起始试剂:

[0176] 官能化引发剂化合物(0.1223 克)

[0177] 环氧丙烷(0.7880 克)

[0178] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇/三羟甲基丙烷中(0.0121 克,以在产物中提供 394ppm 的 DMC 催化剂,以装入反应物的总质量计)的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0179] 将所有试剂装入氮气氛干箱中的反应器小瓶内,并且在 90℃下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃下脱挥发分 30 分钟之后,最终液体产物的质量是 0.7466 克。这表示在丙氧基化反应中大约 78%的产率。

[0180] 对比实施例 8. 环氧化/部分开环的低聚油酸/己二酸混合物的丙氧基化

[0181] 将油酸(Sigma-Aldrich,技术级别)(270 克)和己二酸(30 克)添加到 1 升的三颈圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、玻璃-塞的添加入口、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。在 25℃下,己二酸没有完全溶于反应混合物中。

[0182] 在以 600rpm 搅拌的同时,将第一份含水 30%的过氧化氢(19.1 克)在 25℃下添加到油酸/己二酸混合物中。然后在 25℃下将含水的 50%硫酸(40 克)(酸催化剂)添加到搅拌的混合物中。在添加硫酸时,将反应温度增到 30℃。

[0183] 然后在以 600rpm 搅拌的同时将混合物加热到 50℃的定值。由于反应放出的热,温度升高到 58℃。在反应 30 分钟之后,向 50℃的反应混合物中添加第二份含水的 30%过氧化氢(25.0 克)。在 50℃下搅拌 1.5 小时之后,在 50℃下向搅拌的反应混合物中添加第三份(31.5 克)和第四份(43.3 克)含水的 30%过氧化氢。在 2 小时反应内添加总共 118.9 克的 30%过氧化氢。

[0184] 用玻璃塞代替冷却的冷凝器,并在 1 小时内慢慢地分阶段地将混合物加热到 80℃的定值。缓慢但稳定的放热量需要交替加热和偶尔冷却反应器从而将反应温度保持在 80 ~ 85℃。在 1 小时之后,稳定温度并且用外部加热使用暖气罩将其保持在 80℃。在以 600rpm 搅拌的同时使桃色的乳液在 80℃反应额外 14 小时。

[0185] 以 600rpm 搅拌的同时,将乙酸乙酯(200mL)在 80℃下添加到桃色乳液中。然后搅拌减少至 250rpm 并且使混合物冷却到 25℃。将混合物转入分液漏斗。在产物混合物中观察到少量的固体。用额外乙酸乙酯(500mL,总计 700mL)漂洗反应器并且进一步稀释反应混合物。从淡桃色有机层去除下部的水层。

[0186] 然后用(60 ~ 80℃)的温水洗涤有机层若干次。当用温水洗涤加热有机相时,在有机层中的固体溶解。使用旋转蒸发器在设置在 80℃的水浴温度下蒸馏有机层。在蒸馏期

间将压力慢慢地减少到 10 ~ 15 托,直到去除大部分溶剂。进一步以 80℃ /10 ~ 15 托将熔融产物脱挥发分,以当加热时提供浅黄色油 (310.5 克)。当冷却时油固化成白色固体。官能化引发剂化合物具有 4.704% 的 OH 和 3.239meq/g 的酸值。

[0187] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物 (白色固体)。

[0188] 起始试剂:

[0189] 官能化引发剂 (白色固体) (0.1211 克)

[0190] 环氧丙烷 (0.7872 克)

[0191] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇 / 三羟甲基丙烷中 (0.0121 克,以在产物中提供 394ppm 的 DMC 催化剂,以装入反应物的总质量计) 的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0192] 将所有试剂装入氮气氛干箱中的反应器小瓶中,并且根据描述的测试方法在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃ 下脱挥发分 30 分钟之后,最终液体产物的质量是 0.9205 克。这表示在丙氧基化反应中 100% 的产率。

[0193] 对比实施例 9. 甲酰氧基化油酸甲酯的丙氧基化

[0194] 将油酸甲酯 (Aldrich, 技术级别) (300 克) 和乙酸丙酯 (50 克) 添加到 1 升的三颈圆底烧瓶,该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、上端具有真空 / 氮气入口的冷凝器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。

[0195] 当以 300rpm 搅拌时,将 95 ~ 97% 的蚁酸 (400 克) 添加到油酸甲酯 / 乙酸丙酯混合物中。添加第一份大约一半的蚁酸,提供均匀的溶液。添加剩余的蚁酸料,提供二相混合物。在搅拌的同时将含水的 70% 高氯酸 (1 克) 添加到二相混合物中。在添加高氯酸时二相混合物变成暗棕色。

[0196] 将搅拌速度增加到 500rpm 并将混合物抽真空,然后用氮气再充填 10 次以除去空气。然后在氮气下以 500rpm 搅拌的同时,将混合物加热到 100℃。当温度增加时,混合物变成更加暗的颜色且更均质。在 90 ~ 95℃,混合物是暗红棕色的并且基本上是均质的。

[0197] 使混合物在 100℃ 反应 19 小时,同时在氮气下以 500rpm 搅拌。然后将黑棕色溶液冷却到 60℃ 并且以 4×50mL 的部分添加水 (总计 200mL)。每次添加 50mL 的水从而提供更好的相分离,形成黑色上层和较淡颜色的大体上含水的下层。让二相混合物冷却至 25℃ 并且将其倒入分液漏斗,使用乙酸乙酯 (50mL) 漂洗反应器。

[0198] 从黑色上部有机层分离并保留下部水层 (508 克)。用水 (200mL) 洗涤黑色有机层,并且将无色的、下部水相与先前分离的水层 (总计 739 克) 混合。用水 (100mL) 再次洗涤有机层,将水与先前的水层 (总计 855 克) 混合。将有机层转入锥形烧瓶中,并用乙酸乙酯漂洗分液漏斗。

[0199] 将混合的水层转入分液漏斗。在没有相分离的情况下添加乙酸乙酯 (100mL)。在没有相分离的情况下添加乙酸丙酯 (100mL)。最后添加二氯甲烷 (50L) 以提供较少的橙色上层和主要的浅黄色下层的相分离。下层 (850 克) 是分离且丢弃的相。用水 (50 克) 洗涤上层,并且分离并且丢弃清澈的、无色水层。将橙色有机层与先前洗涤的有机层在锥形烧瓶中混合。

[0200] 将水 (200mL) 添加到锥形烧瓶中的有机层。添加少部分碳酸钙 (总计 25 克),同时搅拌直到中和水层。将混合物转入分液漏斗并且与在相界面的乳液 (“碎片”) 层一起除去水相。然后用水洗涤有机层两次 (200mL 每次洗涤),其中用每次水洗去除小的碎片层。

[0201] 使用旋转蒸发器在水浴温度设置在60℃下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢减小到10～15托,直到除去大部分溶剂。使产物以60℃/10～15托进一步脱挥发分,从而当加热时提供暗褐色油(310.3克)。当冷却至室温时在混合物中形成一些固体沉淀。

[0202] 将由油酸甲酯(50.0克)和甲醇(45.0克)甲酰氧化化获得的产品添加到单颈的250-mL圆底烧瓶中。使混合物旋流从而提供均质的浅棕色溶液。添加96%硫酸(0.48克)(酸催化剂),从而提供稍黑的溶液。将烧瓶放入在旋转蒸发器上的60℃水浴中以使其旋转混合。通过在60℃的水浴内旋转搅拌混合物16小时。

[0203] 将混合物与用于漂洗反应器的乙酸乙酯(100mL)一起转入分液漏斗。用水(100mL)洗涤黑色有机层并分离下部水相。然后用额外部分的水(每次50mL)洗涤有机层若干次。

[0204] 使用旋转蒸发器在水浴温度设置在80℃的情况下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢地降到10托,直到除去大部分溶剂。将官能化引发剂化合物进一步以80℃/10托脱挥发分2小时,从而提供清澈的、暗橙棕色油(48.5克)。

[0205] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物(清澈的暗橙棕色油)。

[0206] 起始试剂:

[0207] 官能化引发剂(暗橙棕色油)(0.1202克)

[0208] 环氧丙烷(0.5939克)

[0209] 在20:1wt/wt Voranol*2070多元醇/三羟甲基丙烷中(0.0122克,以在产物中提供504ppm的DMC催化剂,以装入反应物的总质量计)的3wt%DMC浆液催化剂组合物。

[0210] 将所有试剂装入氮气氮干箱中的反应器小瓶内,并且在90℃下聚合21小时。在氮吹扫除去任何未反应的PO的条件下在90℃下脱挥发分30分钟之后,最终液体产物的质量是0.7262克。这表示在丙氧基化反应中100%的产率。

[0211] 对比实施例10. 用过氧化氢处理的甲酰氧化油酸甲酯的丙氧基化

[0212] 将油酸甲酯(Aldrich,技术级别)(254.0克)和乙酸丙酯(50克)添加到1升的三颈圆底烧瓶中,该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、上端具有真空/氮气入口的冷凝器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。

[0213] 当以300rpm搅拌时,将95～97%蚁酸(95.9克)添加到油酸甲酯/乙酸丙酯的混合物中,从而提供清澈的、均质橙色溶液。将含水的70%高氯酸(0.5克)添加到混合物中,同时搅拌。当添加高氯酸时均匀混合物变成较暗的橙棕色。

[0214] 将搅拌速度增加到400rpm并将混合物抽真空,然后用氮气再充填8次以除去空气。然后将混合物加热到100℃,同时在氮气下以400rpm搅拌。当温度升高时,混合物变成更黑的颜色。在100℃下,混合物是暗红棕色的。

[0215] 使混合物在100℃反应8小时,同时在氮气下以400rpm搅拌。然后停止加热并让混合物冷却至25℃,并搅拌额外13小时。在搅拌的同时将水(150克)添加到暗褐色反应混合物中,从而提供较淡的橙棕色溶液。将含水的50%过氧化氢(17克)添加到25℃的溶液中。将搅拌增加到600rpm并将混合物加热到50℃的定点。将混合物在50℃搅拌1小时45分钟,从而提供淡橙色的乳化溶液。

[0216] 然后将第二部分的50%过氧化氢(17克,总计34克)添加到50℃的混合物中,同时以600rpm搅拌。使混合物在50℃下搅拌15分钟,然后将温度升到70℃。在70℃下搅拌

混合物 50 分钟。将最后部分的 50%过氧化氢 (14.5 克, 总计 48.5 克) 在 70℃ 下添加到亮黄的反应混合物中。使混合物在 70℃ 下反应额外 2.5 小时, 同时以 600rpm 搅拌。停止加热和搅拌, 并使混合物冷却至 25℃。

[0217] 将反应混合物与乙酸乙酯 (50mL) 反应器漂洗液一起转入分液漏斗。用水洗涤有机层四次。在有机层中添加少量的粉末氧化锌, 直到溶液达到酸碱度试纸的中性。然后用水洗涤有机层另外三次。使用旋转蒸发器在水浴温度设置在 60℃ 的情况下蒸馏有机层。在蒸馏期间慢慢将压力降到 20 托, 直到除去大部分的溶剂。将产品进一步以 60℃ /10 ~ 15 托脱挥发分 3 小时, 从而提供暗金色油 (273.2 克)。当冷却至室温时, 在混合物中产生一些雾态。

[0218] 将产物 (暗金色的油) (200.0 克) 添加到 1 升的三颈圆底烧瓶中, 该烧瓶配备有机械搅拌器、装有上端具有氮气入口的冷凝器的 Dean-Stark 分水器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。将反应器内容物加热到 60℃, 同时以 400rpm 搅拌。

[0219] 将溶于甲醇 (179 克) 的 96% 硫酸 (1.90 克) (官能化催化剂) 的溶液添加到 60℃ 的反应器内容物中, 同时以 400rpm 搅拌, 以提供清澈的橙色溶液。在 5 分钟内, 在 60℃ 的反应混合物内部观察到一些气泡和轻微的回流。将反应温度升到 64℃ 以在 1 小时中分离和收集头馏份 (16mL)。接近时间结束时, 反应混合物内部的回流和气泡显著减少。

[0220] 将反应温度升到 66℃ 以在 1 小时中分离和收集另外的头馏份 (15mL)。然后将反应温度升到 70℃ 以在 1 小时中分离和收集另外的头馏份 (23mL)。然后停止加热并使反应混合物冷却至 25℃。

[0221] 将混合物与用于漂洗反应器的乙酸乙酯 (100mL) 一起转入分液漏斗中。用水充分洗涤暗琥珀色的有机层, 直到通过酸碱度试纸测定水洗涤液仅仅微酸性至中性。用旋转蒸发器在水浴温度设置在 60℃ 的情况下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢地减少到 20 托, 直到除去大部分溶剂。使产物进一步以 60℃ /10 ~ 15 托脱挥发分, 从而当加热时提供暗琥珀 - 橙色的油 (199.5 克)。当产物 (官能化引发剂) 冷却至室温时观察到一些结晶。

[0222] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物 (暗琥珀 - 橙色的油)。

[0223] 起始试剂:

[0224] 官能化引发剂 (暗琥珀 - 橙色的油) (0.1233 克)

[0225] 环氧丙烷 (0.5924 克)

[0226] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇 / 三羟甲基丙烷中 (0.0120 克, 以在产物中提供 495ppm 的 DMC 催化剂, 以装入反应物的总质量计) 的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0227] 将所有试剂装入氮气氛干箱中的反应器小瓶内, 并且在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃ 下脱挥发分 30 分钟之后, 最终液体产物的质量是 0.7280 克。这表示在丙氧基化反应中约 100% 的产率。

[0228] 对比实施例 11. 脂肪酸甲酯 (FAME) 的开环狄尔斯 - 阿德耳加成物的丙氧基化

[0229] 将豆油 (600.0) 添加到 1 升的三颈圆底烧瓶, 该烧瓶配备有机械搅拌器、上端具有氮气入口的冷却冷凝器、暖气罩、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。将反应器内容物加热至 50℃, 同时以 400rpm 搅拌。

[0230] 将氢氧化钠球粒 (1.21 克) 添加到在隔膜封盖的锥形烧瓶中的甲醇 (131.7 克) 内, 锥形烧瓶备有磁性的搅拌棒。在稍加温的情况下搅拌混合物直到氢氧化钠溶解。然后

将氢氧化钠在甲醇中的溶液与锥形烧瓶的少量甲醇漂洗液一起添加到 1 升反应器中搅拌的 50℃豆油中。将混合的混合物加热至 60℃的定点并将搅拌升到 700rpm。

[0231] 在 60℃下搅拌乳化的黄色混合物 5 分钟,然后将温度升到 70℃。使混合物在 70℃反应 3.5 小时,同时以 700rpm 搅拌。在 70℃的整个反应期间,搅拌的同时保持混合物乳化。当停止搅拌时,混合物相分成 2 个清澈的相。

[0232] 使混合物冷却至室温并且与甲醇漂洗液转入分液漏斗。甲醇漂洗液由先前清澈的两相混合物产生乳胶层。然后添加水,但是这不会促使破坏乳胶层。添加盐酸直到下部水相达到酸碱度试纸的微酸性。这同样不会破坏乳胶层。

[0233] 添加乙酸乙酯,从而提供一些改善的相分离。下部水层是与主要的上部有机层分离的相。用乙酸乙酯萃取水层,从而提供清澈的下部水相和黄色的上部有机相。分离并且丢弃水层。将乙酸乙酯萃取物与先前分离的有机层混合。

[0234] 用水重复洗涤混合的有机相,直到水洗液不再呈现酸碱度试纸的酸性。使用旋转蒸发器在水浴温度设置在 60℃的条件下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢地减少到 20 托,直到除去大部分的溶剂。将 FAME 产物进一步以 70℃/10 ~ 15 托脱挥发分 3 小时,从而提供淡黄色的相对清澈的油 (605.6 克)。

[0235] 将 FAME 产物 (300 克) 添加到 1 升的双颈烧瓶中,该烧瓶配备有上端具有真空/氮气入口的 55℃的冷凝器、暖气罩、磁性搅拌棒、和与电子温度控制器连接的热电偶探头。搅拌的同时,将反应器抽成真空,然后用氮气再充填若干次以除去空气。

[0236] 将固体大块的碘 (1.20 克) (官能化催化剂) 在 25℃下添加到反应器中,同时在氮气的填充下搅拌。当碘溶于 FAME 时,混合物变成微红的橙色。在 30 分钟的期间将混合物加热到 175℃的定点。当加热混合物时混合物渐渐变成淡黄色并且在 175℃下是淡黄色的颜色。然后将温度的定点升至 250℃。在达到 250℃之后,使混合物在搅拌下反应 30 分钟。在 55℃冷凝器上观察到微量的缩合物。

[0237] 在 250℃下以单个部分添加第二部分的碘 (0.30 克,总计 1.50 克)。在初始轻微的放热 (6 ~ 8℃) 和轻微的颜色变深之后,混合物迅速地变成淡黄色。在氮气入口和冷凝器之间添加双向的适配器以使在 55℃冷凝器的上方进行连续的氮气吹扫。在 30 分钟的另外搅拌之后,在 250℃添加第三部分的碘 (0.30 克,总计 1.80 克)。在碘添加之后观察到基本上没有放热。将稍微暗黄色的混合物搅拌 10 分钟,然后停止加热,并使混合物冷却至 25℃。将混合物在 25℃且氮气填充/吹扫下搅拌 18 小时。

[0238] 在 25℃下将马来酐 (49.0 克) 添加到混合物中。在 20 分钟的期间在搅拌下将混合物加热到 225℃。在 5 分钟内将反应温度继续升高到 247℃,然后在 5 分钟内慢慢地降低至 246℃。再继续加热,使定点从 225℃升至 250℃。将琥珀-橙色混合物在 250℃下搅拌另外 30 分钟。

[0239] 然后在 250℃下将最后部分的碘 (0.30 克,总计 2.10 克) 添加到黑色的反应混合物中。观察到很少的放热 (< 1℃)。在 250℃另外的 30 分钟之后,停止加热,并将黑色的琥珀-棕色油转入贮藏容器中。

[0240] 黑色的琥珀-棕色油 (20 克) 和 1,2-丙二醇 (10 克) 添加到具有搅拌棒的厚壁玻璃压力管。压力管用具有密封胶圈的螺纹 Teflon®旋塞密封。把管放入铝加热器中并将混合物在 130℃下磁性搅拌 16.5 小时。将产物冷却至室温并使用作为溶剂的乙酸乙酯转入

添加漏斗中。用水洗涤有机层若干次以除去过量的 1,2- 丙二醇。然后使用旋转蒸发器在水浴温度设置在 60℃ 的条件下蒸馏有机层。在蒸馏期间将压力慢慢降低至 20 托,直到除去大部分溶剂。将产物进一步以 60℃ /10 ~ 15 托脱挥发分以提供开环的 FAME 狄尔斯-阿德耳加成物。

[0241] 如下丙氧基化官能化引发剂化合物(开环的 FAME 狄尔斯-阿德耳加成物)。

[0242] 起始试剂:

[0243] 官能化引发剂(0.1207 克)

[0244] 环氧丙烷(0.5933 克)

[0245] 在 20 : 1wt/wt Voranol*2070 多元醇/三羟甲基丙烷中(0.0123 克,以在产物中提供 508ppm 的 DMC 催化剂,以装入反应物的总质量计)的 3wt% DMC 浆液催化剂组合物。

[0246] 将所有试剂装入氮气氛干箱中的反应器小瓶内,并且在 90℃ 下聚合 21 小时。在氮吹扫除去任何未反应的 PO 的条件下在 90℃ 下脱挥发分 30 分钟之后,最终液体产品的质量是 0.5604 克。这表示在丙氧基化反应中约 72% 的产率。