(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117480199 A
(43)申请公布日 2024.01.30

(21)申请号 202280038012.6
(22)申请日 2022.05.16
(30)优先权数据
21176122.6 2021.05.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/063153 2022.05.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/248266 DE 2022.12.01
(71)申请人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森
(72)发明人 M·勒贝特 S·奥托 M·乌尔班 F·舒伯特 F·亨宁
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 谭邦会
(51)Int.Cl.
C08G 65/26(2006.01)
C08G 59/34(2006.01)
C08G 59/14(2006.01)
C08G 59/02(2006.01)
C08C 19/40(2006.01)
C08C 19/06(2006.01)

权利要求书3页 说明书25页

(54)发明名称

氢化的聚醚改性的聚丁二烯及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备氢化的聚醚改性的聚丁二烯的方法以及可通过该方法制备的氢化的聚醚改性的聚丁二烯,其中该方法包括以下步骤:a)使至少一种聚丁二烯(A)与至少一种环氧化试剂(B)反应,以得到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C);b)使所述至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)与至少一种羟基官能的化合物(D)反应,以得到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E);c)使所述至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)与至少一种环氧官能的化合物(F)反应,以得到至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G);d)使所述至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)氢化,以得到至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

CN 117480199 A

1.制备一种或多种氢化的聚醚改性的聚丁二烯的方法,其包括以下步骤:

a)使至少一种聚丁二烯(A)与至少一种环氧化试剂(B)反应,以得到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C);

b)使所述至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)与至少一种羟基官能的化合物(D)反应,以得到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E);

c)使所述至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)与至少一种环氧官能的化合物(F)反应,以得到至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G);

d)使所述至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)氢化,以得到至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

2.根据权利要求1所述的方法,其进一步包括两个步骤中的仅一个:

cc)使至少一种不具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G)与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G);

dd)使至少一种不具有封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

3.根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤a)中,所述至少一种聚丁二烯(A)的双键的>0%至<100%、优选>0%至70%、更优选1%至50%、还更优选2%至40%、甚至更优选3%至30%、特别优选4%至20%被环氧化。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述至少一种环氧化试剂(B)是优选由甲酸和过氧化氢原位形成的过甲酸,或包含优选由甲酸和过氧化氢原位形成的过甲酸。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,所述至少一种羟基官能的化合物(D)选自具有1至6个碳原子的单官能醇,优选选自具有2至4个碳原子的单官能醇,特别优选选自乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇和异丁醇。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,步骤c)中使用的所述至少一种环氧官能的化合物选自:

a.环氧烷,

优选地选自具有2至18个碳原子的环氧烷,

更优选地选自环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、顺式-2-环氧丁烷、反式-2-环氧丁烷、1,1-二甲基环氧乙烷和氧化苯乙烯,

和/或

b.缩水甘油基化合物,

优选地选自单官能缩水甘油基化合物,

更优选地选自苯基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、叔丁基苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、2-乙基已基缩水甘油醚、C_{12}/C_{14}脂肪醇缩水甘油醚和C_{13}/C_{15}脂肪醇缩水甘油醚。

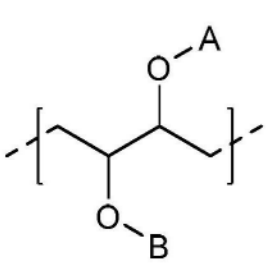
7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,在方法步骤d)中,所述聚醚改性的聚丁二烯(G)的双键的至少30%、优选至少60%、更优选至少90%、特别优选至少95%被氢化。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其特征在于,在至少一种氢化催化剂存在下用氢气进行步骤d),所述氢化催化剂优选基于镍、钯、铑和/或钌,特别地选自雷尼镍、活性炭上的钯和威尔金森催化剂。

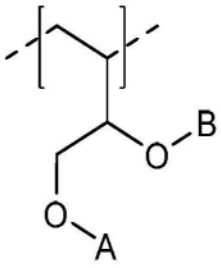
9.可通过根据权利要求1至8中任一项所述的方法获得的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

10.氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H),优选根据权利要求9所述,其特征在于,所述氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)包含选自以下的单元:

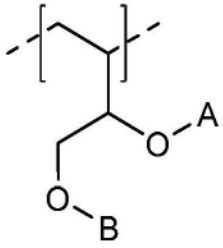
选自二价基团(S)、(T)和(U)的单元:



(S)

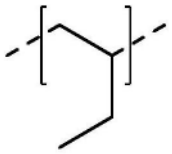


(T)

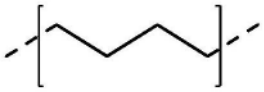


(U)

和选自二价基团(V)和(W)的单元:

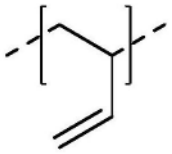


(V)

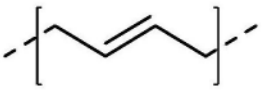


(W)

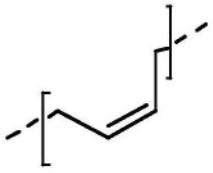
以及任选存在的选自二价基团(X)、(Y)和(Z)的单元:



(X)



(Y)



(Z)

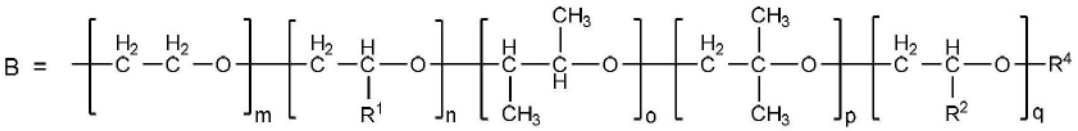
其中

A在每种情况下独立地是一价有机基团或氢基,

优选在每种情况下独立地选自具有1至6个碳原子的一价烃基,

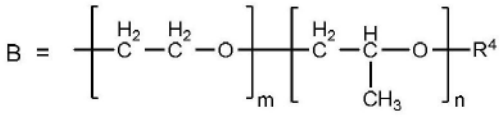
更优选在每种情况下独立地选自具有1至4个碳原子的烷基;

B在每种情况下独立地选自式(4a)的基团



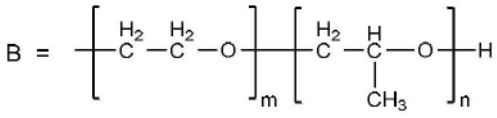
式(4a),

优选在每种情况下独立地选自式(4b)的基团



式(4b)，

更优选在每种情况下独立地选自式(4c)的基团



式(4c)；

R^1在每种情况下独立地选自具有1至16个碳原子的一价烃基，

优选在每种情况下独立地是具有1至16个碳原子的烷基、或苯基，

更优选在每种情况下独立地为甲基、乙基或苯基；

R^2是式-CH_2-O-R^3的基团；

R^3在每种情况下独立地选自具有3至18个碳原子的一价烃基；

优选在每种情况下独立地是烯丙基、丁基、具有8至15个碳原子的烷基，或可以被选自具有1至4个碳原子的烃基的一价基团取代的苯基；

更优选地为叔丁基苯基或邻甲苯基；

R^4在每种情况下独立地是具有1至18个碳原子的一价有机基团或氢，优选氢；

并且

m、n、o、p和q各自独立地为0至300、优选0至200、更优选0至100，条件是m、n、o、p和q的总和大于1、优选大于5、更优选大于10；

并且包括基团B中的单元的每个排列，其数量由下标m、n、o、p和q指定。

11.根据权利要求9或10所述的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)，其特征在于，所有单元(S)、(T)和(U)的总和除以所有单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总和为>0%，优选>0%至<100%，更优选>0%至70%，甚至更优选1%至50%，还更优选2%至40%，甚至更优选3%至30%，特别优选4%至20%。

12.根据权利要求9至11中任一项所述的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)，其特征在于，所述至少一种聚醚改性的聚丁二烯(H)中的所有单元(V)和(W)的总和除以所有单元(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总和为至少30%、优选至少60%、更优选至少90%、特别优选95%。

13.根据权利要求9至12中任一项所述的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)，其特征在于，原始聚丁二烯部分的数均摩尔质量M_n为200g/mol至20000g/mol、优选500g/mol至10000g/mol、特别优选700g/mol至5000g/mol。

14.根据权利要求9至13中任一项所述的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)，其特征在于，所述B基团的平均摩尔质量为100g/mol至20000g/mol、优选200g/mol至15000g/mol、特别优选400g/mol至10000g/mol。

15.根据权利要求9至14中任一项所述的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)，其特征在于，数均摩尔质量M_n为300g/mol至60000g/mol、更优选1000g/mol至15000g/mol、甚至更优选1500g/mol至10000g/mol、特别优选2000g/mol至5000g/mol。

氢化的聚醚改性的聚丁二烯及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种制备氢化的聚醚改性的聚丁二烯的方法以及可通过该方法制备的氢化的聚醚改性的聚丁二烯。

[0002] 具有侧挂聚醚基团的聚丁二烯是已知的,并且根据现有技术例如通过反应性官能化的聚丁二烯与聚醚的反应而制备。例如,Q.Gao等人在Macromolecular Chemistry and Physics(2013),214(15),1677-1687中描述了通过将聚乙二醇接枝到聚丁二烯主链上而制备的两亲聚合物梳状结构。根据JP 2011038003,将用马来酸酐单元官能化的聚丁二烯与氨基封端的聚醚反应。结果是马来化聚丁二烯,所述马来化聚丁二烯在梳状位置中具有经由酰胺基团或酰亚胺基团连接的聚醚基团。在类似的方法中,根据J.Wang,Journal of Applied Polymer Science(2013),128(4),2408-2413,将聚乙二醇加成到具有高比例1,2-丁二烯单体单元的聚丁二烯上,以形成酯键。通过JP 2002105209中公开的方法,通过环氧化的聚丁二烯与OH官能聚醚的加成来获得具有梳状结构的高分子量接枝聚合物。根据Polymer International(1995),38(3),219-225,H.Decher等人使用异氰酸酯封端的聚乙二醇加成到羟基官能的聚丁二烯上。

[0003] 还已知用于制备聚醚改性的聚丁二烯的方法,其中羟基官能的聚丁二烯与环氧化合物反应。例如,现有技术公开了OH封端的聚丁二烯的烷氧基化。

[0004] 例如,US 4994621 A描述了在四甲基氢氧化铵存在下,用环氧乙烷和环氧丙烷来烷氧基化羟基封端的聚丁二烯。EP 2003156 A1指出,由于结构原因和碱性催化剂溶解度差,OH封端的聚丁二烯的碱催化烷氧基化几乎不可能,而是优选双金属氰化物(DMC)催化。在烷氧基化中使用OH封端的聚丁二烯仅得到聚醚-聚丁二烯-聚醚三嵌段结构。根据EP 2003156 A1,这种嵌段结构是在聚氨酯制备中与其他反应组分混溶性差的原因。

[0005] 除了OH封端的聚丁二烯的烷氧基化之外,侧挂羟基官能的聚丁二烯的烷氧基化也是已知的。例如,Q.Gao等人在Macromolecular Chemistry and Physics(2013),214(15),1677-1687中描述了通过用环氧乙烷使侧挂羟基官能的聚丁二烯烷氧基化,来制备侧挂聚醚改性的聚丁二烯。首先通过聚丁二烯的环氧化、随后是环氧化的聚丁二烯与锂-聚丁二烯化合物的反应,并且最后是用甲醇HCl使反应产物质子化,来制备此处使用的侧挂羟基官能的聚丁二烯。该方法得到具有侧挂聚醚基团以及侧挂聚丁二烯基团二者的聚丁二烯。由于这里对于每个聚醚基团总是存在聚丁二烯基团,因此该方法得到具有低HLB值(HLB～亲水亲油平衡)的聚醚改性的聚丁二烯。此外,聚醚改性的聚丁二烯在聚丁二烯部分中支化。具有较高HLB值和/或无支链聚丁二烯部分的聚醚改性的聚丁二烯不能通过该方法制备。该方法的另一个缺点是使用有机金属化合物(n-BuLi和锂-聚丁二烯),由于它们对空气和湿度的高敏感性,这对工艺制度提出了特殊要求。这使得难以在工业上实施该方法。

[0006] 借助环氧化和进一步反应对聚丁二烯进行化学改性是从文献中已知的。环氧环开环通常通过与胺的反应发生。JP 53117030和DE 2943879描述了加入乙醇胺或二乙醇胺,EP 351135和DE 3305964描述了环氧基团与二甲胺的反应。DD 296286公开了在极性溶剂中将具有4至20个碳原子的伯胺和仲胺加成到环氧化的聚丁二烯上。还已知的是用脂肪酸来改性聚丁二烯。例如,DE 3442200描述了将C_6-C_{22}羧酸加成到环氧化的聚丁二烯上。这些文献

中没有公开反应产物的进一步烷氧基化。

[0007] 在本发明的上下文中,胺官能的聚丁二烯不是非常适合作为烷氧基化的起始化合物,因为它们赋予产物通常不希望的碱性特征,导致变色或例如抑制烷氧基化催化剂诸如双金属氰化物。

[0008] 根据现有技术,将醇和水加成到环氧化的聚丁二烯上似乎比加成胺和羧酸要困难得多。Qing Gao等人在J.Macromol.Sci.,Part A:Pure and Applied Chemistry(2013),50,297-301中描述了三氟甲磺酸催化将水加成到THF中的环氧化的聚丁二烯上。WO 2016/142249 A1的目的是通过将水或具有1至4个碳原子的醇加成到聚丁二烯的环氧基团上来制备玻璃状聚合物,并且限于制备具有300至2000g/mol的低摩尔质量和50%至80%的高含量的1,2-乙烯基和1,2-环乙烯基双键的OH官能的聚丁二烯。

[0009] 聚丁二烯和改性聚丁二烯在许多情况下被用作反应性组分或配制物成分,以便例如赋予聚合物疏水性或使它们柔韧并改善机械性质。然而,目前,由于对少数可用的三嵌段结构的限制,烷氧基化的聚醚改性的聚丁二烯的可能用途经常受到限制。因此,还没有办法在很大程度上改变聚醚改性的聚丁二烯的化学组成。此外,对于此类聚合物没有简单的制备方法。

[0010] 一般地不饱和化合物,特别是不饱和聚合物诸如聚丁二烯聚合物或聚丁二烯-异戊二烯共聚物的氢化原则上是已知的,并且可以用非均相和均相催化剂进行。

[0011] 本领域技术人员熟悉的氢化催化剂是例如镍型的,诸如雷尼镍,或者还有钯。虽然镍催化的反应通常以低反应速率为特征,但钯催化发生显著更快的反应。

[0012] 例如,DE 2459115A1描述了聚丁二烯在负载型钌催化剂存在下的氢化,并且DE 1248301 B描述了使用钴、镍、锰、钼和钨化合物(其通过铝还原剂施加到惰性载体材料上)作为有效的非均相氢化催化剂。DE 2457646A1还描述了一种基于钴的有效氢化催化剂,其由氯化钴(II)通过与内酰胺的锂盐、钠盐或钾盐的还原反应制备。

[0013] 此外,DE 2637767A1还描述了铑(威尔金森催化剂(Wilkinson'scatalyst))、铱和钌的三苯基膦盐作为聚丁二烯聚合物的1,2-乙烯基部分的氢化的选择性催化剂。此外,在EP 0279766A1中,威尔金森催化剂也有利地用作聚合物结合的催化剂。

[0014] EP 0545844 A1描述了一种作为均相催化剂的二茂钛催化剂,该催化剂通过用有机金属化合物原位还原而转化成其活性形式。

[0015] 然而,从现有技术中不知道氢化的聚醚改性的聚丁二烯,因此也不知道其制备方法。

[0016] 因此,本发明的目的是制备氢化的聚醚改性的聚丁二烯。

[0017] 现在令人惊讶地发现,制备氢化的聚醚改性的聚丁二烯的方法实现了这个目的,该方法包括以下步骤:

[0018] a)使至少一种聚丁二烯(A)与至少一种环氧化试剂(B)反应,以得到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C);

[0019] b)使所述至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)与至少一种羟基官能的化合物(D)反应,以得到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E);

[0020] c)使所述至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)与至少一种环氧官能的化合物(F)反应,以得到至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G);

[0021] d)使所述至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)氢化,以得到至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0022] 本发明的其他主题及其有利实施方案可以在权利要求书、实施例和说明书中找到。

[0023] 本发明的主题通过以下示例的方式进行描述,但无意将本发明限制于这些示例性实施方案。在以下指定范围、通式或化合物类别的情况下,这些不仅旨在涵盖明确提及的化合物的相应范围或组,而且还涵盖可以通过排除个别值(范围)或化合物而获得的化合物的所有子范围和子组。在本说明书的上下文中引用文献的情况下,其全部内容旨在构成本发明的公开内容的一部分。

[0024] 在下文中陈述了平均值的情况下,除非另有说明,否则这些值是数值平均值。在下文中陈述了通过测量确定的测量值、参数或材料性质的情况下,除非另有说明,否则这些是在25℃并且优选在101 325Pa的压力(标准压力)下测量的测量值、参数或材料性质。

[0025] 在本发明的上下文中,数均摩尔质量M_n、重均摩尔质量M_w和多分散性(M_w/M_n)优选通过如实施例中所述的凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0026] 在下文中以“X至Y”的形式陈述数值范围的情况下,其中X和Y表示数值范围的限值,除非另有说明,否则这与陈述“从至少X直至Y并包括Y”同义。因此,除非另有说明,否则所述范围包括范围限值X和Y。

[0027] 术语“侧挂”、“横向”和“在梳状位置中”被同义地使用。

[0028] 只要分子/分子片段具有一个或多个立体中心或可以由于对称性而分化为异构体或可以由于其他效应例如受限旋转而分化为异构体,所有可能的异构体都包括在本发明中。

[0029] 下式描述了由任选的重复单元(重复单元),例如重复片段、嵌段或单体单元构成,并且可以具有摩尔质量分布的化合物或基团。除非另有明确说明,否则单元的频率和数量由下标指定。式中使用的下标应视为统计平均值(数值平均值)。除非另有明确说明,否则使用的下标以及所报告下标的值范围应因此被视为实际存在的结构和/或其混合物的可能统计分布的平均值。下式中描述的化合物的各种片段或单元可以统计地分布。统计分布具有带有任何数量的嵌段和任何序列的嵌段结构,或者遵从随机化分布;它们也可以具有交替的结构或者沿着链形成梯度(在存在一个链的情况下);特别地,它们还可以产生其中具有不同分布的组可以任选地彼此跟随的任何混合形式。下式包括单元的所有排列。在本发明的上下文中描述了可以具有多个不同单元的化合物,诸如聚丁二烯(A)、环氧官能的聚丁二烯(C)、羟基官能的聚丁二烯(E)、聚醚改性的聚丁二烯(G)或氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H),这些因此可以以无序方式(例如以统计分布)或以有序方式出现在这些化合物中。此类化合物中单元的数量或相对频率的数字应视为对所有相应化合物的平均值(数值平均值)。作为实施方案的结果,特定实施方案可能导致对统计分布的限制。对于不受这种限制影响的所有区域,统计分布没有变化。

[0030] 因此,本发明首先提供了一种制备一种或多种氢化的聚醚改性的聚丁二烯的方法,其包括以下步骤:

[0031] a)使至少一种聚丁二烯(A)与至少一种环氧化试剂(B)反应,以得到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C);

[0032] b)使所述至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)与至少一种羟基官能的化合物(D)反应,以得到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E);

[0033] c)使所述至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)与至少一种环氧官能的化合物(F)反应,以得到至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G);

[0034] d)使所述至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)氢化,以得到至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0035] 优选地,本发明的方法另外包括以下两个任选步骤cc)和dd)中的仅一个:

[0036] cc)使至少一种不具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G)与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G);

[0037] dd)使至少一种不具有封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0038] 因此,优选地,本发明的方法包括步骤cc)或步骤dd),或者这两个步骤都不包括。

[0039] 不具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G)在下文中也称为(G1)。包含封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G)在下文中也称为(G2)。(G1)和(G2)都是聚醚改性的聚丁二烯(G)。

[0040] 不具有封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)在下文中也称为(H1)。包含封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)在下文中也称为(H2)。(H1)和(H2)都是氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0041] 优选地,本发明的方法另外包括以下任选存在的步骤e):

[0042] e)使所述至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的颜色变淡。

[0043] 步骤a)、b)、c)、cc)、d)、dd)和e)按该顺序进行,即按顺序a)、b)、c)、cc)、d)、dd)和e),其中步骤cc)、dd)和e)是任选存在的并且可以省略,其中包括步骤cc)或步骤dd)或不包括这两个步骤。这些方法步骤可以直接相互跟随。然而,该方法可以具有另外的上游步骤、中间步骤或下游步骤,诸如反应物、中间体和/或最终产物的纯化。

[0044] 通过根据本发明的方法,将有可能第一次获得氢化的聚醚改性的聚丁二烯,特别是在梳状位置具有聚醚基团的线性氢化的聚丁二烯。聚醚基团中的链长和单体序列可以在宽范围内变化。与聚丁二烯键合的聚醚基团的平均数量可经由环氧化和羟基官能化的程度以受控的方式调节,并在氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)中开辟了大的结构多样性。

[0045] 现有技术已知的将聚醚接枝到聚丁二烯上在实践中很少是定量的,并且反应产物通常含有自由比例的聚醚和可能未官能化的聚丁二烯。上述将OH官能聚醚经由它们的OH基加成到环氧化的聚丁二烯上同样通常是不完全的,并且产物含有残留的未转化的环氧基团。如果过量使用聚醚,则可以减少环氧基团的残留含量,但过量的聚醚会留在产物中,因为它们不能通过蒸馏除去。

[0046] 可根据本发明获得的在梳状位置具有聚醚基团的氢化的聚丁二烯优选基本上不含残留的环氧基团。根据本发明的方法产物优选地基本上不含游离聚醚组分。优选地,基本上所有的聚醚都经由醚键与聚丁二烯化学连接。因此,根据本发明的方法产物由于它们的高纯度而明显不同于目前从现有技术已知的化合物。

[0047] 在这种情况下优选地,在根据本发明的方法期间,使用稳定剂或抗氧化剂来稳定

反应物、中间体和产物，以避免不希望的双键的聚合反应。适用于此目的的是例如本领域技术人员已知的空间位阻酚，它们可以例如作为Anox®20、Irganox®1010(BASF)、Irganox®1076(BASF)和Irganox®1135(BASF)商购获得。

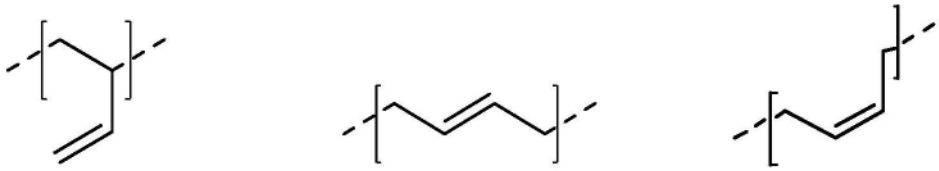
[0048] 进一步优选在惰性气氛下，例如在氮气下进行一个或多个或所有方法步骤。还优选地，反应物(A)以及中间体(C)、(E)和(G)，以及最终产物(H)，如果它们不是完全氢化而只是部分氢化，则尽可能地在排除空气的情况下储存。

[0049] 步骤a)

[0050] 在根据本发明的方法的步骤a)中，至少一种聚丁二烯(A)与至少一种环氧化试剂(B)反应以得到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)。

[0051] 在该反应中，聚丁二烯(A)的双键被转化为环氧基团。对聚丁二烯进行环氧化的各种方法(例如用过羧酸和过氧化氢进行环氧化)是本领域技术人员已知的，并且例如公开于CN 101538338、JP 2004346310、DD 253627和WO 2016/142249A1中。过甲酸特别适用于制备具有高比例1,4单元的环氧官能的聚丁二烯(C)，并且可以在过氧化氢存在下由甲酸原位形成。环氧化优选地在溶剂诸如甲苯或氯仿中进行，该溶剂在反应后和洗去任何过氧化物残留物后通过蒸馏除去。

[0052] 聚丁二烯(A)是1,3-丁二烯(buta-1,3-diene)的聚合物。1,3-丁二烯单体的聚合基本上用1,4和/或1,2键实现。1,4键产生所谓的1,4-反式单元和/或1,4-顺式单元，它们也统称为1,4单元。1,2键产生所谓的1,2单元。1,2单元带有乙烯基，并且也称为乙烯基1,2单元。在本发明的上下文中，1,2单元也称为“(X)”，1,4-反式单元称为“(Y)”，并且1,4-顺式单元称为“(Z)″：

[0053] 

1,2单元(X) *1,4*-反式单元(Y) *1,4*-顺式单元 (Z)

[0054] 单元中存在的双键类似地称为1,4-反式双键、1,4-顺式双键，或1,2双键或1,2乙烯基双键。1,4-反式双键和1,4-顺式双键也统称为1,4双键。

[0055] 聚丁二烯(A)因此是未改性的聚丁二烯。聚丁二烯(A)及其制备方法是本领域技术人员已知的。优选通过自由基、阴离子或配位链聚合进行制备。

[0056] 自由基链聚合优选以乳液聚合的形式进行。这导致所提到的三个单元的统计学存在。在低反应温度(约5℃)的情况下，乙烯基的比例下降。优选用过二硫酸钾(potassium peroxodisulfate)和铁盐或者用过氧化氢进行引发。

[0057] 在阴离子链聚合中，优选地用丁基锂引发链聚合。如此获得的聚丁二烯(A)含有约40％的1,4-顺式单元和50％的1,4-反式单元。

[0058] 在配位链聚合的情况下，优选地使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂、尤其是立体定向齐格勒-纳塔催化剂，其产生具有高比例1,4-顺式单元的聚丁二烯(A)。

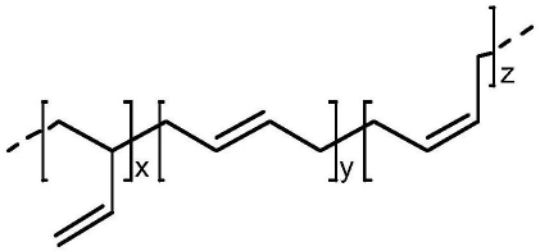
[0059] 由于副反应或其他反应，例如聚丁二烯的所得1,2和1,4单元的双键的进一步反应，1,3-丁二烯的聚合也可能产生支化的聚丁二烯(A)。然而，根据本发明使用的聚丁二烯

(A)优选是线性的,即无支链的聚丁二烯。聚丁二烯还可以包括小比例的除1,2单元、1,4-反式单元或1,4-顺式单元之外的单元。然而,优选地,基于至少一种聚丁二烯(A)的总质量,即基于使用的所有聚丁二烯(A)的总质量,1,2单元、1,4-反式单元和1,4-顺式单元的总和的质量比例为至少80%、优选至少90%、尤其是至少99%。

[0060] 对于根据本发明的方法,优选使用基于1,2单元和1,4单元的总和,具有0%至80%的1,2单元和20%至100%的1,4单元、更优选0%至30%的1,2单元和70%至100%的1,4单元、还更优选0%至10%的1,2单元和90%至100%的1,4单元、特别优选0%至5%的1,2单元和95%至100%的1,4单元的那些聚丁二烯(A)。

[0061] 因此,优选地,在所使用的所有聚丁二烯(A)的双键中,0%至80%为1,2乙烯基双键且20%至100%为1,4双键,更优选0%至30%为1,2乙烯基双键且70%至100%为1,4双键,甚至更优选0%至10%为1,2乙烯基双键且90%至100%为1,4双键,特别优选0%至5%为1,2乙烯基双键且95%至100%为1,4双键。

[0062] 因此,对于产物的本发明制备,优选使用式(1)的聚丁二烯(A)

[0063] 

式(1)

[0064] 其具有0%至80%的1,2乙烯基双键(下标x)和20%至100%的1,4双键(下标y和z的总和),更优选具有0%至30%的1,2乙烯基双键和70%至100%的1,4双键,甚至更优选地具有0%至10%的1,2乙烯基双键和90%至100%的1,4双键,特别优选地具有0%至5%的1,2乙烯基双键和95%至100%的1,4双键。1,4-反式双键(下标y)和1,4-顺式双键(下标z)的比率可自由变化。

[0065] 下标x、y和z给出了聚丁二烯(A)中相应丁二烯单元的数量。下标是至少一种聚丁二烯(A)的全部所有聚丁二烯聚合物的平均值(数均值)。

[0066] 所使用的式(1)的聚丁二烯(A)的平均摩尔质量和多分散性可自由变化。

[0067] 优选地,至少一种聚丁二烯(A)的数均摩尔质量M_n为200g/mol至20000g/mol、更优选500g/mol至10000g/mol、特别优选700g/mol至5000g/mol。

[0068] 可选地,优选地,至少一种聚丁二烯(A)的数均摩尔质量M_n为2100g/mol至20000g/mol、更优选2200g/mol至10000g/mol、特别优选2300g/mol至5000g/mol。

[0069] 进一步优选地,至少一种聚丁二烯(A)具有数值平均为5至360个、更优选10至180个、特别优选15至90个选自1,2单元、1,4-顺式单元和1,4-反式单元的单元。

[0070] 可选地,优选地,至少一种聚丁二烯(A)具有数值平均为35至360个、更优选40至180个、特别优选45至90个选自1,2单元、1,4-顺式单元和1,4反式单元的单元。

[0071] 进一步优选地,所使用的聚丁二烯(A)的粘度为50至50000mPas、更优选100至10000mPas、特别优选500至5000mPas(根据DIN EN ISO 3219:1994-10测定)。

[0072] 特别优选使用的聚丁二烯是来自Evonik Industries AG/Evonik Operations

GmbH的市售Polyvest® 110和Polyvest® 130产品,其具有以下典型指数:

[0073] Polyvest® 110:约1%1,2乙烯基双键、约24%1,4-反式双键、约75%1,4-顺式双键,数均摩尔质量M_n约2600g/mol,粘度(20℃)700-860mPas(根据DIN EN ISO 3219:1994-10),

[0074] Polyvest® 130:约1%1,2乙烯基双键、约22%1,4-反式双键、约77%1,4-顺式双键,数均摩尔质量M_n约4600g/mol,粘度(20℃)2700-3300mPas(根据DIN EN ISO 3219:1994-10)。

[0075] 特别优选使用的聚丁二烯还有可从Synthomer PLC获得的Lithene ultra AL和Lithene ActiV 50产品,其具有以下指数:

[0076] Lithene ultra AL:约40%1,2-乙烯基双键、约60%1,4双键,

[0077] Lithene ActiV 50:约70%1,2-乙烯基双键、约30%1,4双键。

[0078] 环氧化度是定量测定的,例如,借助于^{13}C NMR光谱或环氧值滴定(根据DIN EN ISO 3001:1999测定环氧当量),并且可以经由工艺条件,尤其是经由所使用的过氧化氢的量与聚丁二烯初始进料中双键的量的关系,以受控且可再现的方式进行调整。

[0079] 优选地,在根据本发明的方法的步骤a)中,至少一种聚丁二烯(A)的所有双键的>0%至<100%、更优选>0%至70%、甚至更优选1%至50%、还更优选2%至40%、甚至更优选3%至30%、特别优选4%至20%被环氧化。

[0080] 因此,优选地,环氧化度为>0%至<100%、更优选>0%至70%、甚至更优选1%至50%、还更优选2%至40%、还更优选3%至30%、特别优选4%至20%。

[0081] 原则上,可使用的环氧化试剂(B)是本领域技术人员已知的所有环氧化试剂。优选地,所述环氧化试剂(B)选自过氧羧酸(过羧酸、过酸),优选地选自间氯过苯甲酸、过氧乙酸(过乙酸)和过氧甲酸(过甲酸),尤其是过氧甲酸(过甲酸)。所述过氧羧酸优选地由相应的羧酸和过氧化氢原位形成。

[0082] 特别优选地,至少一种环氧化试剂(B)是优选由甲酸和过氧化氢原位形成的过甲酸,或包含优选由甲酸和过氧化氢原位形成的过甲酸。

[0083] 至少一种聚丁二烯(A)的环氧化优选在聚丁二烯链上在1,4双键处以统计分布发生。1,2双键的环氧化同样可以发生,并且同样在聚丁二烯链上在这些键处以统计分布发生。然而,与1,4双键的环氧化相比,1,2双键的环氧化不太有利。因此,反应产物含有在它们的环氧化度方面彼此不同的环氧官能的聚丁二烯聚合物。因此,所有所述的环氧化度应视为平均值。

[0084] 步骤b)

[0085] 在根据本发明的方法的步骤b)中,使至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)与至少一种羟基官能的化合物(D)反应,以得到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)。

[0086] 在该反应中发生至少一种羟基官能的化合物(D)加成到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)上(加成反应)。因此,该反应发生,从而在至少一种羟基官能的化合物(D)与至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)之间形成一个或多个共价键。该反应优选地包括(至少理想化的)反应步骤,其中至少一种羟基官能的化合物(D)的至少一个羟基对至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)的至少一个环氧基团进行亲核攻击,该至少一个环氧基团开环。

[0087] 原则上,在根据本发明的方法的上下文中,所有具有至少一个羟基的化合物都可以加成到聚丁二烯的环氧基团上。羟基官能的化合物(D)可以选自例如醇、羧酸和水。优选至少一种羟基官能的化合物(D)选自具有1至6个碳原子的单官能醇,更优选选自具有2至4个碳原子的单官能醇,特别优选选自乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇和异丁醇。这里也可以使用这些醇的任何所需混合物。然而,特别优选不使用甲醇作为羟基官能的化合物(D)。另一种合适的羟基官能的化合物(D)是水。水可以单独使用或与一种或多种其他羟基官能的化合物(D)混合使用。例如,可以在步骤b)中使用醇和水的混合物或羧酸和水的混合物。因此不必干燥至少一种羟基官能的化合物(D)(例如醇或羧酸)并使其不含水。

[0088] 羟基官能的化合物(D)的OH基与环氧官能的聚丁二烯(C)的环氧基团的摩尔比可以在宽范围内变化。然而,优选基于羟基与环氧官能的聚丁二烯(C)的环氧基团的化学计量比以化学计量过量使用羟基官能的化合物(D),以实现所有环氧基团的定量转化。因此优选地,在步骤b)中,所有羟基官能的化合物(D)中的羟基总数:所有环氧官能的聚丁二烯(C)中的环氧基团总数为>1:1至50:1、更优选2:1至35:1、甚至更优选3:1至30:1、尤其优选3:1至25:1。过量的化合物(D)可以在反应之后除去,例如通过蒸馏除去,并且如果需要可以再利用。

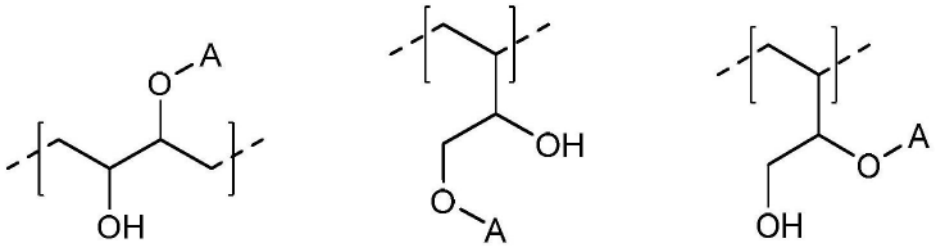
[0089] 在一个优选的实施方案中,反应在至少一种酸性催化剂的存在下进行。催化剂任选均匀地溶于反应混合物中或以固体形式不均匀地分布在其中,例如磺酸离子交换剂。在本发明的上下文中,优选催化剂诸如硫酸、磺酸和三氟乙酸,更优选三氟甲磺酸。因此优选地,在步骤b)中,使用酸,更优选硫酸、磺酸和/或三氟乙酸,尤其优选三氟甲磺酸,作为催化剂。

[0090] 选择酸的类型和用量以实现将至少一种羟基官能的化合物(D)非常快速和定量地加成到至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)的环氧基团上。基于反应混合物,优选使用浓度为1ppmw至1000ppmw(ppmw=质量ppm)、更优选浓度为50ppmw至300ppmw的三氟甲磺酸。

[0091] 至少一种环氧官能的聚丁二烯(C)与至少一种羟基官能的化合物(D)在酸性催化剂存在下的反应优选在20℃至120℃的温度范围内进行,并且上限受羟基官能的化合物(D)的沸点限制,或者当使用多种羟基官能的化合物(D)时,受最易挥发的羟基官能的化合物(D)的沸点限制。优选在50℃至90℃下进行反应。将组分搅拌几个小时,直到环氧基团尽可能完全转化。可以通过NMR光谱分析或通过已知的环氧值滴定法(如实施例中所述的)进行环氧基团的分析。优选地选择步骤b)中的反应条件,使得在步骤a)中产生的环氧基团的超过90%在开环下被转化。尤其优选地,在来自步骤b)的产物中,即在至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)中不再能检测到环氧基团。

[0092] 反应后,将酸性反应混合物中和。为此,原则上可以添加任何碱性中和剂。中和优选使用固体形式或水溶液形式的碳酸氢钠进行。可能过量的羟基官能的化合物(D)和任选存在的水优选通过蒸馏除去,并且根据需要将沉淀的盐过滤掉。在这种情况下,优选使用碳酸氢钠水溶液,因为获得颜色较淡的产品。

[0093] 环氧官能的聚丁二烯(E)中的每个环氧基团在被式A-OH的羟基官能的化合物(D)开环后,产生式(2a)、(2b)或(2c)的重复单元:

[0094] 

式(2a) 式(2b) 式(2c)

[0095] A在此优选是也可以带有另外的羟基的一价有机基团,或氢基。例如,如果使用具有1至6个碳原子的单官能脂族醇作为羟基官能的化合物(D),则A为具有1至6个碳原子的烷基。在将水作为羟基官能的化合物(D)的情况下,A是氢基,即A=H。例如,如果将羧酸用作羟基官能的化合物(D),则A是酰基。因此,每个转化的环氧基团产生至少一个侧挂OH基。如果,如在水的情况下,A=H,则每个转化的环氧基团产生恰好两个侧挂OH基。在所有其他情况下,即A≠H,每个转化的环氧基团都会产生恰好一个侧挂OH基。

[0096] 在根据本发明优选的具有主要比例的1,4单元的聚丁二烯(A)的情况下,式(2a)的那些在式(2a)、(2b)和(2c)的单元中占主导地位。

[0097] 优选地,基于式(2a)、(2b)和(2c)的单元的总数量,至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)具有20%至100%、更优选70%至100%、甚至更优选90%至100%、尤其优选95%至100%的式(2a)的单元。

[0098] 进一步优选地,基于至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)的所有单元的总数量,式(2a)、(2b)和(2c)的单元的比例合起来为>0%至<100%、更优选>0%至70%、甚至更优选1%至50%、还更优选2%至40%、还更优选3%至30%,尤其优选4%至20%。因此,优选地,羟基化度为>0%至<100%、更优选>0%至70%、甚至更优选1%至50%、还更优选2%至40%、还更优选3%至30%、特别优选4%至20%。在步骤b)中的转化完成后,羟基官能的聚丁二烯(E)的羟基化度对应于相应的环氧官能的聚丁二烯(C)的环氧化度。

[0099] 步骤c)

[0100] 在根据本发明的方法的步骤c)中,使至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)与至少一种环氧官能的化合物(F)反应,以得到至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)。

[0101] 来自步骤b)的至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)在步骤c)中用作与至少一种环氧官能的化合物(F)反应的起始化合物。在开环下并且优选在合适的催化剂存在下,在加聚反应中将至少一种环氧官能的化合物(F)(以下也简称为"单体"或"环氧单体"或"环氧化物")加成到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)的OH基上。这导致形成在梳状(侧挂)位置具有聚醚链的聚丁二烯,即导致形成至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)。聚醚改性的聚丁二烯(G)优选为在梳状(侧挂)位置用聚醚基团改性的线性聚丁二烯。因此,优选地,聚醚改性的聚丁二烯(G)具有线性聚丁二烯骨架和侧挂聚醚基团。

[0102] 步骤c)中的反应优选是烷氧基化反应,即环氧烷加聚到至少一种羟基官能的聚丁二烯(E)上。然而,步骤c)中的反应也可以用代替环氧烷的缩水甘油基化合物进行,或除了环氧烷之外用缩水甘油基化合物进行。

[0103] 因此,优选地,在步骤c)中使用的至少一种环氧官能的化合物选自环氧烷,更优选地选自具有2至18个碳原子的环氧烷,甚至更优选地选自具有2至8个碳原子的环氧烷,尤其

优选地选自环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、顺式-2-环氧丁烷、反式-2-环氧丁烷、1,1-二甲基环氧乙烷(isobutylene oxide)和氧化苯乙烯;和/或步骤c)中使用的至少一种环氧官能的化合物选自缩水甘油基化合物,更优选地选自单官能缩水甘油基化合物,尤其优选选自苯基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、叔丁基苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、2-乙基已基缩水甘油醚、C_{12}/C_{14}脂肪醇缩水甘油醚和C_{13}/C_{15}脂肪醇缩水甘油醚。

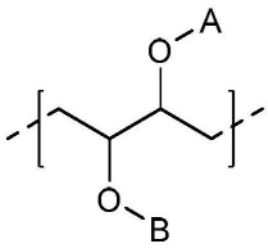
[0104] 单体可以以纯形式单独加入,以任何计量顺序交替连续地加入,或者以混合形式同时加入。所得聚醚链中的单体单元的顺序因此在最终产物中遵从嵌段分布或统计分布或渐变分布。

[0105] 通过根据本发明的方法,在聚丁二烯上构建侧挂聚醚链,其示例在于它们可以在结构和摩尔质量方面以受控和可再现的方式制备。

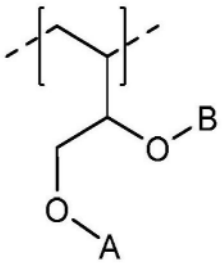
[0106] 单体单元的顺序可以通过在宽范围内的加入顺序而变化。

[0107] 侧挂聚醚基团的摩尔质量可以通过根据本发明的方法在宽范围内变化,并且经由所添加的单体与来自步骤b)的至少一种初始进料的羟基官能的聚丁二烯(E)的OH基的摩尔比的关系具体和可再现地控制。

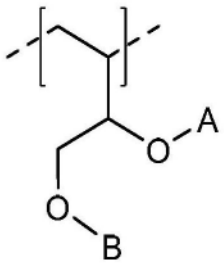
[0108] 聚醚改性的聚丁二烯(G)以及由其制备的相应的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)优选特征在于它们含有经由根据式(3a)、(3b)和(3c)的醚基团与聚丁二烯骨架键合的B基团

[0109] 

式(3a)



式(3b)



式(3c)

[0110] 如上文针对步骤b)所述,式(3a)、(3b)和(3c)中的A基团来自化合物A-OH,即步骤b)中使用的羟基官能的化合物(D)。如上面已经陈述的,在步骤b)中应区分两种情况,即A≠H或A=H。在第一种情况下,即A≠H,式(3a)、(3b)和(3c)中的基团A与式(2a)、(2b)和(2c)中的基团A相同。在第二种情况下,即A=H,式(3a)、(3b)和(3c)中的基团A在每种情况下独立地为H或基团B。例如,如果使用具有1至6个碳原子的单官能脂族醇作为羟基官能的化合物(D),则A是具有1至6个碳原子的烷基。例如,如果将羧酸用作羟基官能的化合物(D),则A是酰基。然而,如果使用水作为羟基官能的化合物(D),则在与一种或多种环氧官能的化合物(F)反应的情况下,式(3a)、(3b)和(3c)中的A是B基团;在没有反应的情况下,A仍然是氢。因此,每个转化的侧挂羟基基团产生恰好一个侧挂-O-B基团。基团B又由所用的至少一种环氧官能的化合物(F)的一种或多种单体组成,优选由两种或更多种单体组成。

[0111] 在本发明的上下文中,原则上可以使用本领域技术人员已知的所有烷氧基化催化剂,例如碱性催化剂诸如碱金属氢氧化物、碱金属醇盐、胺、胍、脒、磷化合物诸如膦类(三苯基膦),以及另外的布朗斯台德酸性催化剂和路易斯酸性催化剂,诸如$SnCl_4$、$SnCl_2$、SnF_2、BF_3和BF_3络合物,以及双金属氰化物(DMC)催化剂。任选地,可以省略烷氧基化催化剂的添

加。

[0112] 在进料环氧化物之前,即在加入所用的至少一种环氧官能的化合物(F)之前,将部分填充有起始物和任选存在的催化剂的反应器惰性化,例如用氮气惰性化。这是通过例如反复交替抽空和供应氮气来实现的。在最后一次注入氮气后将反应器抽空至低于200毫巴是有利的。这意味着第一量的环氧单体的添加优选在抽空的反应器中进行。在搅拌和任选冷却的同时计量加入单体,以除去释放的反应热并保持预选的反应温度。所用的起始物是至少一种羟基官能的聚丁二烯(E),或者可以使用通过本发明方法制备的聚醚改性的聚丁二烯(G)作为起始物,如下文进一步所述。

[0113] DMC催化

[0114] 优选使用锌/钴DMC催化剂,特别是含有六氰基钴酸(III)锌的那些。优选使用US 5 158 922、US20030119663、WO 01/80994中描述的DMC催化剂。催化剂可以是无定形的或结晶的。

[0115] 优选地,基于所形成的产物的总质量,催化剂浓度为>0ppmw至1000ppmw、更优选>0ppmw至700ppmw、尤其优选10ppmw至500ppmw。

[0116] 催化剂优选仅计量加入反应器一次。催化剂应优选地是清洁的、干燥的且不含能够抑制DMC催化剂的碱性杂质。催化剂的量应优选设定为对该方法提供足够的催化活性。催化剂可以固体形式或以催化剂悬浮液形式计量加入。如果使用悬浮液,则OH-官能起始物尤其适合作为悬浮介质。

[0117] 为了开始DMC催化的反应,可能有利的是首先用至少一种环氧官能的化合物(F)的一部分将催化剂活化,所述环氧官能的化合物(F)优选地选自环氧烷,尤其是用环氧丙烷和/或环氧乙烷进行活化。一旦烷氧基化反应在进行中,就可以开始连续添加单体。

[0118] 在步骤c)中的DMC催化的反应的情况下,反应温度优选为60℃至200℃、更优选90℃至160℃、尤其优选100℃至140℃。

[0119] 在步骤c)中的DMC催化的反应的情况下,内部反应器压力优选为0.02巴至100巴、更优选0.05巴至20巴、尤其优选0.1巴至10巴(绝对)。

[0120] 更优选地,步骤c)中的DMC催化的反应在100℃至140℃的温度和0.1巴至10巴的压力下进行。

[0121] 反应可以在合适的溶剂中进行,例如以降低粘度。在环氧化物加成结束时,优选随后进行一段时间的进一步反应以使反应进行到完成。进一步的反应可以例如通过在不添加反应物的反应条件(即维持例如温度)下的连续反应来进行。DMC催化剂通常保留在反应混合物中。

[0122] 一旦反应已经发生,就可以通过真空蒸馏、汽提或气提或其他除臭方法来去除未反应的环氧化物和任何其他挥发性成分。最终在<100℃下过滤最终产物,以去除任何混浊物质。

[0123] 碱催化

[0124] 作为DMC催化剂的替代物,还可以在步骤c)中使用碱性催化剂。尤其合适的是碱金属醇盐,诸如甲醇钠和甲醇钾,它们以固体形式或以其甲醇溶液的形式加入。此外,可以使用所有的碱金属氢氧化物,尤其是氢氧化钠和/或氢氧化钾,例如以固体形式或以水溶液或醇溶液的形式。此外,根据本发明还可以使用碱性氮化合物,优选胺、胍和脒,更优选叔胺诸

如三甲胺和三乙胺。

[0125] 基于起始物中OH基的量,优选使用浓度>0摩尔%至100摩尔%、更优选>0摩尔%至50摩尔%、尤其优选3摩尔%至40摩尔%的碱性催化剂。

[0126] 在步骤c)中的碱催化的反应的情况下,反应温度优选为80℃至200℃、更优选90℃至160℃、尤其优选100℃至160℃。

[0127] 在步骤c)中的碱催化反应的情况下,内部反应器压力优选为0.2巴至100巴、更优选0.5巴至20巴、尤其优选1巴至10巴(绝对)。

[0128] 更优选地,步骤c)中的碱催化反应在100℃至160℃的温度和1巴至10巴的压力下进行。

[0129] 所述反应可以任选地在合适的溶剂中进行。在环氧化物加成结束后,优选随后进行一段时间的进一步反应以使反应进行到完成。进一步的反应可以例如通过在不添加反应物的反应条件下的连续反应来进行。一旦反应进行到完成,就可以通过真空蒸馏、汽提或气提或其他除臭方法来去除未反应的环氧化物和任何其他挥发性成分。挥发性催化剂诸如挥发性胺类在此被去除。

[0130] 为了中和碱性粗产物,加入酸诸如磷酸或硫酸或羧酸诸如乙酸和乳酸。优选使用磷酸和乳酸水溶液。所使用的相应酸的量取决于事先使用的碱性催化剂的量。在酸存在下,优选在40℃至95℃下搅拌具有侧挂聚醚基团的碱性聚丁二烯,然后在<100毫巴和80℃至130℃的真空蒸馏中蒸馏至干燥。最后过滤中和的产物,优选在<100℃下过滤,以除去沉淀的盐。

[0131] 优选地,根据本发明的最终产物具有<0.2%的水含量(以基于最终产物总质量的质量比例指定)和<0.5mg KOH/g的酸值,并且实际上是不含磷酸盐的。

[0132] 作为起始物的产物

[0133] 仅在单个反应步骤,尤其是烷氧基化步骤中,并不总是可以实现最终产物的所需摩尔质量。特别是当长聚醚侧链是目标和/或来自步骤b)的起始物具有高OH官能度时,需要添加大量环氧单体。这有时不被反应器几何形状所允许。来自步骤c)的聚醚改性的聚丁二烯(G)在其每个侧挂聚醚基团的端部带有OH基,因此又适合作为用于构建高分子量的转化产物的起始物。在本发明的上下文中,它们是用于合成具有相对长聚醚基团的聚丁二烯的前体和起始化合物。因此,可以在步骤c)中以多个组成步骤转化至少一种环氧官能的化合物(F)。

[0134] 根据本发明,可以通过DMC催化或者使用上述碱性催化剂或酸性催化剂之一,通过新加入环氧单体来增加在步骤c)中借助DMC催化制备的产物的烷氧基化水平。可以任选地添加另外的DMC催化剂,以例如增加扩链中的反应速率。

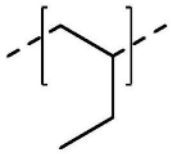
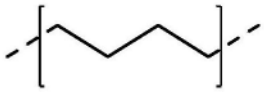
[0135] 来自步骤c)的在碱催化下制备的产物可以在碱性或酸性条件下或通过DMC催化被烷氧基化至更高摩尔质量。在步骤c)中,如果目的是使碱性前体与单体在碱催化下进一步反应,则有利地省去中和。可以任选地添加另外的碱性催化剂,以便例如增加扩链中的反应速率。

[0136] 步骤d)

[0137] 在根据本发明的方法步骤d)中,使所述至少一种聚醚改性的聚丁二烯(G)氢化,以得到至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0138] 这里,聚丁二烯(G)的C-C双键被部分或完全氢化。C-C双键因此被部分或完全转化为C-C单键。

[0139] 重复单元(X),如果被氢化,则转化为重复单元(V),并且重复单元(Y)或(Z)相应地转化为重复单元(W):

[0140]  

(V) (W)

[0141] 在这种情况下,聚醚改性的聚丁二烯(G)中存在的双键的优选至少30%、更优选至少60%、甚至更优选至少90%、尤其优选至少95%被氢化。氢化度优选借助^{1}H-NMR光谱测定,特别是如实施例中所述。

[0142] 进一步优选在氢化中使用溶剂,因为氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)通常具有高粘度。可以有利地使用的溶剂是,例如,单独或以混合物形式的水、烷烃、异烷烃、环烷烃、烷基芳族化合物、醇、醚和/或酯。有利地可使用的烷烃包括例如正已烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷和/或正十二烷。有利地可使用的环烷烃是例如环已烷、甲基环已烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、环十一烷、环十二烷和/或萘烷。有利地可使用的烷基芳族化合物是甲苯、二甲苯、异丙基苯、正丙基苯、乙基甲苯、三甲基苯、溶剂石脑油和/或大工业规模上可用的任何烷基苯。有利地可使用的醇是,例如,正丙醇、异丙醇和正丁醇。有利地可使用的醚是例如四氢呋喃,且有利地可使用的酯是例如乙酸乙酯和乙酸丁酯。特别有利地可使用的是芳族溶剂诸如甲苯、二甲苯和异丙基苯,或高沸点酯诸如乙酸丁酯,特别优选使用二甲苯和/或乙酸丁酯。可以有利地使用的溶剂的量可以由本领域技术人员容易地根据具体应用进行调节。基于聚醚改性的聚丁二烯(G)和溶剂的总质量,优选使用在0和90重量%之间、更优选在0和80%之间、甚至更优选在25和75%之间、尤其优选在40和60%之间的溶剂。

[0143] 氢化可以有利地在高压釜中进行。通过向封闭的反应容器中添加氢气,产生正压,即与大气压相比升高的压力。优选的压力在1巴和100巴之间、更优选在2巴和50巴之间、特别优选在3巴和10巴之间。

[0144] 所谓的气泡法中的氢化也是有利地可行的。在该方法中,反应混合物在开放的反应容器中进行,在该反应容器中,氢气在表面下方连续引入。在这种情况下,因此在大气压下进行氢化。

[0145] 无论氢化是在大气压下还是在正压下进行,优选确保反应体系充分良好的混合。

[0146] 氢化中的温度在宽范围内可变,并根据催化剂和聚醚改性的聚丁二烯(G)的特定反应体系进行调节。优选地,温度在25℃和200℃之间,更优选在60℃和175℃之间,并且特别优选在100℃和150℃之间。

[0147] 优选地,在至少一种氢化催化剂的存在下用氢气进行氢化。

[0148] 原则上,本领域技术人员已知的所有氢化催化剂都可以单独或以两种或更多种催化剂的混合物的形式用作催化剂。使用均相和/或非均相催化剂可能是有利的,由于在氢化后易于去除,因此使用非均相催化剂是优选的。

[0149] 优选可使用的贵金属催化剂例如基于铂、钯、铑、铱和钌。有利的非贵金属催化剂例如基于镍、铜、钴、锰、钼、钨和/或钛。所有催化剂可以以负载形式或以纯(即无负载)形式使用。

[0150] 进一步优选基于镍、钯、铑和/或钌的氢化催化剂。还更优选使用雷尼镍、活性炭上的钯、活性炭上的钌、或作为威尔金森催化剂(氯化三(三苯基膦)铑(I))的铑。特别优选使用雷尼镍、活性炭上的钯和/或威尔金森催化剂作为氢化催化剂。如果使用两种或更多种上述氢化催化剂的混合物,则雷尼镍和活性炭上的钯的混合物是优选的。

[0151] 所使用催化剂的量可以根据具体应用进行调节。选择所用的量使得至少可以进行氢化。基于待氢化的聚醚改性的聚丁二烯(G)的用量,所使用催化剂的量优选在0.1重量%和10重量%之间、更优选在0.2重量%和7重量%之间、特别优选在0.3重量%和5重量%之间。

[0152] 在氢化完成后,优选过滤反应混合物以除去存在的固体,诸如非均相催化剂。根据反应混合物的粘度,在过滤之前用合适的溶剂,优选乙酸丁酯或二甲苯稀释反应混合物可能是有利的。

[0153] 最后,对过滤后获得的滤液进行蒸馏,以除去高度挥发性组分,诸如所存在的溶剂,并分离出根据本发明的纯的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0154] 任选存在的步骤cc)和dd)

[0155] 在任选存在的步骤cc)中,至少一种不具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G)可以与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G)。

[0156] 在步骤cc)中,因此,至少一种不具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G1)可以与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(G2)。

[0157] 作为任选存在的步骤cc)的替代方案,在任选存在的步骤dd)中,至少一种不具有封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)可以与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0158] 在步骤dd)中,因此,至少一种不具有封端的聚醚基团的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H1)可以与至少一种封端试剂(I)反应,以得到至少一种包含封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(H2)。

[0159] “封端的聚醚基团”被理解为是指没有羟基的那些聚醚基团。

[0160] 在步骤cc)和dd)中,具有末端羟基的聚丁二烯(G1)或(H1)的B基团优选反应,以得到酯、醚、氨基甲酸酯和/或碳酸酯基团。聚醚的封端是本领域技术人员已知的,例如用羧酸和羧酸酐进行酯化,特别是使用乙酸酐进行乙酰化;用卤代烃进行醚化,特别是根据Williamson醚合成的原理用氯甲烷进行甲基化;通过OH基与异氰酸酯,特别是与单异氰酸酯诸如十八烷基异氰酸酯的反应进行氨基甲酸酯化;以及通过与碳酸二甲酯和碳酸二乙酯反应进行碳酸化。

[0161] 任选存在的步骤e)

[0162] 在任选存在的步骤e)中,至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)在颜色上可以变淡。

[0163] 氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)在这种情况下可以是不具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(H1)和/或具有封端的聚醚基团的聚醚改性的聚丁二烯(H2)。

[0164] 例如,可以通过添加活性炭,优选在合适的溶剂中的活性炭,或通过用过氧化氢处理来实现颜色变淡。颜色变淡可以优选地经由Gardner色值(根据DIN EN ISO 4630确定)来确定。这里优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的Gardner色值在颜色变淡方面减少至少1、优选至少2。

[0165] 氢化的聚醚改性的聚丁二烯

[0166] 本发明进一步提供在梳状(侧挂)位置用聚醚基团改性的氢化聚丁二烯,如可通过根据本发明的方法制备的。

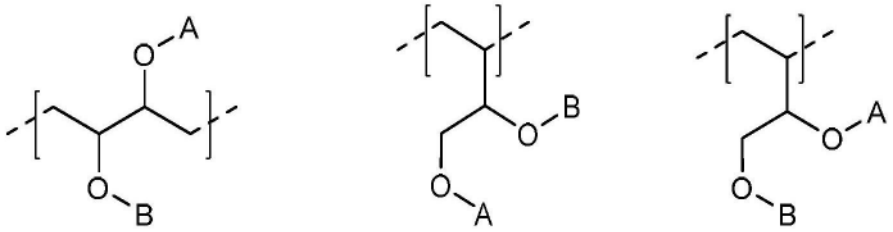
[0167] 因此,本发明进一步提供可通过根据本发明的方法获得的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0168] 氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)优选为在梳状(侧挂)位置用聚醚基团改性的线性的至少部分氢化的聚丁二烯。因此,优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)具有线性的、至少部分氢化的聚丁二烯骨架和侧挂聚醚基团。

[0169] 本发明同样进一步提供一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H),其优选通过根据本发明的方法获得,其特征在于,该氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)包括选自以下的单元:

[0170] 选自二价基团(S)、(T)和(U)的单元:

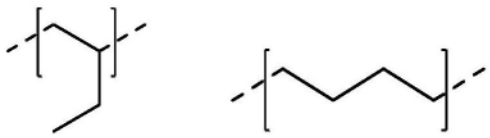
[0171]



(S) (T) (U)

[0172] 和选自二价基团(V)和(W)的单元:

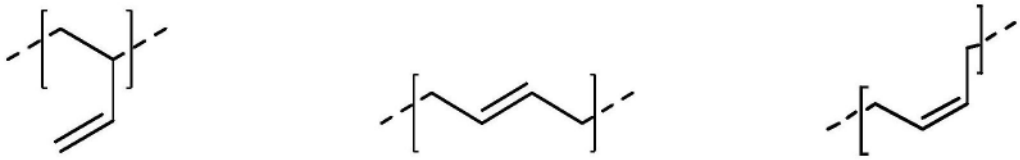
[0173]



(V) (W)

[0174] 以及任选存在的选自二价基团(X)、(Y)和(Z)的单元:

[0175]



(X) (Y) (Z)

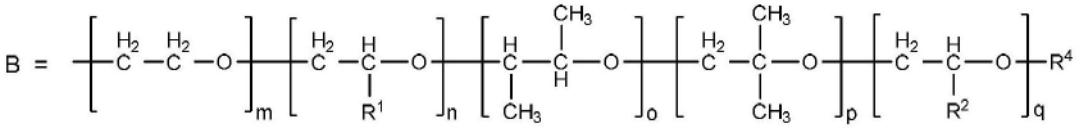
[0176] 其中

[0177] A在每种情况下独立地是一价有机基团或氢基,

[0178] 优选在每种情况下独立地选自具有1至6个碳原子的一价烃基,

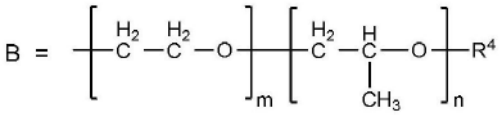
[0179] 更优选在每种情况下独立地选自具有1至4个碳原子的烷基；

[0180] B在每种情况下独立地选自式(4a)的基团

[0181] 

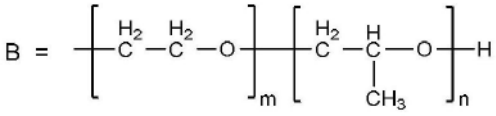
式(4a)，

[0182] 优选在每种情况下独立地选自式(4b)的基团

[0183] 

式(4b)，

[0184] 更优选在每种情况下独立地选自式(4c)的基团

[0185] 

式(4c)；

[0186] R^1在每种情况下独立地选自具有1至16个碳原子的一价烃基，

[0187] 优选在每种情况下独立地是具有1至16个碳原子的烷基、或苯基，

[0188] 更优选在每种情况下独立地为甲基、乙基或苯基；

[0189] R^2是式-CH_2-O-R^3的基团；

[0190] R^3在每种情况下独立地选自具有3至18个碳原子的一价烃基；

[0191] 优选在每种情况下独立地是烯丙基、丁基、具有8至15个碳原子的烷基，或可以被选自具有1至4个碳原子的烃基的一价基团取代的苯基；

[0192] 更优选地为叔丁基苯基或邻甲苯基；

[0193] R^4在每种情况下独立地是具有1至18个碳原子的一价有机基团或氢，优选氢；

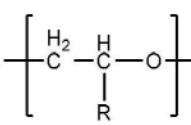
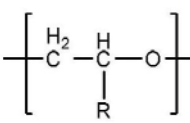
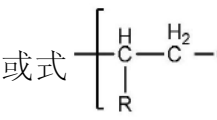
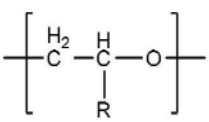
[0194] 并且

[0195] m、n、o、p和q各自独立地为0至300、优选0至200、更优选0至100，条件是m、n、o、p和q的总和大于1、优选大于5、更优选大于10；

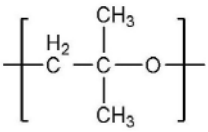
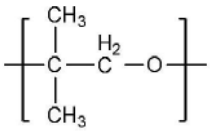
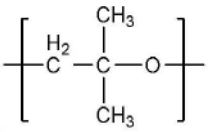
[0196] 并且包括基团B中的单元的每个排列，其数量由下标m、n、o、p和q指定。

[0197] 对于基团的术语“氢”是指氢基。

[0198] 基团R^1、R^2、R^3和R^4可以各自独立地是线性或支化的、饱和或不饱和、脂族或芳族、以及取代或未取代的。

[0199] 式(4a)中的通用符号(其中R＝R^1或R^2)或式(4b)和(4c)中的R＝CH_3表示式的单元或式的单元，但优选式的单

元。

[0200] 式(4a)中的通用符号  表示式  的单元或式  的单元,但优选式  的单元。

[0201] 进一步优选地,R^4基团在每种情况下独立地选自具有1至18个碳原子的一价烃基、酰基-C(=O)R^5、氨基甲酸酯基团-C(=O)NH-R^6、碳酸酯基团-C(=O)O-R^7和氢;R^4更优选在每种情况下独立地选自具有1至18个碳原子的烷基、具有1至18个碳原子的亚烷基、酰基-C(=O)R^5、氨基甲酸酯基团C(=O)NH-R^6、碳酸酯基团-C(=O)O-R^7和氢;尤其优选地,R^4是氢。

[0202] R^5在每种情况下独立地是具有1至18个碳原子、优选具有1至10个碳原子的烷基或烯基,更优选甲基。

[0203] R^6在每种情况下独立地是具有1至18个碳原子、优选具有6至18个碳原子的烷基或芳基。

[0204] R^7在每种情况下独立地是具有1至18个碳原子、优选具有1或2个碳原子的烷基。

[0205] 在该情况下优选地,所有单元(S)、(T)和(U)的总和(总数)除以所有单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总和(总数)为>0%至<100%、优选>0%至70%、更优选1%至50%、还更优选2%至40%、甚至更优选3%至30%、特别优选4%至20%。这意味着,单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总数的优选>0%至<100%、优选>0%至70%、更优选1%至50%、甚至更优选2%至40%、还更优选3%至30%、特别优选4%至20%是聚醚改性的。

[0206] 这里进一步优选地,至少一种聚醚改性的聚丁二烯(H)中的所有单元(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总和(总数)除以所有单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总和(总数)为<100%至>0%、更优选<100%至30%、甚至更优选99%至50%、甚至更优选98%至60%、还更优选97%至70%、最优选96%至80%。这意味着单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总数的优选<100%至>0%、更优选<100%至30%、甚至更优选99%至50%、甚至更优选98%至60%、还更优选97%至70%、最优选96%至80%不是聚醚改性的。

[0207] 氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)可以是部分氢化或完全氢化的。然而,优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)是完全氢化的。因此,优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)基本上不含不饱和基团。

[0208] 因此,进一步优选地,至少一种氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)中的所有单元(V)和(W)的总和(总数)除以所有单元(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总和(总数)为至少30%、更优选至少60%、甚至更优选至少90%、尤其优选至少95%。这意味着单元(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总数的至少30%、更优选至少60%、甚至更优选至少90%、特别优选至少95%是饱和的,并且单元(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)的总数的小于30%、更优选小于40%、甚至更优选小于10%、特别是优选小于5%是不饱和的。这优选借助^{1}H-NMR光谱测定,特别是如实施例中所述。

[0209] 应注意,聚醚基团B可能是不饱和的,例如,如果R^1和/或R^3是苯基。然而,芳族基团

优选不被氢化,并且在氢化后保持不变。

[0210] 氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的聚丁二烯部分的数均摩尔质量M_n、重均摩尔质量M_w和多分散性可自由变化。聚丁二烯部分被理解为是指源自该方法中使用的聚丁二烯(A)的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的组分。氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的聚丁二烯部分的数均摩尔质量M_n、重均摩尔质量M_w和多分散性因此等于由其制备氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的聚丁二烯(A)的数均摩尔质量M_n、重均摩尔质量M_w和多分散性。

[0211] 优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的聚丁二烯部分的数均摩尔质量M_n为200g/mol至20000g/mol、优选500g/mol至10000g/mol、尤其优选700g/mol至5000g/mol。

[0212] 可选地,优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的聚丁二烯部分的数均摩尔质量M_n为2100g/mol至20000g/mol、优选2200g/mol至10000g/mol、尤其优选2300g/mol至5000g/mol。

[0213] 聚丁二烯组分的数均摩尔质量M_n在此定义为基础聚丁二烯(underlying polybutadiene)(A)的数均摩尔质量M_n。

[0214] 进一步优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)平均具有5至360、特别优选10至180、尤其优选15至90个单元,其中所述单元选自(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)。

[0215] 可选地,进一步优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)平均具有35至360、特别优选40至180、尤其优选45至90个单元,其中所述单元选自(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)。

[0216] 优选地,基于氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的总质量,所有单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)加在一起的质量比例为至少50%、甚至更优选至少60%、还更优选至少70%、优选至少80%、甚至更优选至少90%、还更优选至少95%、还更优选至少99%、尤其优选100%。

[0217] 优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)基本上或完全由单元(S)、(T)、(U)、(V)、(W)、(X)、(Y)和(Z)组成。特别优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)基本上或完全由单元(S)、(T)、(U)、(V)和(W)组成。

[0218] 特别优选地,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的特征在于,基于所有单元(S)、(T)、(U)的总质量,单元(S)的质量比例为至少95%。

[0219] 尤其优选的是衍生自来自Evonik Industries AG/Evonik Operations GmbH的聚丁二烯Polyvest® 110和Polyvest® 130,以及来自上述Synthomer PLC的Lithene ultra AL和Lithene ActiV 50的那些聚醚改性的聚丁二烯(H)。

[0220] B基团的摩尔质量和多分散性可自由变化。然而,优选地,B基团的平均摩尔质量为100g/mol至20000g/mol、更优选200g/mol至15000g/mol、尤其优选400g/mol至10000g/mol。B基团的平均摩尔质量可以基于所使用的羟基官能的聚丁二烯(E)的OH基的数量,由所使用的单体的起始重量计算。因此,例如,如果使用40g环氧乙烷,并且所使用的羟基官能的聚丁二烯(E)的量为0.05mol的OH基,则B基团的平均摩尔质量为800g/mol。

[0221] 根据组成和摩尔质量,氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)是液体、糊状或固体的。

[0222] 聚醚改性的聚丁二烯(H)的数均摩尔质量(M_n)优选为300g/mol至60000g/mol、更优选1000g/mol至15000g/mol、甚至更优选1500g/mol至10000g/mol、尤其优选2000g/mol至5000g/mol。

[0223] 它们的多分散性在宽的范围内是可变的。至少一种聚醚改性的聚丁二烯(H)的多分散性优选是M_w/M_n为1.5至15、更优选2至10、特别优选3至8。

[0224] 下面的实施例以示例的方式描述了本发明,而无意于将本发明限定于实施例中规定的实施方案,本发明的应用范围从整个说明书和权利要求书是清楚的。

实施例:

[0225] 一般方法:

[0226] 凝胶渗透色谱(GPC):

[0227] 在相同的测量条件下进行GPC测量以测定多分散性(M_w/M_n)、重均摩尔质量(M_w)和数均摩尔质量(M_n):SDV 1000/10000 Å色谱柱组合(长65cm),温度30℃,THF作为流动相,流速1ml/min,样品浓度10g/l,RI检测器,对照聚丙二醇标准物进行评估。

[0228] 聚丁二烯中1,4-顺式、1,4-反式和1,2单元的含量的测定:

[0229] 可以借助^{1}H-NMR光谱测定1,4-顺式、1,4-反式和1,2单元的含量。该方法是本领域技术人员熟悉的。

[0230] 环氧官能的聚丁二烯(C)中环氧基团的含量(环氧含量,环氧化度)的测定:

[0231] 借助^{13}C-NMR光谱测定环氧基团的含量。使用Bruker Avance 400NMR光谱仪。为此目的,将样品溶解在氘代氯仿中。环氧含量定义为基于样品中存在的所有环氧化和非环氧化的丁二烯单元的总数,以摩尔%计的环氧化的丁二烯单元的比例。这对应于环氧官能的聚丁二烯(C)中环氧基团的数量除以所用聚丁二烯(A)中双键的数量。

[0232] 氢化度的测定:

[0233] 氢化度的测定借助^{1}H-NMR光谱进行。使用Bruker Avance 400NMR光谱仪。为此目的,将样品溶解在氘代氯仿中。

[0234] 首先测定聚醚改性的聚丁二烯(G)(即,氢化前)的双键含量,以及氢化后的氢化的聚醚改性的聚丁二烯(H)的双键含量。为此,测定氢化前后在4.8和6.3ppm之间的^{1}H-NMR光谱积分,其与氢化前($I_{PB,前}$)和氢化后($I_{PB,后}$)聚丁二烯("PB")中的双键数成正比。出于归一化目的,这些积分在这种情况下是基于在2.8和4.2之间的^{1}H-NMR光谱积分,其与聚醚主链("PE")中(在这里在每种情况下也是氢化前($I_{PE,前}$)和氢化后($I_{PE,后}$))的氢原子的(不变)数量成正比。然后根据以下方程式测定氢化度:

[0235] 氢化度$=1-[(I_{PB,后}/I_{PE,后})/(I_{PB,前}/I_{PE,前})]$

[0236] $I_{PB,后}$=氢化后在4.8和6.3ppm之间的^{1}H-NMR光谱的积分

[0237] $I_{PE,后}$=氢化后在2.8和4.2ppm之间的^{1}H-NMR光谱的积分

[0238] $I_{PB,前}$=氢化前在4.8和6.3ppm之间的^{1}H-NMR光谱的积分

[0239] $I_{PE,前}$=氢化前在2.8和4.2ppm之间的^{1}H-NMR光谱的积分

[0240] 酸值的测定:

[0241] 通过根据DIN EN ISO 2114的滴定法测定酸值。

[0242] 颜色变淡的测定:

[0243] 颜色变淡通过Gardner色值(根据DIN EN ISO 4630确定)的变化来确定。

[0244] 合成实施例:

[0245] 步骤a),环氧化的聚丁二烯的制备

[0246] 实施例A1：

[0247] 使用具有结构x＝1％、y＝24％和z＝75％的式(1)的聚丁二烯(Polyvest®110)制备环氧化的聚丁二烯。根据现有技术，在室温下在氮气气氛下向2.5L四颈烧瓶中初始装入800g的Polyvest®110和43.2g的在800g氯仿中的浓甲酸。随后，缓慢滴加160g的30％H_2O_2溶液(基于水溶液的总质量，30重量％的H_2O_2)，然后将溶液加热至50℃持续7.5小时。反应结束后，将混合物冷却至室温，分离出有机相并用蒸馏H_2O洗涤四次。蒸馏掉过量的氯仿和残余的水。获得755g的产物，将其与1000ppm的Irganox® 1135混合，并在氮气下储存。

[0248] 通过^{13}C NMR评估得到约8.3％的双键的环氧化水平。

[0249] M_w＝4817g/mol；M_n＝1997g/mol；M_w/M_n＝2.4。

[0250] 实施例A2：

[0251] 根据实施例A1中描述的方法，向2L四颈烧瓶中初始装入800g的Polyvest®110和43.2g的在800g氯仿中的浓甲酸，并添加24g的30％H_2O_2溶液(基于水溶液的总质量，30重量％的H_2O_2)。在50℃下8小时、相分离、用蒸馏H_2O洗涤和随后的蒸馏之后，取得746g的环氧化的聚丁二烯，通过^{13}C-NMR分析，其环氧化水平为约8.6％的双键。

[0252] M_w＝4444g/mol；M_n＝1940g/mol；M_w/M_n＝2.3。

[0253] 实施例A3：

[0254] 根据实施例A1中描述的方法，向5L四颈烧瓶中初始装入1500g的Polyvest®110和81g的在1500g氯仿中的浓甲酸，并添加300g的30％H_2O_2溶液(基于水溶液的总质量，30重量％的H_2O_2)。在50℃下6.5小时、相分离、用蒸馏H_2O洗涤和随后的蒸馏之后，取得1453g的环氧化的聚丁二烯，通过^{13}C-NMR分析，其环氧化水平为约7.6％的双键。

[0255] M_w＝4698g/mol；M_n＝1982g/mol；M_w/M_n＝2.4。

[0256] 实施例A4：

[0257] 根据实施例A1中描述的方法，向5L四颈烧瓶中初始装入1500g的Polyvest®110和81g的在1500g氯仿中的浓甲酸，并添加300g的30％H_2O_2溶液(基于水溶液的总质量，30重量％的H_2O_2)。在50℃下6.5小时、相分离、用蒸馏H_2O洗涤和随后的蒸馏之后，取得1462g的环氧化的聚丁二烯，通过^{13}C-NMR分析，其环氧化水平为约8.3％的双键。

[0258] M_w＝4464g/mol；M_n＝1898g/mol；M_w/M_n＝2.4。

[0259] 步骤b)，OH官能的聚丁二烯的制备

[0260] 实施例B1：

[0261] 使用实施例A1中制备的环氧化的聚丁二烯制备具有约8.3％的羟基化度的羟基化的聚丁二烯。这里的羟基化度是OH官能的聚丁二烯的OH基数除以步骤a)中使用的聚丁二烯中的双键数。为了制备，在氮气气氛下向四颈烧瓶中初始装入在750g异丁醇中的750g环氧化的聚丁二烯，并且在搅拌的同时添加80ppmw(基于环氧化的聚丁二烯的质量)的溶解在异丁醇中的三氟甲磺酸(1％溶液，即，基于溶液的总质量为1重量％的三氟甲磺酸)。这随后是加热至70℃并在该温度下搅拌该混合物5小时。在反应期间反应混合物变得澄清。在反应结束后，将混合物冷却至室温并通过添加33.5mg固体$NaHCO_3$中和溶液，然后过滤。在减压下蒸馏掉过量的醇。通过蒸馏回收并任选干燥的醇可在后续合成中重复使用。获得785g的淡褐

色产物,将其与1000ppm的Irganox® 1135混合,并在氮气下储存。

[0262] 通过^{13}C-NMR的评估显示所有环氧基团的完全转化,这得到约8.3%的羟基化度。

[0263] M_w=9201g/mol;M_n=2426g/mol;M_w/M_n=3.8。

[0264] 实施例B2:

[0265] 为了制备羟基化度为约8.6%的羟基化的聚丁二烯,通过实施例B1中描述的方法,将725g的在实施例A2中制备的环氧化的聚丁二烯初始加入725g异丁醇中,并且在搅拌的同时加入80ppmw(基于环氧化的聚丁二烯的质量)的溶解在异丁醇中的三氟甲磺酸(1%溶液)。在70℃下搅拌4.5小时后,将反应混合物在室温(RT)下用33.5mg固体$NaHCO_3$中和,过滤,并在减压下蒸馏掉过量的醇。获得749g的淡褐色产物,将其与1000ppm的Irganox® 1135混合,并在氮气下储存。

[0266] 通过^{13}C-NMR的评估显示所有环氧基团的完全转化,这得到约8.6%的羟基化度。

[0267] M_w=10305g/mol;M_n=2483g/mol;M_w/M_n=4.2。

[0268] 实施例B3:

[0269] 为了制备羟基化度为约7.6%的羟基化的聚丁二烯,通过实施例B1中描述的方法,将1400g的在实施例A3中制备的环氧化的聚丁二烯初始加入1400g异丁醇中,并且在搅拌的同时加入80ppmw(基于环氧化的聚丁二烯的质量)的溶解在异丁醇中的三氟甲磺酸(1%溶液)。在70℃下搅拌7小时后,将反应混合物在RT下用62.7mg固体$NaHCO_3$中和,过滤,并在减压下蒸馏掉过量的醇。获得1455.6g的淡褐色产物,将其与1000ppm的Irganox® 1135混合,并在氮气下储存。

[0270] 通过^{13}C-NMR的评估显示所有环氧基团的完全转化,这得到约7.6%的羟基化度。

[0271] M_w=7441g/mol;M_n=2231g/mol;M_w/M_n=3.3。

[0272] 实施例B4:

[0273] 为了制备羟基化度为约8.3%的羟基化的聚丁二烯,通过实施例B1中描述的方法,将1350g的在实施例A4中制备的环氧化的聚丁二烯初始加入1350g异丁醇中,并且在搅拌的同时加入80ppmw(基于环氧化的聚丁二烯的质量)的溶解在异丁醇中的三氟甲磺酸(1%溶液)。在70℃下搅拌7小时后,将反应混合物在RT下用60.5mg固体$NaHCO_3$中和,过滤,并在减压下蒸馏掉过量的醇。获得1342.1g的淡褐色产物,将其与1000ppm的Irganox® 1135混合,并在氮气下储存。

[0274] 通过^{13}C-NMR的评估显示所有环氧基团的完全转化,这得到约8.3%的羟基化度。

[0275] M_w=8277g/mol;M_n=2340g/mol;M_w/M_n=3.5。

[0276] 步骤c),OH官能的聚丁二烯的烷氧基化

[0277] 实施例C1:

[0278] 在氮气下向3升高压釜中初始装入253g的在实施例B1中制备的羟基化的聚丁二烯和7.2g的30%甲醇钠溶液(基于溶液的总质量,30重量%的甲醇钠的甲醇溶液),并将混合物在50℃下搅拌1小时。随后,在搅拌的同时将混合物加热至115℃,并将反应器抽空至30毫巴的内部压力,以蒸馏除去所存在的过量甲醇和其他挥发性成分。计量加入106g环氧乙烷和696g环氧丙烷的混合物,同时在115℃和最大内部反应器压力3.5巴(绝对)下在17小时内冷却。使混合物在115℃下反应另外2小时,然后脱气。在减压下蒸馏掉挥发物诸如残余的环

氧乙烷和环氧丙烷。将产物冷却至95℃,用30％H_3PO_4中和至0.1mg KOH/g的酸值,并与1000ppm的Irganox®1135混合。在减压下通过蒸馏除去水,并过滤掉沉淀的盐。分离出980g的中等粘度且橙色的、澄清的烷氧基化的聚丁二烯,并在氮气下储存。

[0279] M_w=13388g/mol;M_n=3321g/mol;M_w/M_n=5.1。

[0280] 实施例C2:

[0281] 在氮气下向3升高压釜中初始装入455g的在实施例B2中制备的羟基化的聚丁二烯和25.9g的30％甲醇钠溶液(基于溶液的总质量,30重量％的甲醇钠的甲醇溶液),并将混合物在50℃下搅拌1小时。随后,在搅拌的同时将混合物加热至115℃,并将反应器抽空至30毫巴的内部压力,以蒸馏除去所存在的过量甲醇和其他挥发性成分。然后连续计量加入752g环氧丙烷,同时在115℃和最大内部反应器压力3.5巴(绝对)下在12小时内冷却。使混合物在115℃下反应另外3.5小时,然后脱气。在减压下蒸馏掉挥发物诸如残余的环氧丙烷。将产物冷却至95℃,用30％H_3PO_4中和至0.1mg KOH/g的酸值,并与1000ppm的Irganox®1135混合。在减压下通过蒸馏除去水,并过滤掉沉淀的盐。分离出1134g的中等粘度且橙色的、澄清的烷氧基化的聚丁二烯,并在氮气下储存。

[0282] M_w=15903g/mol;M_n=2672g/mol;M_w/M_n=6.0。

[0283] 实施例C3:

[0284] 在氮气下向3升高压釜中初始装入710g的在实施例B3中制备的羟基化的聚丁二烯和32.3g的30％甲醇钠溶液(基于溶液的总质量,30重量％的甲醇钠的甲醇溶液),并将混合物在50℃下搅拌1小时。随后,在搅拌的同时将混合物加热至115℃,并将反应器抽空至30毫巴的内部压力,以蒸馏除去所存在的过量甲醇和其他挥发性成分。然后连续计量加入1559g环氧丙烷,同时在115℃和最大内部反应器压力3.5巴(绝对)下在10.5小时内冷却。使混合物在115℃下反应另外5小时,然后脱气。在减压下蒸馏掉挥发物诸如残余的环氧丙烷。将产物冷却至95℃,并排出1397g的一部分。将此用30％H_3PO_4中和至0.1mg KOH/g的酸值,并与1000ppm的Irganox®1135混合。在减压下通过蒸馏除去水,并过滤掉沉淀的盐。分离出1175g的中等粘度且橙色的、澄清的烷氧基化的聚丁二烯,并在氮气下储存。

[0285] M_w=18236g/mol;M_n=3037g/mol;M_w/M_n=6.0。

[0286] 实施例C4:

[0287] 将实施例C3中的反应器中残留的882g的仍是碱性的烷氧基化的聚丁二烯再次加热至115℃,并在7小时内连续加入另外606g环氧丙烷。使混合物在115℃下反应另外2小时,然后脱气。在减压下蒸馏掉挥发物诸如残余的环氧丙烷。将产物冷却至95℃,用30％H_3PO_4中和至0.1mg KOH/g的酸值,并与1000ppm的Irganox®1135混合。在减压下通过蒸馏除去水,并过滤掉沉淀的盐。分离出1407g的中等粘度且橙色的、澄清的烷氧基化的聚丁二烯,并在氮气下储存。

[0288] M_w=19573g/mol;M_n=2968g/mol;M_w/M_n=6.6。

[0289] 实施例C5:

[0290] 在氮气下向3升高压釜中初始装入415g的在实施例B4中制备的羟基化的聚丁二烯和20.2g的30％甲醇钠溶液(基于溶液的总质量,30重量％的甲醇钠的甲醇溶液),并将混合物在50℃下搅拌1小时。随后,在搅拌的同时将混合物加热至115℃,并将反应器抽空至30毫

巴的内部压力,以蒸馏除去所存在的过量甲醇和其他挥发性成分。然后连续计量加入974g环氧丙烷,同时在115℃和最大内部反应器压力3.5巴(绝对)下在11小时内冷却。使混合物在115℃下反应另外一小时,然后脱气。在减压下蒸馏掉挥发物诸如残余的环氧丙烷。将产物冷却至95℃,用30%H_3PO_4中和至0.1mg KOH/g的酸值,并与1000ppm的Irganox®1135混合。在减压下通过蒸馏除去水,并过滤掉沉淀的盐。分离出1472g的中等粘度且橙色的、澄清的烷氧基化的聚丁二烯,并在氮气下储存。

[0291] M_w=20130g/mol;M_n=2928g/mol;M_w/M_n=6.9。

[0292] 步骤d),聚醚改性的聚丁二烯的氢化

[0293] 实施例D1:

[0294] 在氩气下向250ml四颈烧瓶中初始装入120g的在实施例C1中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯,以及0.006g的柠檬酸和1.2g的水。然后,加入6.0g的雷尼镍(铝/镍50/50)和1.2g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.15lpm(lpm=升/分钟)的氢气12小时。将冷却时的固体产物用各100g的乙醇/二甲苯稀释,并在加入2.4g的Harbolite 800助滤剂(来自Alfa Aeser GmbH&Co KG)后进行热过滤。凝胶留在过滤盘上。将过滤的液相通过更细的过滤器再次过滤,并在减压下蒸馏。这得到98g的棕黑色混浊产物,其在冷却时是固体。氢化度为99.7%。

[0295] M_w=20250g/mol;M_n=3156g/mol;M_w/M_n=6.42。

[0296] 实施例D2:

[0297] 在氩气下向500ml四颈烧瓶中初始装入143g的在实施例C2中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯与143g的乙酸丁酯以及0.0071g的柠檬酸和1.43g的水。然后,加入1.43g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.15lpm的氢气14小时。将冷却时的固体产物用100g的乙酸丁酯稀释,并在加入1.5g的Harbolite 800助滤剂后进行热过滤。在减压下蒸馏后,获得棕黑色混浊产物,其在冷却时是固体。氢化度为93.6%。

[0298] M_w=16327g/mol;M_n=2394g/mol;M_w/M_n=6.82。

[0299] 实施例D3:

[0300] 在氩气下向500ml四颈烧瓶中初始装入250g的在实施例C3中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯和250g的乙酸丁酯。然后,加入12.5g的雷尼镍(铝/镍50/50)和2.5g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.10lpm的氢气20小时。将产物再次用50g的乙酸丁酯稀释,并在加入7.5g的Harbolite 800助滤剂后进行热过滤。在减压下蒸馏后,获得棕黑色产物,其在冷却时是固体。氢化度为98.6%。

[0301] M_w=17567g/mol;M_n=2690g/mol;M_w/M_n=6.53。

[0302] 实施例D4:

[0303] 在氩气下向500ml四颈烧瓶中初始装入125g的在实施例C3中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯和125g的乙酸丁酯。然后,加入1.25g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.05-0.10lpm的氢气19小时。将产物再次用50g的二甲苯稀释,并在加入3.75g的Harbolite 800助滤剂后进行热过滤。在减压下蒸馏后,获得111g的棕黑色混浊产物,其在冷却时是固体。氢化度为97.5%。

[0304] M_w=17504g/mol;M_n=2720g/mol;M_w/M_n=6.44。

[0305] 实施例D5:

[0306] 在氩气下向500ml四颈烧瓶中初始装入125g的在实施例C3中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯与125g的二甲苯。然后,加入1.25g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.05-0.10lpm的氢气28小时。将产物再次用50g的二甲苯稀释,并在加入3.75g的Harbolite 800助滤剂后进行热过滤。在减压下蒸馏后,获得112g的棕黑色产物,其在冷却时是固体。氢化度为91.2%。

[0307] M_w=19011g/mol;M_n=2921g/mol;M_w/M_n=6.51。

[0308] 实施例D6:

[0309] 在氩气下向500ml四颈烧瓶中初始装入92.2g的在实施例C3中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯和276.6g的乙酸丁酯。然后,加入0.92g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.05-0.10lpm的氢气22小时。在加入2.8g的Harbolite 800助滤剂后将混合物进行热过滤。在减压下蒸馏后,获得82g的棕黑色产物,其在冷却时是固体。氢化度为98.5%。

[0310] M_w=16574g/mol;M_n=2637g/mol;M_w/M_n=6.29。

[0311] 实施例D7:

[0312] 在氩气下向350ml压力反应器中初始装入125g的在实施例C4中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯和125g的乙酸丁酯。然后,加入6.25g的雷尼镍(铝/镍50/50)和1.25g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。在惰性加热至140℃后并且在搅拌的同时,连续施加5-8巴的氢气压力40个小时。当氢气吸收完成后,将样品过滤并蒸馏。这得到棕黑色产物,其在冷却时是固体。氢化度为47.4%。

[0313] M_w=20107g/mol;M_n=3197g/mol;M_w/M_n=6.29。

[0314] 实施例D8:

[0315] 在氩气下向2000ml四颈烧瓶中初始装入493g的在实施例C4中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯和493g的乙酸丁酯。然后,加入24.66g的雷尼镍(铝/镍50/50)和4.93g的钯催化剂Pd-cat/C(活性炭上的5%Pd,50%水含量)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.10-0.15lpm的氢气30小时。将产物再次用197g的二甲苯稀释,并在加入14.8g的Harbolite 800助滤剂后进行热过滤。在减压下蒸馏后,获得458g的棕黑色产物,其在冷却时是固体。氢化度为92.3%。

[0316] M_w=17933g/mol;M_n=2687g/mol;M_w/M_n=6.67。

[0317] 实施例D9:

[0318] 向500ml四颈烧瓶中初始装入50g的在实施例C5中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二烯以及150g的二甲苯,并在搅拌下加入1.5g的铑-100(威尔金森催化剂)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.025-0.05lpm(lpm=升/分钟)的氢气10小时。在加入1.5g的Harbolite 800助滤剂后将混合物进行热过滤。将过滤的液相在减压下蒸馏。这得到46g的棕黑色混浊产物,其在冷却时是固体。氢化度为97.8%。

[0319] M_w=17225g/mol;M_n=2754g/mol;M_w/M_n=6.25。

[0320] 实施例D10:

[0321] 向500ml四颈烧瓶中初始装入50g的在实施例C5中制备的烷氧化、羟基化的聚丁二

烯以及150g的二甲苯,并在搅拌下加入2.5g的在活性炭上的铑(H105 XBA型)。加热至120℃后,在强氩气流下并在搅拌下引入0.025-0.05lpm(lpm＝升/分钟)的氢气27小时。在加入1.5g的Harbolite 800助滤剂后将混合物进行热过滤。将过滤的液相在减压下蒸馏。这得到41g的棕黑色混浊产物,其在冷却时是粘性的。氢化度为42.0％。

[0322] M_w＝16630g/mol;M_n＝2988g/mol;M_w/M_n＝5.55。