



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103958568 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201280057897. 0

(22) 申请日 2012. 11. 19

(30) 优先权数据

11190791. 1 2011. 11. 25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/072944 2012. 11. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/076025 DE 2013. 05. 30

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J · 斯特劳特曼 T · 绍布 S · 许弗

S · 马斯 C · 伍德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 73/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 昭 54-80400 A, 1979. 06. 27,

US 5726284 A, 1998. 03. 10,

US 4032480 A, 1977. 06. 28,

CN 103025430 A, 2013. 04. 03,

WO 97/23546 A1, 1997. 07. 03,

US 5030740 A, 1991. 07. 09,

CN 101959905 A, 2011. 01. 26,

WO 97/21760 A1, 1997. 06. 19,

CN 103987757 A, 2014. 08. 13,

CN 103958566 A, 2014. 07. 30,

审查员 刘铭霞

(54) 发明名称

通过均相催化醇胺化制备亲油性聚亚烷基多胺

(57) 摘要

本发明涉及通过均相催化醇胺化制备亲油性聚亚烷基多胺的方法, 其中在均相催化剂存在下使脂族氨基醇相互反应或者使脂族二胺或多胺与脂族二醇或多元醇反应, 同时消除水, 其中反应物中的至少一种包含具有 5 个或更多个碳原子的烷基或亚烷基并且在反应之后可观察到得到至少一个非极性相和至少一个极性相的相分离, 该亲油性聚亚烷基多胺以富集形式存在于该非极性相中。本发明还涉及可以由该方法得到的聚亚烷基多胺以及包含羟基、仲胺或叔胺的聚亚烷基多胺。本发明最后涉及该类聚亚烷基多胺作为印刷油墨用促粘剂、复合薄膜中的促粘剂、粘合剂用内聚促进剂、树脂用交联剂 / 固化剂、油漆用底漆、乳胶漆用湿粘促进剂、配位剂和絮凝剂、木材防腐中的渗透助剂、腐蚀抑制剂、蛋白质和酶用固定剂的用途。

权利要求书1页 说明书14页

1. 一种通过均相催化醇胺化制备亲油性聚亚烷基多胺的方法, 其中在均相催化剂存在下

(i) 使脂族氨基醇相互反应, 或者

(ii) 使脂族二胺或多胺与脂族二醇或多元醇反应,

同时消除水, 其中原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇中的至少一种包含具有5个或更多个碳原子的烷基或亚烷基, 以及在所述反应之后存在得到至少一个非极性相和至少一个极性相的相分离, 其中所述亲油性聚亚烷基多胺以富集形式存在于所述非极性相中, 其中所述催化剂为过渡金属配合物催化剂, 所述催化剂包含钌或铱。

2. 根据权利要求1的方法, 其中原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇中的至少一种包含具有5-50个碳原子的烷基或亚烷基。

3. 根据权利要求1的方法, 其中所述催化剂以富集形式存在于所述极性相中。

4. 根据权利要求2的方法, 其中所述催化剂以富集形式存在于所述极性相中。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中在所述反应之后将极性溶剂加入所述反应混合物中。

6. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述催化剂包含氮杂环卡宾配体。

7. 根据权利要求5的方法, 其中所述催化剂包含氮杂环卡宾配体。

8. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述催化剂包含单齿或多齿膦配体。

9. 根据权利要求5的方法, 其中所述催化剂包含单齿或多齿膦配体。

10. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述催化剂包含选自环戊二烯基、取代环戊二烯基、茛基和取代茛基的配体。

11. 根据权利要求5的方法, 其中所述催化剂包含选自环戊二烯基、取代环戊二烯基、茛基和取代茛基的配体。

12. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述催化剂包含选自氢氧化物、氢化物、羰基和氯化物的配体。

13. 根据权利要求5的方法, 其中所述催化剂包含选自氢氧化物、氢化物、羰基和氯化物的配体。

14. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述反应在溶剂或溶剂混合物存在下进行。

15. 根据权利要求12的方法, 其中所述反应在溶剂或溶剂混合物存在下进行。

16. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇之一的杂原子O或N位于碳原子链的 α 和 β 位且因此位于相邻碳原子上。

17. 根据权利要求14的方法, 其中原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇之一的杂原子O或N位于碳原子链的 α 和 β 位且因此位于相邻碳原子上。

18. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇之一的杂原子O或N位于碳原子链的 α 和 ω 位且因此位于碳原子链的相对端。

19. 根据权利要求16的方法, 其中原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇之一的杂原子O或N位于碳原子链的 α 和 ω 位且因此位于碳原子链的相对端。

通过均相催化醇胺化制备亲油性聚亚烷基多胺

[0001] 本发明涉及通过脂族氨基醇(链烷醇胺)或者二胺或多胺与二醇或多元醇的均相催化醇胺化制备亲油性聚亚烷基多胺的方法。此外,本发明还涉及可以由这些方法得到的聚亚烷基多胺以及该类聚亚烷基多胺的用途。本发明进一步提供了具有羟基、仲胺基团或叔胺基团的特定聚亚烷基多胺。

[0002] 本发明的其他实施方案可以在权利要求书、说明书和实施例中找到。不用说上面已经描述且下文仍待解释的本发明主题的特征不仅可以以在每种情况下具体说明的组合使用,而且在不背离本发明范围下以其他组合使用。分别优选或非常优选其中所有特征具有优选或非常优选含义的本发明实施方案。

[0003] 聚乙烯亚胺类是具有大量不同用途的有价值产物。例如,将聚乙烯亚胺类a)用于层压薄膜的印刷油墨用促粘剂;b)用作生产多层复合薄膜的助剂(粘附),其中不仅将不同的聚合物层相容化,而且使金属薄膜相容化;c)用作粘合剂用促粘剂,例如与聚乙烯醇、聚丁酸乙烯酯和聚乙酸乙烯酯以及苯乙烯共聚物一起,或用作标签粘合剂用内聚促进剂;d)此外可以将低分子量聚乙烯亚胺类在环氧树脂和聚氨酯粘合剂中用作交联剂/硬化剂;e)在涂料应用中用作改善在基材如玻璃、木材、塑料和金属上的粘附的底漆;f)用于在标准乳胶漆中改善湿粘以及还用于改善例如用于路面标记的油漆的瞬时耐雨性;g)用作对重金属如Hg、Pb、Cu、Ni具有高结合能力的配位剂以及水处理/水加工中的絮凝剂;h)在木材防腐中用作活性金属盐配制剂的渗透助剂;i)用作铁和非铁金属的腐蚀抑制剂;j)用于蛋白质和酶的固定化。对于这些应用,还可以使用不是衍生于该乙烯亚胺的亲水性、两亲性和亲油性聚亚烷基多胺。

[0004] 聚乙烯亚胺类目前通过乙烯亚胺的均聚得到。乙烯亚胺是高度反应性、腐蚀性和毒性中间体(氮丙啶类,Ulrich Steuerle,Robert Feuerhake;Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,2006,Wiley-VCH,Weinheim)。

[0005] 对于制备不是衍生于氮丙啶的具有亚烷基 $>C_2(x>2)$ 的聚亚烷基多胺 $-(CH_2)_xN-$,没有类似于该氮丙啶途径的方法,因此迄今为止对其制备尚无成本有效的方法。

[0006] 由文献已知醇的均相催化胺化用于由醇和胺开始合成伯、仲和叔胺,其中在所有所述实施方案中得到单体型产物。

[0007] US3,708,539描述了使用钨-磷烷配合物合成伯、仲和叔胺。

[0008] Y.Watanabe,Y.Tsuji,Y.Ohsugi Tetrahedron Lett.1981,22,2667-2670报道了通过使用 $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$ 作为催化剂将醇用苯胺胺化而制备芳基胺。

[0009] EP0034480A2公开了使用铈、铈、钨、钨、钨、钨或铈催化剂通过伯或仲胺与伯或仲醇的反应制备N-烷基-或N,N-二烷基胺。

[0010] EP0239934A1描述了由二醇如乙二醇和1,3-丙二醇与仲胺开始使用钨和铈磷烷配合物合成单-和二胺化产物。

[0011] K.I.Fujita,R.Yamaguchi Synlett,2005,4,560-571描述了通过醇与伯胺反应合成仲胺以及还有通过伯胺与二醇通过使用铈催化剂的闭环反应而合成环状胺。

[0012] 在A.Tillack,D.Hollmann,K.Mevius,D.Michalik,**S. Bähn**,M.Beller

Eur. J. Org. Chem. 2008, 4745-4750; A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller Tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881-8885; D. Hollmann, **S. Bähn**, A. Tillack, M. Beller Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8291-8294 以及 M. Haniti, S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams J. Am. Chem. Soc, 2009, 131, 1766-1774 中描述了由醇和伯或仲胺开始使用均相钌催化剂合成仲和叔胺。

[0013] 通过使醇与氨使用均相钌催化剂反应而合成伯胺报道在 C. Gunanathan, D. Milstein Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8661-8664 中。

[0014] 我们未公布的申请 PCT/EP2011/058758 描述了通过链烷醇胺的催化醇胺化或者二胺或多胺与二醇或多元醇的催化醇胺化制备聚亚烷基多胺的通用方法。

[0015] 本发明的目的是要找到一种制备亲油性聚亚烷基多胺的方法, 其中不形成不希望的联产物, 例如氨。

[0016] 由本发明的公开内容可见, 这些和其他目的由本发明通过均相催化醇胺化制备亲油性聚亚烷基多胺的方法的各种实施方案实现, 在该方法中在均相催化剂存在下

[0017] (i) 使脂族氨基醇相互反应, 或者

[0018] (ii) 使脂族二胺或多胺与脂族二醇或多元醇反应,

[0019] 同时消除水,

[0020] 其中反应物—脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或者脂族二醇或多元醇中的至少一种包含具有 5 个或更多个, 优选 7 个或更多个, 更优选 9 个或更多个碳原子的烷基或亚烷基, 以及

[0021] 在该反应之后,

[0022] 优选在冷却之后, 更具体的是冷却至室温之后,

[0023] 优选在加入溶剂, 优选极性溶剂, 更具体的是水之后,

[0024] 存在得到至少一个非极性相和至少一个极性相的相分离, 其中

[0025] 该亲油性聚亚烷基多胺以富集形式存在于该非极性相中。

[0026] 亲油性聚亚烷基多胺是由含有具有 5 个或更多个碳原子的烷基或亚烷基的单体合成的脂溶性多胺。

[0027] 室温是指 21°C。在该反应之后, 优选冷却反应混合物。有利的是冷却至环境温度, 更具体的是冷却至室温。冷却通常有助于相分离成非极性相和极性相。

[0028] 均相催化剂是一种在反应过程中以均相溶液存在于反应介质中的催化剂。

[0029] 在本发明范围内, 形式 C_a-C_b 的表述是指具有一定碳原子数的化学化合物或取代基。碳原子数可以选自 $a-b$ 的整个范围, 包括 a 和 b , a 至少为 1 且 b 总是大于 a 。化学化合物或取代基进一步由形式 C_a-C_b-V 的表述表示。 V 在这里表示化学化合物类别或取代基类别, 例如烷基化合物或烷基取代基。

[0030] 具体而言, 对各取代基所述集合性术语具有下列含义:

[0031] C_1-C_{50} 烷基: 具有至多 50 个碳原子的直链或支化烃基, 例如 C_1-C_{10} 烷基或 $C_{11}-C_{20}$ 烷基, 优选 C_1-C_{10} 烷基, 例如 C_1-C_3 烷基, 如甲基、乙基、丙基、异丙基, 或 C_4-C_6 烷基, 正丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-

三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基,或C₇-C₁₀烷基,如庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基或癸基及其异构体。

[0032] C₃-C₁₅环烷基:具有3-15个碳环成员的单环饱和烃基,优选C₃-C₈环烷基如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基,以及还有饱和或不饱和环状体系如降冰片基或降冰片烯基(norbornyl)。

[0033] 芳基:包含6-14个碳环成员的单核至三核芳族环体系,例如苯基、萘基或蒽基,优选单核至二核芳族环体系,特别优选单核芳族环体系。

[0034] 在本发明范围内,符号“*”对所有化学化合物而言表示一个化学基团经由其键合于另一化学基团的价键。

[0035] 下文详细阐明本发明。

[0036] 按照本发明,如上所述的亲油性聚亚烷基多胺通过(i)脂族氨基醇在消除水下相互反应而得到,或者通过(ii)脂族二胺或多胺与脂族二醇或多元醇在消除水下反应而得到,在每种情况下在催化剂存在下反应。

[0037] 合适的脂族氨基醇包含至少一个伯或仲氨基和至少一个OH基团以及至少一个具有5个或更多个碳原子的亲油性亚烷基或烷基。实例是线性、支化或环状链烷醇胺,如氨基二甲基戊醇,例如5-氨基-2,2-二甲基戊醇或3-氨基-2,4-二甲基-2-戊醇,氨基己醇,例如2-氨基己-1-醇、氨基庚醇,例如2-氨基庚-1-醇,氨基辛醇,例如2-氨基辛-1-醇,氨基壬醇,例如2-氨基壬-1-醇,氨基癸醇,例如2-氨基癸-1-醇,氨基十一烷醇,例如2-氨基十一烷-1-醇,氨基十二烷醇,例如2-氨基十二烷-1-醇,氨基十三烷醇,例如2-氨基十三烷-1-醇。

[0038] 合适的脂族二胺包含至少两个伯氨基或至少一个伯氨基和至少一个仲氨基或至少两个仲氨基,它们优选包含两个伯氨基。实例是线性、支化或环状脂族二胺。实例是乙二胺,1,3-丙二胺,1,2-丙二胺,丁二胺,例如1,4-丁二胺或1,2-丁二胺,二氨基戊烷,例如1,5-二氨基戊烷或1,2-二氨基戊烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷,二氨基己烷,例如1,6-二氨基己烷或1,2-二氨基己烷,二氨基庚烷,例如1,7-二氨基庚烷或1,2-二氨基庚烷,二氨基辛烷,例如1,8-二氨基辛烷或1,2-二氨基辛烷,二氨基壬烷,例如1,9-二氨基壬烷或1,2-二氨基壬烷,二氨基癸烷,例如1,10-二氨基癸烷或1,2-二氨基癸烷,二氨基十一烷,例如1,11-二氨基十一烷或1,2-二氨基十一烷,二氨基十二烷,例如1,12-二氨基十二烷或1,2-二氨基十二烷,3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷,4,4'-二氨基二环己基甲烷,异佛尔酮二胺,2,2-二甲基-1,3-丙二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,聚醚胺,哌嗪,3-(环己基氨基)丙基胺,3-(甲基氨基)丙基胺,N,N-二(3-氨基-丙基)甲基胺。

[0039] 合适的脂族二醇是线性、支化或环状脂族二醇。脂族二醇的实例是乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,2-甲基-1,3-丙二醇,丁二醇类,例如1,4-丁二醇或2,3-丁二醇或1,2-丁二醇,戊二醇类,例如新戊二醇或1,5-戊二醇或1,2-戊二醇,己二醇类,例如1,6-己二醇或1,2-己二醇,庚二醇类,例如1,7-庚二醇或1,2-庚二醇,辛二醇类,例如1,8-辛二醇或1,2-辛二醇,壬二醇类,例如1,9-壬二醇或1,2-壬二醇,癸二醇类,例如1,10-癸二醇或1,2-癸二醇,十一烷二醇类,例如1,11-十一烷二醇或1,2-十一烷二醇,十二烷二醇类,例如1,12-十二烷二醇,1,2-十二烷二醇,十三烷二醇类,例如1,13-十三烷二醇或1,2-十三烷二醇,十四

烷二醇类,例如1,14-十四烷二醇或1,2-十四烷二醇,十五烷二醇类,例如1,15-十五烷二醇或1,2-十五烷二醇,十六烷二醇类,例如1,16-十六烷二醇或1,2-十六烷二醇,十七烷二醇类,例如1,17-十七烷二醇或1,2-十七烷二醇,十八烷二醇类,例如1,18-十八烷二醇或1,2-十八烷二醇,3,4-二甲基-2,5-己二醇,聚THF,1,4-二(2-羟基乙基)哌嗪,二乙醇胺类,例如丁基二乙醇胺或甲基二乙醇胺。

[0040] 按照本发明,该亲油性聚亚烷基多胺也由具有5个或更多个碳原子的脂族二醇和脂族二胺或由脂族二醇和具有5个或更多个碳原子的脂族二胺或由具有5个或更多个碳原子的脂族二醇和具有5个或更多个碳原子的脂族二胺制备。

[0041] 在本发明方法的一个优选实施方案中,原料脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或脂族二醇或多元醇中的至少一种包含具有5-50个,优选5-20个,特别优选6-18个,非常特别优选7-16个,尤其优选8-14个,尤其是9-12个碳原子的烷基或亚烷基。

[0042] 可以根据本发明得到的进一步优选的聚亚烷基多胺包含C₅-C₅₀亚烷基单元或烷基单元,特别优选C₈-C₂₀亚烷基单元或烷基单元。这些可以是线性或支化的,它们优选是线性的。实例是1,2-亚辛基、1,2-亚壬基、1,2-亚癸基、1,2-十一亚烷基、1,2-十二亚烷基、1,2-十三亚烷基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基、1,11-十一亚烷基、1,12-十二亚烷基、1,13-十三亚烷基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基。

[0043] 当然还可以在相应反应中使用脂族氨基醇的混合物或链烷二醇的混合物或二氨基链烷烃的混合物。所得聚亚烷基多胺可以包含具有不同长度的亚烷基单元。此时原料中的至少一种包含具有5个或更多个碳原子的烷基或亚烷基。

[0044] 也可以使具有不止一个OH基团或不止一个伯或仲氨基的多官能氨基醇相互反应。此时得到高度支化产物。多官能氨基醇的实例是二乙醇胺,N-(2-氨基乙基)乙醇胺,二异丙醇胺,二异壬醇胺,二异癸醇胺,二异十一烷醇胺,二异十二烷醇胺,二异十三烷醇胺。此时原料中的至少一种包含具有5个或更多个碳原子的烷基或亚烷基。

[0045] 多元醇或二醇和多元醇的混合物也可以与二胺反应。多胺或二胺和多胺的混合物也可以与二醇反应。多元醇或二醇和多元醇的混合物也可以与多胺或二胺和多胺的混合物反应。还可以使多胺多元醇或多胺多元醇的混合物与二醇、二胺或醇胺反应。此时得到高度支化产物。多元醇实例是甘油、三羟甲基丙烷、山梨醇、三乙醇胺、三异丙醇胺。多胺的实例是二亚乙基三胺、三(氨基乙基)胺、三嗪、3-(2-氨基乙基氨基)丙基胺、二亚丙基三胺、N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺。此时原料中的至少一种包含具有5个或更多个碳原子的烷基或亚烷基。

[0046] 在本发明方法的一个实施方案中,使脂族聚亚烷基多胺与脂族氨基醇或与二胺或多胺或与脂族二醇或多元醇反应形成亲油性聚亚烷基多胺。

[0047] 二醇、多元醇和二胺、多胺中的羟基和氨基优选以20:1-1:20,特别优选8:1-1:8,尤其是3:1-1:3的摩尔比使用。

[0048] 在本发明方法的一个优选实施方案中,反应物一脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或脂族二醇或多元醇之一的杂原子N或O位于碳原子链的 α 和 β 位。 α 和 β 位表示共价相连的两个碳原子上的位置,其中碳原子之一为末端碳原子。

[0049] 在本发明方法的一个优选实施方案中,反应物一脂族氨基醇、脂族二胺或多胺或脂族二醇或多元醇之一的杂原子N或O位于碳原子链的 α 和 ω 位。 α 和 ω 位表示两个杂原子与

位于碳原子链相对端的末端碳原子相连。

[0050] 该催化剂通常包含至少一种元素周期表副族元素(过渡金属)。

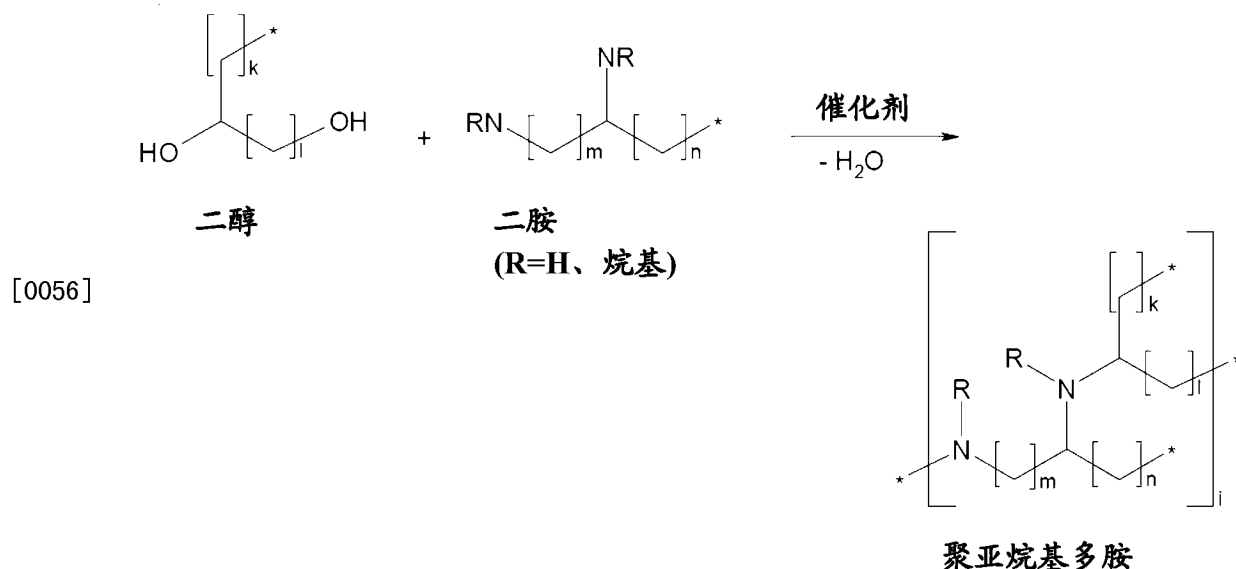
[0051] 本发明的醇胺化方法可以在额外溶剂存在或不存在下进行。

[0052] 根据本发明的醇胺化可以在多相,优选一相或两相液体体系中在通常为20-250°C的温度下进行。在反应结束之后以及任选在加入进一步的溶剂之后,存在两相反应体系。在该体系中,一相一通常为上层相一基本包含主要部分的所形成的亲油性聚亚烷基多胺和任选非极性溶剂以及还有仍存在的非极性反应物。第二相一通常为下层相一基本包含水和任选极性溶剂以及优选还有均相溶解的催化剂。

[0053] 在本发明方法的一个优选实施方案中,在反应之后,更具体的是在冷却至室温之后将极性溶剂,例如水、二甲基甲酰胺、二甲亚砷、离子液体、甲醇或乙醇,优选水加入反应混合物中。加入极性溶剂通常支持反应之后的相分离。

[0054] 正如熟练技术人员由其公知常识已知的那样,相分离决不完全—换言之,少量,例如至多5%的非极性化合物可能也以溶液形式位于第二相中,并且少量,例如至多5%的极性化合物可能也以溶液形式位于第一相中。

[0055] 在本发明的一个优选实施方案中,使在线性或支化亚烷基链中具有2个或更多个碳原子(C原子)的亚烷基二胺与在线性或支化亚烷基链中具有5个或更多个C原子的链烷二醇在催化剂存在下反应,或者使在线性或支化亚烷基链中具有5个或更多个C原子的亚烷基二胺与在线性或支化亚烷基链中具有2个或更多个C原子的链烷二醇在催化剂存在下反应(例如参见方程1):



[0057] 方程1

[0058] 优选的亚烷基二胺是乙二胺,1,3-丙二胺,1,2-丙二胺,丁二胺,例如1,4-丁二胺或1,2-丁二胺,二氨基戊烷,例如1,5-二氨基戊烷或1,2-二氨基戊烷,二氨基己烷,例如1,6-二氨基己烷或1,2-二氨基己烷,二氨基庚烷,例如1,7-二氨基庚烷或1,2-二氨基庚烷,二氨基辛烷,例如1,8-二氨基辛烷或1,2-二氨基辛烷,二氨基壬烷,例如1,9-二氨基壬烷或1,2-二氨基壬烷,二氨基癸烷,例如1,10-二氨基癸烷或1,2-二氨基癸烷,二氨基十一烷,例如1,11-二氨基十一烷或1,2-二氨基十一烷,二氨基十二烷,例如1,12-二氨基十二烷或1,2-二氨基十二烷,3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷,4,4'-二氨基二环己基甲烷,异佛

尔酮二胺,2,2-二甲基-1,3-丙二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,聚醚胺,哌嗪,3-(环己基氨基)丙基胺,3-(甲基氨基)丙基胺,N,N-二(3-氨基丙基)甲基胺。

[0059] 特别优选1,9-壬二醇,1,2-癸二醇,1,10-癸二醇,1,2-十二烷二醇,1,12-十二烷二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇。

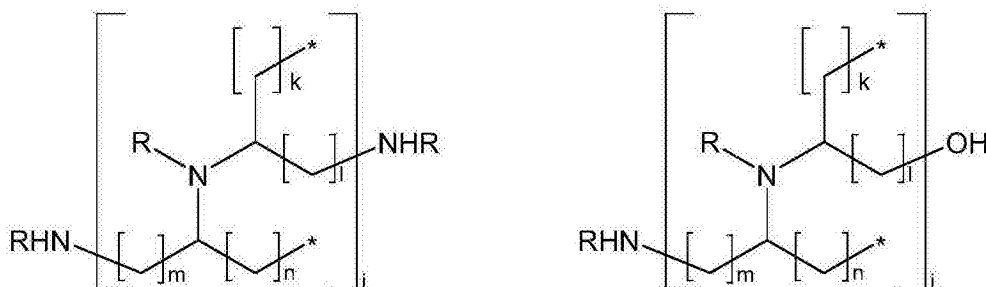
[0060] 优选的亚烷基二胺是乙二胺,1,3-丙二胺,1,2-丙二胺,丁二胺,例如1,4-丁二胺或1,2-丁二胺,二氨基戊烷,例如1,5-二氨基戊烷或1,2-二氨基戊烷,1,5-二氨基-2-甲基戊烷,二氨基己烷,例如1,6-二氨基己烷或1,2-二氨基己烷,二氨基庚烷,例如1,7-二氨基庚烷或1,2-二氨基庚烷,二氨基辛烷,例如1,8-二氨基辛烷或1,2-二氨基辛烷,二氨基壬烷,例如1,9-二氨基壬烷或1,2-二氨基壬烷,二氨基癸烷,例如1,10-二氨基癸烷或1,2-二氨基癸烷,二氨基十一烷,例如1,11-二氨基十一烷或1,2-二氨基十一烷,二氨基十二烷,例如1,12-二氨基十二烷或1,2-二氨基十二烷,3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷,4,4'-二氨基二环己基甲烷,异佛尔酮二胺,2,2-二甲基-1,3-丙二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,聚醚胺,哌嗪,3-(环己基氨基)丙基胺,3-(甲基氨基)丙基胺,N,N-二(3-氨基丙基)甲基胺。

[0061] 特别优选乙二胺,1,2-丙二胺,1,3-丙二胺,1,5-二氨基-2-甲基戊烷,六亚甲基二胺,1,9-二氨基壬烷,1,10-二氨基癸烷,1,12-二氨基十二烷。

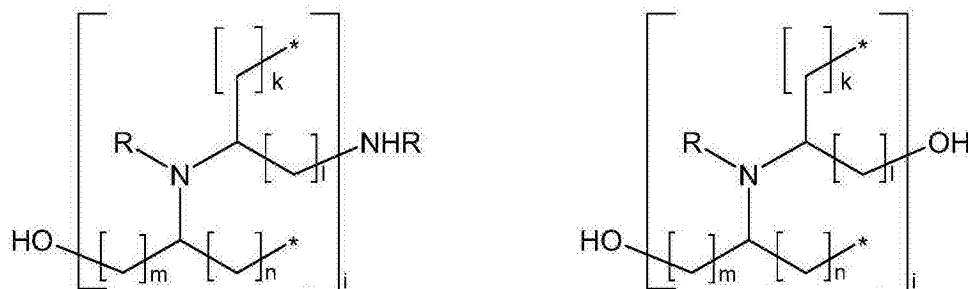
[0062] 特别优选(i)乙二胺或(ii)1,3-丙二胺与a)1,2-癸二醇或b)1,2-十二烷二醇或(iii)1,2-丙二胺与a)1,2-癸二醇或b)1,2-十二烷二醇在催化剂存在下反应而得到聚链烷醇多胺。

[0063] 该多胺的重复单元数i通常为3-50000。

[0064] 如此得到的聚链烷醇胺可以带有NH₂以及还有OH基团二者作为链端的端基。



[0065]



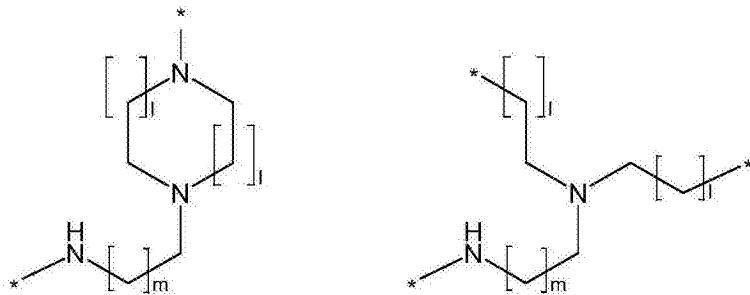
[0066] 其中优选

[0067] R相互独立地相同或不同且为H、C₁-C₅₀烷基,

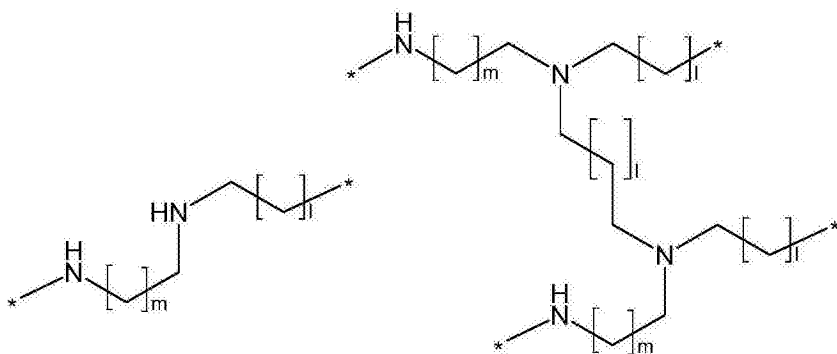
[0068] 1、m相互独立地相同或不同且为1-50,优选1-30,特别优选1-20的整数,n、k相互独立地相同或不同且为0-50,优选0-30,特别优选0-20的整数,i为3-50000的整数。

[0069] 所得聚链烷醇胺的数均分子量Mn通常为200-2000000,优选400-750000,特别优选400-100000。多分散性指数(Mw/Mn)的值通常为1.2-20,优选1.5-7.5。阳离子电荷密度(在pH4-5下)通常为0.1-22mequ/g干物质,优选0.5-10mequ/g,特别优选0.5-5mequ/g。

[0070] 根据本发明方法得到的亲油性聚链烷醇胺可以以线性形式或以支化或多重支化形式存在并且也具有环形结构单元:

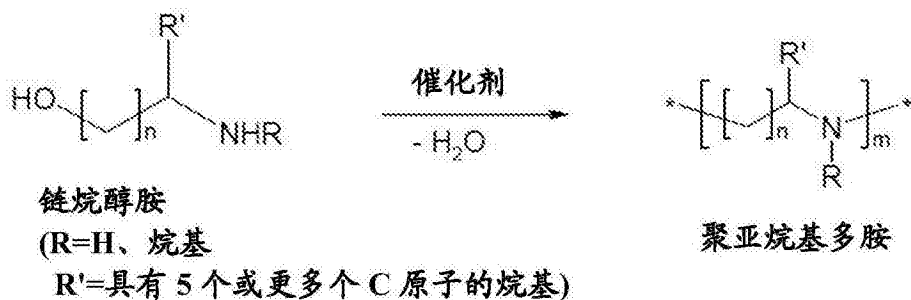


[0071]

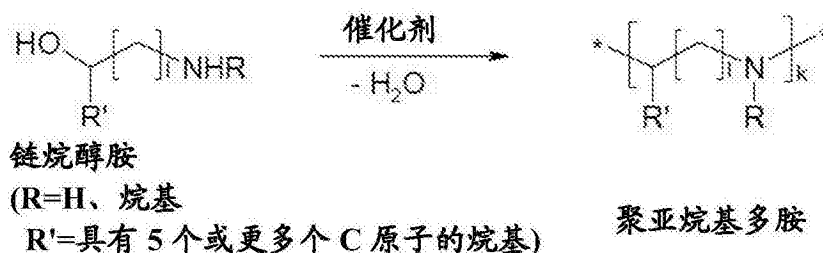


[0072] 就此而言,结构单元(线性、支化或环状)的分布是无规的。如此得到的亲油性聚链烷醇胺与由乙烯亚胺制备的聚乙烯亚胺类的不同尤其在于存在的OH端基以及还有亲油性亚烷基或烷基。

[0073] 在本发明的另一优选实施方案中,使具有5个或更多个C原子的线性或支化氨基醇在催化剂存在下反应:

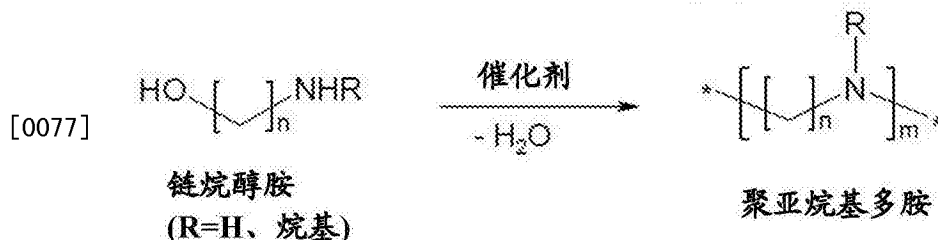


[0074]



[0075] 实例是2-氨基己-1-醇、5-氨基-2,2-二甲基戊醇、2-氨基己-1-醇、2-氨基庚-1-醇、2-氨基辛-1-醇、2-氨基壬-1-醇、2-氨基癸-1-醇、2-氨基十一烷-1-醇、2-氨基十二烷-1-醇、2-氨基十三烷-1-醇、2-氨基异己烷-1-醇、2-氨基异庚烷-1-醇、2-氨基异辛烷-1-醇、2-氨基异壬烷-1-醇、2-氨基异癸烷-1-醇、2-氨基异十一烷-1-醇、2-氨基异十二烷-1-醇、2-氨基异十三烷-1-醇。

[0076] 在本发明的另一优选实施方案中,在催化剂存在下使在亚烷基链中具有5个或更多个C原子的线性 α, ω -氨基醇反应:



[0078] 实例是链烷醇胺如6-氨基己-1-醇、7-氨基庚-1-醇、8-氨基辛-1-醇、9-氨基壬-1-醇、10-氨基癸-1-醇、11-氨基十一烷-1-醇、11-氨基十一烷-1-醇、12-氨基十二烷-1-醇、13-氨基十三烷-1-醇。

[0079] 在本发明的另一优选实施方案中,在催化剂存在下使在烷基链中具有5个或更多个C原子的线性 α, β -氨基醇反应。

[0080] 实例是链烷醇胺如2-氨基庚-1-醇、2-氨基辛-1-醇、2-氨基壬-1-醇、2-氨基癸-1-醇、2-氨基十一烷-1-醇、2-氨基十一烷-1-醇、2-氨基十二烷-1-醇、2-氨基十三烷-1-醇。

[0081] 催化剂优选为包含一种或多种元素周期表副族的不同金属,优选至少一种选自元素周期表第8、9和10族的元素,特别优选钌或铱的过渡金属配合物催化剂。在反应过程中该催化剂以均相溶液存在于反应介质中。

[0082] 所述副族金属优选以配合物形式存在。使用许多不同的配体。

[0083] 存在于过渡金属配合物中的合适配体例如为被烷基或芳基取代的膦,经由亚芳基或亚烷基桥接的被烷基或芳基取代的多齿膦,氮杂环卡宾,环戊二烯基和五甲基环戊二烯

基,芳基,烯烃配体,氢化物,卤化物,羧酸化物,烷氧基化物,羰基,氢氧化物,三烷基胺,二烷基胺,单烷基胺,氮芳烃如吡啶或吡咯烷以及多齿胺。该有机金属配合物可以包含一种或多种不同的所述配体。

[0084] 优选的配体是(单齿)膦或(多齿)聚膦,例如二膦,其具有至少一个具有1-20个,优选1-12个碳原子的未支化或支化的、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团。支化的脂环族和芳脂族基团的实例是 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$ 和 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 。可以作为举例提到的合适基团为甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、1-(2-甲基)丙基、2-(2-甲基)丙基、1-戊基、1-己基、1-庚基、1-辛基、1-壬基、1-癸基、1-十一烷基、1-十二烷基、环戊烯基、环己基、环庚基和环辛基、甲基环戊基、甲基环己基、1-(2-甲基)戊基、1-(2-乙基)己基、1-(2-丙基)庚基、金刚烷基和降冰片基、苯基、甲苯基和二甲苯基以及1-苯基吡咯、1-(2-甲氧基苯基)吡咯、1-(2,4,6-三甲基苯基)咪唑和1-苯基吡啶。膦基可以包含两个或三个所述未支化或支化的、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团。这些可以相同或不同。

[0085] 在所述未支化或支化的、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团中,各碳原子也可以被其他膦基取代。因此还包括多齿,例如二-或三齿膦配体,其膦基通过亚烷基或亚芳基桥接。膦基优选通过1,2-亚苯基、亚甲基、1,2-亚乙基、1,2-二甲基-1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基和1,5-亚丙基桥桥接。

[0086] 特别合适的单齿膦配体是三苯基膦、三甲苯基膦、三正丁基膦、三正辛基膦、三甲基膦和三乙基膦、磷烷三磺酸三苯基酯、三乙醇膦、1,3,5-三氮杂-7-磷杂三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷、二(1-金刚烷基)-正丁基膦、二(1-金刚烷基)苄基膦、2-(二环己基膦基)-1-苯基-1H-吡咯、2-(二环己基膦基)-1-(2,4,6-三甲基苯基)-1H-咪唑、2-(二环己基膦基)-1-苯基吡啶、2-(二叔丁基膦基)-1-苯基吡啶、2-(二环己基膦基)-1-(2-甲氧基苯基)-1H-吡咯、2-(二叔丁基膦基)-1-(2-甲氧基苯基)-1H-吡咯和2-(二叔丁基膦基)-1-苯基-1H-吡咯。非常特别优选三正丁基膦、三正辛基膦、磷烷三磺酸三苯基酯、三乙醇膦、1,3,5-三氮杂-7-磷杂三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷、二(1-金刚烷基)-正丁基膦、二(1-金刚烷基)苄基膦、2-(二环己基膦基)-1-苯基-1H-吡咯,尤其若如前所述在反应之后加入极性溶剂的话。此时尤其优选的是那些与Ru形成水溶性配合物的配体。

[0087] 特别合适的多齿膦配体是二(二苯基膦基)甲烷、1,2-二(二苯基膦基)乙烷、1,2-二甲基-1,2-二(二苯基膦基)乙烷、1,2-二(二环己基膦基)乙烷、1,2-二(二乙基膦基)乙烷、1,3-二(二苯基膦基)丙烷、1,4-二(二苯基膦基)丁烷、2,3-二(二苯基膦基)丁烷、1,3-二(二苯基膦基)丙烷、1,1,1-三(二苯基膦基)甲基乙烷、1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁(1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocene)和4,5-二(二苯基膦基)-9,9-二甲基氧杂蒽。

[0088] 此外可以提到氮杂环卡宾作为特别合适的配体。优选1-丁基-3-甲基咪唑啉-2-亚基、1-乙基-3-甲基咪唑啉-2-亚基、1-甲基咪唑啉-2-亚基、1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)咪唑啉-2-亚基、1-丁基-3-甲基咪唑啉-2-亚基和二丙基咪唑啉-2-亚基,尤其若如前所述在反应之后加入极性溶剂的话。特别优选1-丁基-3-甲基咪唑啉-2-亚基、1-乙基-3-甲基咪唑啉-2-亚基、1-甲基咪唑啉-2-亚基。此时尤其优选的是那些与Ru形成水溶性配合物的配体。

[0089] 可以提到的特别合适配体还有环戊二烯基及其被烷基、芳基和/或羟基单-至五取代的衍生物,例如甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四苯基-羟基环戊二烯基和五苯基环戊二烯基。其他特别合适的配体是茛基及其取代衍生物。同样特别合适的配体是氢氧化

物、氯化物、氢化物和羰基,尤其若如前所述在反应之后加入极性溶剂的话。

[0090] 过渡金属配合物催化剂可以包含两种或更多种选自所有上述配体的不同配体。此时尤其优选的是那些与Ru形成水溶性配合物的配体或配体组合。

[0091] 均相催化剂可以直接以其活性形式使用或者可以在加入相应配体,优选上述单-或多齿膦配体或上述氮杂环卡宾下仅在反应条件下由常规标准配合物开始生产,所述配合物例如为[Ru(对异丙基苯甲烷)Cl₂]₂、[Ru(苯)Cl₂]_n、[Ru(CO)₂Cl₂]_n、[Ru(CO)₃Cl₂]₂、[Ru(COD)(烯丙基)]、[RuCl₃*H₂O]、[Ru(乙酰丙酮化物)₃]、[Ru(DMSO)₄Cl₂]、[Ru(PPh₃)₃(CO)(H)Cl]、[Ru(PPh₃)₃(CO)Cl₂]、[Ru(PPh₃)₃(CO)(H)₂]、[Ru(PPh₃)₃Cl₂]、[Ru(环戊二烯基)(PPh₃)₂Cl]、[Ru(环戊二烯基)(CO)₂Cl]、[Ru(环戊二烯基)(CO)₂H]、[Ru(环戊二烯基)(CO)₂]₂、[Ru(五甲基环戊二烯基)(CO)₂Cl]、[Ru(五甲基环戊二烯基)(CO)₂H]、[Ru(五甲基环戊二烯基)(CO)₂]₂、[Ru(茚基)(CO)₂Cl]、[Ru(茚基)(CO)₂H]、[Ru(茚基)(CO)₂]₂、二茂钌、[Ru(binap)Cl₂]、[Ru(联吡啶)₂Cl₂*2H₂O]、[Ru(COD)Cl₂]₂、[Ru(五甲基环戊二烯基)(COD)Cl]、[Ru₃(CO)₁₂]、[Ru(四苯基羟基-环戊二烯基)(CO)₂H]、[Ru(PMe₃)₄(H)₂]、[Ru(PEt₃)₄(H)₂]、[Ru(PnPr₃)₄(H)₂]、[Ru(PnBu₃)₄(H)₂]、[Ru(三正辛基膦)₄(H)₂]、[IrCl₃*H₂O]、KIrCl₄、K₃IrCl₆、[Ir(COD)Cl]₂、[Ir(环辛烯)₂Cl]₂、[Ir(乙烯)₂Cl]₂、[Ir(环戊二烯基)Cl₂]₂、[Ir(五甲基环戊二烯基)Cl₂]₂、[Ir(环戊二烯基)(CO)₂]、[Ir(五甲基环戊二烯基)(CO)₂]、[Ir(PPh₃)₂(CO)(H)]、[Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)]、[Ir(PPh₃)₃(Cl)]。

[0092] 该催化剂中金属组分,优选钌或铱的量通常为0.1-5000重量ppm,在每种情况下基于整个液体反应混合物。

[0093] 本发明方法的步骤(a)可以在溶剂中或在没有溶剂下进行。本发明方法当然还可以在溶剂混合物中进行。

[0094] 若本发明方法在溶剂中进行,则通常选择溶剂量以使得仅原料(i)和(ii)溶于其中。溶剂量与原料(i)和(ii)的量的重量比通常为100:1-0.1:1,优选10:1-0.1:1。

[0095] 若该反应在没有溶剂下进行,则在反应之后,尤其是在冷却至环境温度之后以及任选在加入溶剂或溶剂混合物之后,存在非极性相和极性水相。在反应之后,该均相催化剂优选以溶解形式存在于该极性相中,而产物存在于该非极性相中。若该催化剂在极性相中,则可以通过相分离将其从产物分离出来。若该催化剂部分或完全存在于非极性相中,则它可以保留在产物中或者可以通过用合适溶剂任选多次萃取而从中除去。所用萃取剂优选为强极性溶剂,其在通过蒸发浓缩之后可以任选与被萃取的催化剂一起再次用于该反应。合适的萃取剂例如为水、甲醇、乙醇、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、离子液体如1-乙基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐或1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基磺酸盐。还可以使用合适的吸收剂材料除去该催化剂。若该反应在与水和/或离子液体不溶混的溶剂中进行,则分离也可以通过将水或离子液体加入产物相中而进行。若就此而言该催化剂优先溶于水或该离子液体中,则可以用该溶剂将其从有机产物相中分离出来并且任选可以再利用。这可以通过选择合适配体而进行。

[0096] 若该反应在溶剂中进行,则该溶剂可以与产物溶混并且可以在反应之后通过蒸馏分离出来。合适的溶剂例如为甲苯、苯、二甲苯,链烷烃,例如己烷、庚烷或辛烷,无环和环状醚如乙醚或四氢呋喃,以及还有具有不止3个碳原子的醇,其中OH基团与叔碳原子键合,例如叔戊基醇。优选苯、甲苯、二甲苯类、链烷烃、无环和环状醚或具有不止3个碳原子的醇,其

中OH基团与叔碳原子键合,特别优选甲苯和叔戊基醇。在蒸馏过程中还可以分离出未反应原料,尤其是非极性原料。

[0097] 还可以使用与产物或原料具有溶混隙的溶剂。作为适当选择配体的结果,该催化剂优先溶解于极性相中。此时合适的溶剂例如为水,亚砷如二甲亚砷,甲酰胺类如二甲基甲酰胺,离子液体如1-乙基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐和1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基磺酸盐,优选水和离子液体。

[0098] 该溶剂也可以在反应条件下与原料和产物以及极性相如水或离子液体溶混且仅在冷却之后形成包含产物的第二液相。大部分催化剂溶于极性相中。此外,该相还可以包含一定比例的原料。然后将该催化剂与极性相一起分离出来并可以再利用。存在于产物中的催化剂级分随后可以通过萃取分离出来,合适的吸收剂材料如聚丙烯酸及其盐、磺化聚苯乙烯及其盐、活性炭、蒙脱土、膨润土以及还有沸石或其他材料可以留在产物中。

[0099] 在两相反应程序的方案情况下,合适的非极性溶剂尤其是甲苯、苯、二甲苯类,链烷烃,如己烷、庚烷和辛烷,其与该过渡金属催化剂上的极性或亲水性配体如氮杂环卡宾、极性磷烷或阳离子或阴离子配体组合,结果该过渡金属催化剂积聚在极性相中。在其中溶剂与产物形成非极性相且催化剂以及任选还有未反应原料与反应水和任选在反应后加入的其他溶剂形成极性相的该方案中,大部分催化剂和任选未反应原料可以通过简单相分离从产物相中分离出来并且可以再利用。

[0100] 若挥发性副产物或未反应原料或加入的溶剂是不希望的,则这些可以通过蒸馏从产物中无问题地分离出来。

[0101] 在另一方案中,该反应在极性溶剂、水或离子液体中进行。产物可以通过加入溶解该产物但与用于反应的溶剂不溶混的非极性溶剂而分离出来。该非极性溶剂的实例是甲苯、苯,链烷烃,如己烷、庚烷或辛烷,以及无环或环状醚,如乙醚或四氢呋喃。若该催化剂优先溶解于极性相中,则可以将其从含有该溶剂的非极性产物相中分离出来并且任选可以再利用。

[0102] 该反应在液相中在通常为20-250°C的温度下进行。优选该温度为至少100°C且优选至多200°C,尤其优选温度为130-180°C。该反应可以在0.1-25MPa绝对的总压下进行,该总压可以是该溶剂在反应温度下的固有压力或者是气体如氮气、氩气或氢气的压力。平均反应时间通常为15分钟至100小时。

[0103] 也可能有利的是连续从反应混合物中除去反应过程中形成的水。反应的水可以通过蒸馏从反应混合物中直接分离出来或者作为在加入合适的溶剂(夹带剂)下使用水分离器作为共沸物分离出来,或者可以通过加入吸水助剂而除去。

[0104] 加入碱可能对产物形成具有积极影响。在这里可以提到的合适碱是碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醇盐、碱土金属醇盐、碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐,基于所用金属催化剂可以使用0.01-100当量碱。

[0105] 本发明的另一主题是按照本发明方法的所述实施方案制备的聚亚烷基多胺。

[0106] 在本发明方法的优选实施方案中,原料(i)脂族氨基醇、(ii)脂族二胺或多胺或脂族二醇或多元醇之一的杂原子O或N位于碳原子链上的 α 和 β 位且因此位于相邻碳原子上。

[0107] 在本发明方法的优选实施方案中,原料(i)脂族氨基醇、(ii)脂族二胺或多胺或脂族二醇或多元醇之一的杂原子O或N位于碳原子链上的 α 和 ω 位且因此位于碳原子链的相对

端。

[0108] 本发明的另一主题是包含羟基、仲胺或叔胺的聚亚烷基多胺。羟基、仲胺或叔胺优选位于亚烷基的端碳原子上且因此构成端基。这些聚亚烷基多胺优选包含羟基。

[0109] 这些包含羟基、仲胺或叔胺的聚亚烷基多胺例如可以借助本发明方法得到。更具体的是这些聚亚烷基多胺在通过聚合单体的方法中一步得到。

[0110] 优选羟端基与胺端基(伯、仲、叔)的数目之比为10:1-1:10,优选5:1-1:5,更优选2:1-1:2。

[0111] 在进一步优选的实施方案中,包含羟基、仲胺或叔胺的那些聚亚烷基多胺仅包含羟端基或仅包含胺端基(伯、仲、叔)。

[0112] 此外,本发明还涉及这些聚亚烷基多胺a)作为印刷油墨用促粘剂,b)作为生产复合薄膜的助剂(粘附),c)作为粘合剂用内聚促进剂,d)作为树脂用交联剂/固化剂,e)作为油漆中的底漆,f)作为乳胶漆中的湿粘促进剂,g)作为配位剂和絮凝剂,h)作为木材防腐中的渗透助剂,i)作为腐蚀抑制剂,j)作为蛋白质和酶用固定剂,k)作为环氧树脂用固化剂的用途。

[0113] 本发明提供了制备亲油性聚亚烷基多胺的方法,其中不形成不希望的联产物,如氨。

[0114] 通过实施例更详细说明本发明,这些实施例不限制本发明主题。

实施例:

[0115] 低聚物的平均分子量通过凝胶渗透色谱法按照尺寸排阻色谱方法测定。所用洗脱剂为含有0.05%三氟乙酸钾的六氟异丙醇。测量在40℃下以1ml/min的流速在苯乙烯-二乙烯基苯共聚物柱(8mm*30cm)上以RI差示折光计或UV光度计作为检测器进行。使用窄范围的PMMA标样进行校准。

[0116] 为了测量Hazen色数(按照APHA),将样品用在380-720nm范围内不吸收的稀释剂稀释1:2500。然后在380-720nm范围内以10nm步进测定Hazen色数。

[0117] 实施例1

[0118] 在排除氧气的惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.20g(0.71mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.50g(2.9mmol)1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、12.1g(0.06mol)1,2-十二烷二醇、20.0g(0.27mol)1,3-丙二胺、0.50g(4.46mmol)叔丁醇钾和34ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在150℃和该溶剂的固有压力下搅拌20小时。在完全反应和冷却之后,将5ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液(50.0g)以及还有催化剂的水溶液(12.66g)。将各相相互分离并将催化剂相再用于实施例2。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由亲油性产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到14.13g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1470g/mol,分散性(Mw/Mn)为3.9。这对应于低聚物(CH₂CH(C₁₀H₂₁)NHCH₂CH₂NH)_n的平均链长n为6。色数为74。

[0119] 实施例2

[0120] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入来自实施例1(12.66g)的催化剂相、12.1g(0.06mol)1,2-十二烷二醇、20.0g(0.27mol)1,3-丙二胺和34ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在150℃和该溶剂的固有压力下搅拌20小时。在完全反应和冷却

之后,将5ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液(49.67g)以及还有催化剂的水溶液(27.38g)。分离各相。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到11.53g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1020g/mol,分散性(Mw/Mn)为3.6。这对应于低聚物 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 的平均链长n为4.2。色数为1。

[0121] 实施例3

[0122] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.20g(0.71mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.50g(2.9mmol)1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、12.1g(0.06mol)1,2-十二烷二醇、20.0g(0.27mol)1,3-丙二胺、0.50g(4.46mmol)叔丁醇钾和34ml甲苯。在密闭高压釜中注入氢气至40巴。然后将反应混合物在150℃下加热并搅拌20小时。在完全反应和冷却之后,将20ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液以及还有催化剂的水溶液。分离各相。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到11.97g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1470g/mol,分散性(Mw/Mn)为3.9。这对应于低聚物 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 的平均链长n为6。为了测量色数,将该产物在甲苯中稀释2500倍。色数为21。

[0123] 实施例4

[0124] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.20g(0.71mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.50g(2.9mmol)1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、0.50g(4.46mmol)叔丁醇钾、9.71g来自实施例1的排出物和34ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在140℃和该溶剂的固有压力下搅拌20小时。在完全反应和冷却之后,将20ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液以及还有催化剂的水溶液。分离各相。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到8.82g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1740g/mol,分散性(Mw/Mn)为3.7。这对应于低聚物 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 的平均链长n为7.3。为了测量色数,将该产物在甲苯中稀释2500倍。色数为200。实施例5

[0125] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.20g(0.71mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.50g(2.9mmol)1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、12.1g(0.06mol)1,2-十二烷二醇、20.0g(0.27mol)1,3-丙二胺、0.50g(4.46mmol)叔丁醇钾和34ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在130℃和该溶剂的固有压力下搅拌30小时。在完全反应和冷却之后,将20ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液以及还有催化剂的水溶液。分离各相。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到14.06g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1110g/mol,分散性(Mw/Mn)为4.3。这对应于低聚物 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ 的平均链长n为4.6。色数为56。

[0126] 实施例6

[0127] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.20g(0.71mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.50g(2.9mmol)1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、12.1g(0.06mol)1,2-十二烷二醇、20.0g(0.27mol)1,3-丙二胺、0.50g(4.46mmol)叔丁醇钾和34ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在170℃和该溶剂的固有压力下搅拌10小时。在完全反应和冷却之后,将20ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液以及还有催化剂的水溶液。分离

各相。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到14.18g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1220g/mol,分散性(M_w/M_n)为37。这对应于低聚物 $(CH_2CH(C_{10}H_{21})NHCH_2CH_2NH)_n$ 的平均链长n为5.1。色数为73。

[0128] 实施例7

[0129] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.20g(0.71mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.50g(2.9mmol)1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、12.1g(0.06mol)1,2-十二烷二醇、20.0g(0.27mol)1,3-丙二胺、0.50g(4.46mmol)叔丁醇钾和17ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在150℃和该溶剂的固有压力下搅拌20小时。在完全反应和冷却之后,将20ml水加入反应混合物中,将其振摇,得到产物在甲苯中的溶液以及还有催化剂的水溶液。分离各相。在旋转蒸发器上在20毫巴和120℃下由产物相除去未反应的反应物和挥发性成分,得到13.72g纯产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1280g/mol,分散性(M_w/M_n)为3.8。这对应于低聚物 $(CH_2CH(C_{10}H_{21})NHCH_2CH_2NH)_n$ 的平均链长n为5.3。色数为69。

[0130] 实施例8

[0131] 在惰性条件下向具有桨叶搅拌器的250ml高压釜中加入0.25g(0.89mmol)[Ru(COD)Cl₂]、0.30g(1.48mmol)三正丁基膦、12.1g(0.069mol)1,2-癸二醇、25.0g(0.42mol)1,2-乙二胺、0.10g(0.89mmol)叔丁醇钾和30ml甲苯。将反应混合物在密闭高压釜中在150℃和该溶剂的固有压力下搅拌30小时。在完全反应和冷却之后得到褐色排出物(64.3g),在旋转蒸发器上在12毫巴和110℃下由该排出物除去未反应的反应物和挥发性成分。这得到14.6g产物。所得低聚物的重均分子量(RI)为1380g/mol,分散性(M_w/M_n)为2.4。这对应低聚物 $(CH_2CH(C_{10}H_{21})NHCH_2CH_2NH)_n$ 的平均链长n为7。