



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101910217 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 200880122886.X

代理人 林柏楠 张蓉珺

(22) 申请日 2008.12.22

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 16/08(2006.01)

331407/2007 2007.12.25 JP

C08F 216/08(2006.01)

152788/2008 2008.06.11 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/073899 2008.12.22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/082022 EN 2009.07.02

(71) 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 黍野信幸 户次幸治 甲斐和史

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

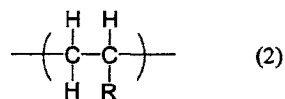
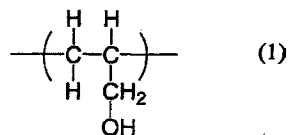
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 21 页  
按照条约第19条的修改 1 页

(54) 发明名称

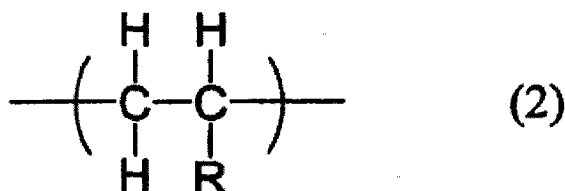
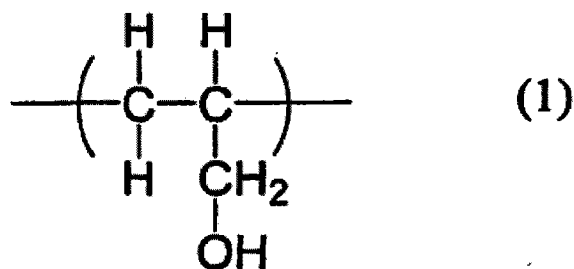
烯丙醇共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及包含以式(1)和(2)表示的结构作为单体单元的烯丙醇共聚物。(在式中, R表示具有2-20个碳原子的脂族烷基,其可以为支化的或者包含环状结构)。本发明的共聚物在与多种树脂的相容性、粘附性、电绝缘性、低吸水性、热稳定性和表面活性效应方面优异。



1. 一种烯丙醇共聚物,其包含以式(1)和(2)表示的结构作为单体单元,



其中 R 表示具有 2-20 个碳原子的脂族烃基,其可以为支化的或者包含环状结构。

2. 根据权利要求 1 所述的烯丙醇共聚物,其仅包含以式(1)和(2)表示的结构作为单体单元。

3. 根据权利要求 1 所述的烯丙醇共聚物,其包含以式(1)表示的结构、以式(2)表示的结构、和衍生自不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的结构作为单体单元。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的烯丙醇共聚物,其中以式(2)中的 R 表示的具有 2-20 个碳原子的脂族烃基是具有 2-10 个碳原子的线型脂族烃基。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的烯丙醇共聚物,其中以式(2)中的 R 表示的具有 2-20 个碳原子的脂族烃基是具有 6-10 个碳原子的脂环族烃基。

6. 根据权利要求 1-3 任一项所述的烯丙醇共聚物,其包含 3mol% -50mol% 以式(1)表示的单体单元。

7. 根据权利要求 3 所述的烯丙醇共聚物,其包含 0.1mol% -5mol% 衍生自不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的单体单元。

8. 根据权利要求 1-3 任一项所述的烯丙醇共聚物,其中羟基值在 10mgKOH/g-300mgKOH/g 的范围内。

9. 根据权利要求 1-3 任一项所述的烯丙醇共聚物,其中数均分子量 (Mn) 在 500-8000 的范围内。

10. 一种制备权利要求 1-3 任一项所述的烯丙醇共聚物的方法,其至少包括在自由基聚合引发剂的存在下将烯丙醇和与式(2)对应的烯烃化合物进行共聚的步骤。

11. 一种制备权利要求 5 所述的烯丙醇共聚物的方法,其包括将烯丙醇与可自由基聚合的芳族单体的共聚物进行氢化的步骤。

## 烯丙醇共聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及烯丙醇共聚物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在结构中具有极性基团的、具有与多种极性树脂的相容性、优异的粘附性和可着色性的烯炔聚合物在工业上被广泛地使用。尽管对于具有极性基团的烯炔聚合物的制备方法已经存在多种报道,但是大部分方法包括通过接枝聚合引入包含极性基团的单体。

[0003] 例如,第 2005-113038 号日本专利申请公开(第 1674483 号欧洲专利)公开了包含极性基团的高级  $\alpha$ -烯炔聚合物,其中通过使高级  $\alpha$ -烯炔聚合物与分解剂和极性化合物反应来引入极性基团。然而,在使用接枝聚合的方法中,担心所制备的聚合物由于极性基团的氧化和分散性而降解。因此,不认为这样的方法在保证产品质量方面令人满意。

[0004] 已经报导了通过使用包含极性基团的单体与其它基于烯炔的单体的共聚反应来解决上述问题的制备方法的实例,但是不多。例如,已知第 S64-54009 号日本专利申请公开和第 2003-165809 号日本专利申请公开。这些文献中描述的方法使用阴离子聚合,其中需要将包含极性基团的单体用等摩尔量或更多的有机金属化合物处理以显示催化剂活性。这在生产成本上是不利的。

[0005] 另一方面,第 5444141 号美国专利公开了通过烯丙醇与芳族乙烯基单体的自由基共聚来制备共聚物的方法的实例。在该方法中,可以改善聚合物的生产率并降低生产成本。然而,该文献在其实例中仅公开了烯丙醇与苯乙烯的共聚,并未包括使用其它可聚合单体的实例。因此,亟需使用苯乙烯以外的具有碳-碳双键的包含极性基团的可聚合单体的有效制备方法。

### 发明内容

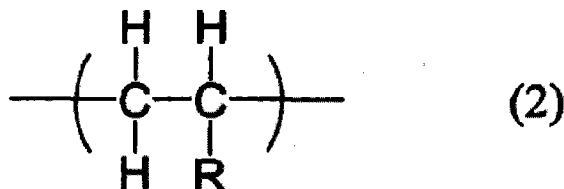
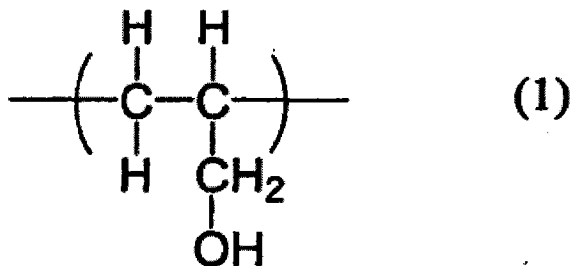
[0006] 本发明提供烯丙醇共聚物及其有效的制备方法。

[0007] 作为为了解决上述问题而进行深入研究的结果,本发明者发现通过使烯丙醇与可自由基聚合的脂族烯炔化合物、不饱和羧酸或不饱和羧酸酯在自由基聚合引发剂的存在下进行反应,或者通过将烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物进行氢化,可以有效地制备具有极性基团的聚合物,从而完成本发明。

[0008] 即,本发明涉及以下 [1]-[11],

[0009] [1] 一种烯丙醇共聚物,其包含以式 (1) 和 (2) 表示的结构作为单体单元。

[0010]



[0011] (在式中,R表示具有2-20个碳原子的脂族烃基,其可以为支化的或者包含环状结构)。

[0012] [2] 根据上述[1]所述的烯丙醇共聚物,其仅包含以式(1)和(2)表示的结构作为单体单元。

[0013] [3] 根据上述[1]所述的烯丙醇共聚物,其包含以式(1)表示的结构、以式(2)表示的结构、和衍生自不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的结构作为单体单元。

[0014] [4] 根据上述[1]-[3]中任一项所述的烯丙醇共聚物,其中以式(2)中的R表示的具有2-20个碳原子的脂族烃基是具有2-10个碳原子的线型脂族烃基。

[0015] [5] 根据上述[1]-[3]中任一项所述的烯丙醇共聚物,其中以式(2)中的R表示的具有2-20个碳原子的脂族烃基是具有6-10个碳原子的脂环族烃基。

[0016] [6] 根据上述[1]-[3]中任一项所述的烯丙醇共聚物,其包含3mol% -50mol%以式(1)表示的单体单元。

[0017] [7] 根据上述[3]中的烯丙醇共聚物,其包含0.1mol% -5mol%衍生自不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的单体单元。

[0018] [8] 根据上述[1]-[7]中任一项所述的烯丙醇共聚物,其中羟基值在10mgKOH/g-300mgKOH/g的范围内。

[0019] [9] 根据上述[1]-[8]中任一项所述的烯丙醇共聚物,其中数均分子量(Mn)在500-8000的范围内。

[0020] [10] 一种制备上述[1]-[9]中任一项所述的烯丙醇共聚物的方法,其至少包括在自由基聚合引发剂的存在下将烯丙醇和式(2)的烯烃化合物进行共聚的步骤。

[0021] [11] 一种制备上述[5]所述的烯丙醇共聚物的方法,其包括将烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物进行氢化的步骤。

[0022] 根据本发明,可以有效地制备烯丙醇和烯烃化合物的共聚物或烯丙醇、烯烃化合物、和不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的共聚物。通过本发明获得的具有极性基团的烯丙醇共聚物在与多种树脂的相容性和粘附方面优异。而且,由于共聚物具有疏水基,因而其在电绝缘性、低吸水性、热稳定性和表面活性效应方面优异。由于这些性质,该共聚物能够用作树脂改进剂、涂布剂组分、油墨、粘合剂和底漆、高性能蜡、增容剂、表面活性剂、润滑脂添加剂、聚氨酯材料和聚酯材料。

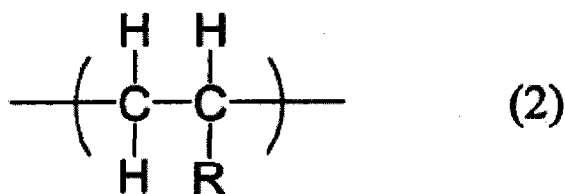
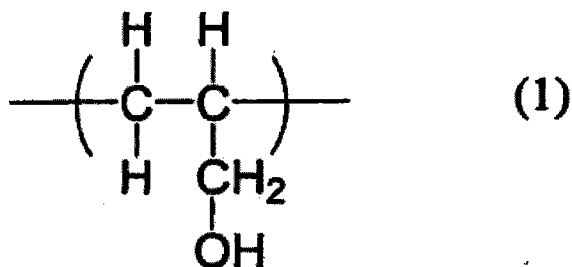
[0023] 本发明的最佳实施方式

[0024] 在下文中更详细地描述本发明。

[0025] [ 烯丙醇共聚物 ]

[0026] 本发明的烯丙醇共聚物包含以式 (1) 和 (2) 表示的结构作为单体单元。

[0027]



[0028] (在式中,R表示具有2-20个碳原子的脂族烃基,其可以为支化的或者包含环状结构)。如果需要,共聚物可以包含另一单体单元。

[0029] 式(2)中的R表示具有2-20个碳原子的脂族烃基,其可以为线型或支化的、或者包含环状结构。

[0030] 线型脂族烃基的实例包括乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基。

[0031] 支化的脂族烃基的实例包括异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、异己基、异辛基和异癸基。

[0032] 包含环状结构的脂族烃基的实例包括环己基、环己基甲基、环己基乙基、十氢萘基和环己烯基。

[0033] 考虑到增强与多种树脂的相容性,其中优选R是具有2-10个碳原子的线型脂族烃基和具有6-10个碳原子的脂环族烃基。考虑到增强与多种树脂的相容性,特别优选乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基和环己基。

[0034] 对本发明的共聚物没有其它限制,只要共聚物包含以式(1)和(2)表示的结构即可。

[0035] 如果需要,可以将由不饱和羧酸或不饱和羧酸酯进行共聚而获得的结构引入共聚物中作为第三单体单元。可以引入两种或更多种这样的第三单体单元。

[0036] 不饱和羧酸的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸。

[0037] 不饱和羧酸酯的实例包括以上不饱和羧酸的单酯和二酯。其实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二正丙酯、马来酸二正丁酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二正丙酯、富马酸二正丁酯、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二正丙酯和衣康酸二正丁酯。

[0038] 考虑到提高共聚物的生产率,其中优选的不饱和羧酸为马来酸酐和衣康酸。

[0039] 考虑到提高共聚物的生产率,其中优选的不饱和羧酸酯为马来酸酯和衣康酸酯。特别优选的是马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯和衣康酸二甲酯。

[0040] 在本发明的烯丙醇共聚物中,以式(1)表示的单体单元和以式(2)表示的单体单元的共聚物的连接方式可以为无规、嵌段或交替,取决于聚合条件。考虑到增强与多种树脂的相容性,优选无规方式。其中共聚物包含第三单体单元的情况也一样。

[0041] 在本发明的烯丙醇共聚物中,以式(1)表示的单体单元、以式(2)表示的单体单元以及衍生自不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的单体单元的共聚物的连接方式可以为无规或嵌段,取决于聚合条件。考虑到增强与多种树脂的相容性,优选无规方式。

[0042] 在本发明的烯丙醇共聚物中,可以通过改变进行聚合时的以式(1)表示的单体单元所对应的烯丙醇、以式(2)表示的单体单元所对应的烯烃化合物和不饱和羧酸或不饱和羧酸酯之间的掺混比和聚合条件来控制每一单体单元的组成。

[0043] 考虑到实现烯丙醇共聚物与多种树脂之间的相容性和粘附性的良好平衡,优选以式(1)表示的单体单元的浓度基于总单体单元为 3mol% -50mol%,更优选为 4mol% -40mol%,最优选为 10mol% -30mol%。如果以式(1)表示的单体单元的浓度低于 3mol%,则粘附性显著降低,并且如果浓度超过 50mol%,则与低极性树脂的相容性降低。

[0044] 在包含不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的单体单元的情况下,考虑到实现本发明的烯丙醇共聚物与多种树脂的相容性和粘附性的良好平衡,优选这样的单体单元的浓度为 0.1mol% -5.0mol%,更优选为 0.5mol% -4.0mol%,最优选为 2.0mol% -3.0mol%。如果不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的单体单元的浓度低于 0.1mol%,则其与高极性树脂的相容性降低,并且如果浓度超过 5mol%,则其与低极性树脂的相容性降低。

[0045] 考虑到实现与多种树脂的相容性和粘附性的良好平衡,优选本发明烯丙醇共聚物的羟基值为 10mgKOH/g-300mgKOH/g,更优选为 50mgKOH/g-250mgKOH/g,最优选为 100mgKOH/g-200mgKOH/g。如果共聚物的羟基值低于 10mgKOH/g,则粘附性降低,并且如果羟基值超过 300mgKOH/g,则其与低极性树脂的相容性降低。此时,根据 JIS K0070 中描述的方法测量羟基值。

[0046] 本发明共聚物的由凝胶渗透色谱法(GPC)测量的聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)没有特别的限制。考虑到与多种树脂的相容性,优选 Mn 为 500-8000,更优选为 500-5000,最优选为 650-3000。如果聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)低于 500,则其与固体树脂的相容性降低,并且如果数均分子量超过 8000,则其与液体树脂的相容性降低。

[0047] [制备方法]

[0048] 下面,说明用于制备本发明烯丙醇共聚物的方法。本发明的烯丙醇共聚物可以通过以下所述的两种方法:方法 A 和方法 B 中的任何一种来制备。

[0049] 方法 A:在自由基聚合引发剂的存在下,将以式(1)表示的单体单元所对应的烯丙醇、以式(2)表示的单体单元所对应的烯烃化合物、和如果必要不饱和羧酸或不饱和羧酸酯进行共聚。

[0050] 方法 B:

[0051] 将烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物进行氢化。

[0052] 方法 A:将以式(1)表示的单体单元所对应的烯丙醇、以式(2)表示的单体单元所对应的烯烃化合物和不饱和羧酸或不饱和羧酸酯进行自由基共聚。

[0053] 在本发明共聚方法中使用的以式 (2) 表示的单体单元所对应的烯烃化合物没有特别的限制,只要化合物可以进行自由基聚合即可。在以上关于共聚物的详述中说明的烯烃化合物的结构的实例包括直链端烯烃例如,1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯和 1-二十三碳烯,具有支化末端的端烯烃例如,3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、3-甲基-1-庚烯、3-甲基-1-壬烯和 3-甲基-1-十一碳烯,以及具有环状结构的端烯烃例如,环己基乙烯、3-环己基-1-丙烯、4-环己基-1-丁烯、十氢萘基乙烯和 4-乙烯基-1-环己烯。在使用 2-位置具有不饱和键的烯烃化合物,例如 2-癸烯的情况下,由于活性自由基的共振稳定化而难以聚合。

[0054] 在它们之中,考虑到增强与多种树脂的相容性,特别优选 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和环己基乙烯。

[0055] 对于在该共聚反应中使用的以式 (1) 表示的单体单元所对应的烯丙醇、以式 (2) 表示的单体单元所对应的烯烃化合物和不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的量,基于 1mol 以式 (2) 表示的单体单元所对应的烯烃化合物,烯丙醇的量优选为 0.05mol-2.0mol,特别优选为 0.10mol-1.0mol。如果烯丙醇的量低于 0.05mol,则获得的共聚物的羟基值过低,这导致与树脂的相容性降低,并且如果羟基值超过 2.0mol,则共聚物的分子量趋于降低。

[0056] 基于 1mol 以式 (2) 表示的单体单元所对应的烯烃化合物,本文中使用的不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的量优选为 0.005mol-0.2mol,特别优选为 0.01mol-0.1mol。如果不饱和羧酸或不饱和羧酸酯的量低于 0.005mol,则获得的共聚物的收率降低,并且如果量超过 0.2mol,则在某些情况下在共聚物中产生高分子量固体物质,这导致产物的白浊。此时,因为单体在反应性上彼此不同,通常单体的掺混比与获得的聚合物中的单体单元的定量比不一致。

[0057] 该共聚反应可以不在溶剂中进行或者在不与基材反应且具有低链转移常数的溶剂中进行。这样的溶剂的实例包括烃溶剂,例如甲苯、苯和叔丁基苯;酮溶剂,例如丙酮;以及卤溶剂,例如二氯甲烷、氯仿和氯苯。可以单独使用这些溶剂之一或者可以两种或更多种组合使用。

[0058] 可以通过使用自由基聚合引发剂进行该共聚反应。可以使用任何自由基聚合引发剂,只要其可以通过热、紫外线、电子束、辐射等产生自由基即可。优选在反应温度下半衰期为 1 小时或更长时间的那些自由基聚合引发剂。

[0059] 热自由基聚合引发剂的实例包括偶氮化合物,例如,2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷);酮过氧化物,例如甲基乙基酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物和环己酮过氧化物;二酰基过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化癸酰和过氧化月桂酰;二烷基过氧化物例如,二枯基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物和二叔丁基过氧化物;过氧缩酮,例如 1,1-二(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧)环己烷、1,1-二叔丁基过氧环己烷和 2,2-二(叔丁基过氧)丁烷;烷基过氧酯,例如过氧新戊酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧六氢对苯二甲酸二叔丁酯(di-t-butylperoxyhexahydroterephthalate)、过氧壬二酸二叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔己酯、过氧-2-乙基己酸

1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧三甲基己二酸二叔丁酯、过氧异丙基单碳酸叔己酯、过氧月桂酸叔丁酯和过氧苯甲酸叔己酯；过氧碳酸酯，例如过氧二碳酸二异丙酯、过氧二碳酸二仲丁酯和过氧异丙基碳酸叔丁酯；以及过氧化氢，但不限于这些实例。可以单独使用这些热自由基聚合引发剂中之一或者两种或更多种组合使用。

[0060] 由UV、电子束或辐射引发自由基聚合的引发剂的实例包括苯乙酮衍生物，例如苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-羟基-环己基苯基酮、2-甲基-1-甲基-1-[4-(甲基硫代基)苯基]-2-吗啉基丙酮-1,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮；二苯甲酮衍生物，例如二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4-三甲基甲硅烷基二苯甲酮和4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫；苯偶姻衍生物，例如苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丁基醚和苯偶姻异丙基醚；苯酰甲酸甲酯、苯偶姻二甲基缩酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦，但不限于这些实例。可以单独使用由UV、电子束或辐射引发自由基聚合的这些引发剂之一或者两种或更多种组合使用。

[0061] 聚合引发剂的使用量根据反应温度和单体的组成比的变化而变化，并且不能一概而论。通常，基于100质量份的可自由基聚合单体总量，聚合引发剂的使用量优选为0.1质量份-15质量份，特别优选为1质量份-10质量份。如果添加的自由基聚合引发剂的量低于0.1质量份，则聚合反应不容易进行，并且如果该量超过15质量份，则获得的共聚物的分子量变得过低，并且考虑到成本，不优选这样的过量聚合引发剂。

[0062] 反应温度（聚合温度）可以根据聚合引发剂的类型适当地确定。在进行反应（聚合）时温度可以逐渐变化。在UV聚合的情况下，可以采用室温。在热聚合的情况下，优选根据引发剂的分解温度适当地确定反应温度，并且通常优选的范围是50°C-180°C，并特别优选70°C-170°C。如果温度低于50°C，则反应速率非常低，并且如果温度超过180°C，则不仅自由基引发剂的分解过快，而且链转移也过快，这趋于降低所获得的共聚物的分子量。

[0063] 反应完成后，作为反应产物的烯丙醇共聚物通过已知的操作和处理（例如中和、溶剂萃取、用水洗涤、液体分离、蒸馏溶剂和再沉淀）来进行分离。

[0064] 方法B：烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物的氢化

[0065] 在方法B中，首先，获得烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物。将共聚物的芳环进行氢化（氢化）。根据第5444141号美国专利描述的方法获得的共聚物（烯丙醇/苯乙烯共聚物）或者市售的那些共聚物可以用作烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的此类共聚物。

[0066] 可自由基聚合的芳族单体的实例包括苯乙烯和乙烯基甲苯。

[0067] 氢化反应可以在催化剂的存在下使烯丙醇、可自由基聚合的芳族单体和氢气互相接触来进行。

[0068] 氢化反应中使用的催化剂的实例包括包含作为催化剂组分的至少一种选自周期表第6-12族的金属元素的那些催化剂。其具体实例包括包含选自以下组合的催化剂：海绵镍、Ni-硅藻土、Ni-氧化铝、Ni-二氧化硅、Ni-二氧化硅-氧化铝、Ni-沸石、Ni-二氧化钛、Ni-氧化镁、Ni-氧化铬、Ni-Cu、Ni-Cu-Co、海绵Co、Co-硅藻土、Co-氧化铝、Co-二氧化硅、Co-二氧化硅-氧化铝、Co-沸石、Co-二氧化钛、Co-氧化镁、海绵-Ru、Ru-碳、Ru-氧化铝、Ru-二氧化硅、Ru-二氧化硅氧化铝、Ru-沸石、Rh-碳、Rh-氧化铝、Rh-二氧化硅、Rh-二氧

化硅-氧化铝、Rh-沸石、Pt-碳、Pt-氧化铝、Pt-二氧化硅、Pt-二氧化硅-氧化铝、Pt-沸石、Pd-碳、Pd-氧化铝、Pd-二氧化硅、Pd-一氧化硅氧化铝和Pd-沸石。其中优选的是包含Rh、Ru或Pd作为催化剂组分的催化剂，并且特别优选的是Rh-碳、Ru-碳、Ru-氧化铝、Pd-碳和Pd-氧化铝的催化剂。

[0069] 对制备催化剂的方法没有特别的限制，可以采用常规方法。这些方法的实例包括：其中将用作催化剂的用金属盐溶液浸渍的载体通过使用还原剂进行还原处理的方法；其中将用作催化剂的用金属盐溶液浸渍的载体与碱性溶液等接触从而将金属氧化物或氧化物沉淀在载体上，接着煅烧氧化物的方法；其中将用作催化剂的用金属盐溶液浸渍的载体与碱性溶液等接触从而将金属氧化物或氧化物沉淀在载体上，接着煅烧氧化物，然后将生成物通过使用还原剂进行还原处理的方法；以及其中制备金属和Al的合金并对合金进行碱处理从而洗提出Al的方法。本发明不限于这些实例。

[0070] 为了除去反应热和由于粘度增加使氢的扩散效率的降低，氢化反应优选使用溶剂在液相中进行。反应中可以使用任何溶剂，只要溶剂不干扰反应。其具体实例包括选自以下溶剂的一种：卤化烃，例如二氯甲烷、氯仿、和1,2-二氯乙烷；脂族烃溶剂，例如戊烷、己烷、庚烷和辛烷；醚溶剂，例如二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、四氢呋喃和1,4-二噁烷；醚醇溶剂，例如2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚和丙二醇单乙基醚；醇溶剂，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇和环己醇；水；以及包含两种或更多种这些溶剂的混合溶剂。

[0071] 考虑到氢或烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物的溶解度，其中优选醚溶剂和卤化烃溶剂，并且特别优选四氢呋喃、1,4-二噁烷和氯仿。

[0072] 对于氢化反应中的氢气压力，反应可以在常压或升高的压力下进行。为了使反应有效地进行，优选升高的压力。通常反应在0MPaG-30MPaG的表压下进行，优选1MPaG-20MPaG，更优选2MPaG-15MPaG。

[0073] 在不降低催化剂反应效率的范围内，在氢化反应中可以采用任何温度。通常温度范围是0°C-300°C，优选50°C-250°C，更优选70°C-220°C。如果温度过高，则容易发生副反应，并且如果温度过低，则不能获得有效的反应速率。

[0074] 对于氢化反应的反应方式，根据反应工艺，可以采用通常用于常见液相氢解反应或液相氢化反应的任何反应方式，例如悬浮床间歇反应、固定床流动反应和流化床流动反应。反应中使用的催化剂的量基于反应方式而变化，并且对该量没有特别的限制。在使用悬浮床的间歇工艺中，基于100质量份作为基材的烯丙醇和可自由基聚合的芳族单体的共聚物，催化剂的用量范围通常为0.01质量份-100质量份，优选为0.1质量份-50质量份，更优选为0.5质量份-20质量份。

[0075] 如果催化剂的量过低，则不能获得有效的充分反应速率，并且如果该量过高，则副反应增加且催化剂成本也升高。

[0076] 氢化反应完成后，将作为反应产物的烯丙醇共聚物通过已知操作和处理（例如过滤、溶剂洗提、用水洗涤、分离、蒸馏溶剂和再沉淀）来进行分离。

## 实施例

[0077] 在下文中,通过参照实施例和比较例更详细地说明本发明。但是本发明不限于此。

[0078] 实施例和比较例中合成的产物的性能如下测量。

[0079] 1. FT-IR

[0080] 使用的设备 :Spectrum GX

[0081] (由 PerkinElmer, Inc. 制造)

[0082] 测量方法 :通过使用 KBr 板的液膜技术测量

[0083] 2.  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$

[0084] 使用的设备 :JEOL EX-400

[0085] (400MHz, 由 JEOL, LTD. 制造)

[0086] 测量方法 :通过将样品溶解于氘代氯仿或氘代甲醇中,并使用四甲基硅烷作为内标来测量。

[0087] 3. 凝胶渗透色谱法 (GPC)

[0088] 使用的设备 :

[0089] 柱 :Shodex GPC K-G+K-802+K-802.5+K-801 (由 SHOWA DENKOK. K. 制造),

[0090] 检测器 :Shodex SE-61 (由 SHOWA DENKO K. K. 制造),

[0091] 测量条件 :

[0092] 溶剂 :氯仿或四氢呋喃,

[0093] 测量温度 :40℃,

[0094] 流速 :1.0ml/分钟,

[0095] 样品浓度 :1.0mg/ml,

[0096] 注入量 :1.0  $\mu\text{l}$ ,

[0097] 校正曲线 :普适校正曲线,

[0098] 分析程序 :SIC 480II (System Instruments, Inc. 的产品)

[0099] 4. 羟基值

[0100] 根据 JIS K0070 中描述的方法测量该值。

[0101] 实施例 1 :烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0102] 将配备温度计、搅拌器和冷凝管的双颈烧瓶预先用氮气吹扫。将烯丙醇 (由 SHOWA DENKO K. K. 制造, 2.0g, 0.0344mol)、1-癸烯 (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 16.15g, 0.115mol) 和 2,2'-偶氮二异丁腈 (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 0.908g, 0.0055mol) 置于烧瓶中。将烧瓶浸入油浴中并在温度升高至 90℃ 以后,将混合物搅拌 3 小时。将烧瓶冷却至 70℃,并将仍未反应的烯丙醇和 1-癸烯于 70℃ 减压下除去。然后将烧瓶冷却至室温并将烧瓶的内容物溶于 20ml 甲醇中。将 200ml 水添加至生成物中并在室温下搅拌混合物 30 分钟。在搅拌停止后,将混合物静置 10 分钟,将混合物过滤从而除去残留的引发剂。接着于 80℃ 减压下将水、甲醇和其它低沸点物质从滤液中除去,从而获得 2.56g 高粘度的油状物质。

[0103] 测量获得的油状物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。在图 1-3 中分别示出  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 ( $M_n$ ) 为 1320, 羟基值为 125mgKOH/g, 以及由羟基值计算的烯丙醇单体单元的浓度为 26.4mol%。而且,在

表 2 中示出在己烷、庚烷、氯仿、甲醇和丙酮中溶解度的评价结果。

[0104] 实施例 2 : 烯丙醇和苯乙烯的共聚物的氢化

[0105] 将烯丙醇和苯乙烯的共聚物 (由 Sigma-Aldrich, Inc. 制造, Mn = 1200, 羟基值 : 255mgKOH/g, 6.0g, 烯丙醇单体单元 : 40mol%)、1,4-二噁烷 (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 55.0ml) 和粉状 5% Rh-碳 (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 0.7g) 置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中 (由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。在连接法兰后, 用氮气将反应体系内部置换三次随后用氢气置换。最后, 使氢气压力为 4.5MPaG (表压)。接着, 一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物, 并使反应于 200°C 进行 7 小时。在反应期间, 引入氢气使得反应压力恒定。

[0106] 当内容物冷却至室温后, 减压并用氮气置换。打开反应容器取出内容物并将内容物过滤从而除去催化剂。将 1,4-二噁烷从获得的滤液中除去, 从而获得 5.9g 白色固体物质。

[0107] 测量获得的白色固体物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱, 证实该物质为目标共聚物。在图 4-6 中分别示出  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 1220, 羟基值为 242mgKOH/g, 以及烯丙醇单体单元的浓度为 40mol%。而且, 在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0108] 实施例 3 : 烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0109] 将烯丙醇 (由 SHOWA DENKO K. K. 制造, 2.00g, 0.0344mol)、1-癸烯 (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 48.3g, 0.344mol) 和 2,2'-偶氮二 (2,4,4-三甲基戊烷) (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 2.52g, 0.0099mol) 置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中 (由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后, 用氮气将反应体系内部置换三次随后用氢气置换。接着, 一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物, 并使反应于 130°C 进行 5 小时。

[0110] 当内容物冷却至室温后, 减压并用氮气置换。打开反应容器取出内容物。于 100°C 减压下将未反应的烯丙醇和 1-癸烯以及残留的引发剂从内容物中除去, 从而获得 10.44g 高粘度的油状物质。

[0111] 测量获得的油状物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱, 证实该物质为目标共聚物。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 810, 羟基值为 54mgKOH/g, 以及烯丙醇单体单元的浓度为 12.5mol%。而且, 在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0112] 实施例 4 : 烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0113] 将烯丙醇 (由 SHOWA DENKO K. K. 制造, 4.00g, 0.0688mol)、1-癸烯 (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 48.3g, 0.344mol) 和 2,2'-偶氮二 (2,4,4-三甲基戊烷) (由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造, 2.62g, 0.0103mol) 置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中 (由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后, 用氮气将反应体系内部置换三次。接着, 一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物, 并使反应于 130°C 进行 5 小时。

[0114] 当内容物冷却至室温后, 进行减压。打开反应容器取出内容物。于 100°C 减压下将未反应的烯丙醇和 1-癸烯以及残留的引发剂从内容物中除去, 从而获得 9.02g 高粘度的油状物质。

[0115] 测量获得的油状物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。共聚物的数均分子量 ( $M_n$ ) 为 780,羟基值为 89mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 19.6mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0116] 实施例 5:烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0117] 将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,6.00g,0.1032mol)、1-癸烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,48.3g,0.344mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,2.72g,0.0107mol)置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中(由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后,用氮气将反应体系内部置换三次。接着,一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物,并使反应于 130°C 进行 5 小时。

[0118] 当内容物冷却至室温后,进行减压。打开反应容器取出内容物。于 100°C 减压下将未反应的烯丙醇和 1-癸烯以及残留的引发剂从内容物中除去,从而获得 8.83g 高粘度的油状物质。

[0119] 测量获得的油状物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。共聚物的数均分子量 ( $M_n$ ) 为 730,羟基值为 127mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 26.7mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0120] 实施例 6:烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0121] 将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,6.50g,0.1120mol)、1-癸烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,39.3g,0.280mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,2.29g,0.0090mol)置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中(由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后,用氮气将反应体系内部置换三次。接着,一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物,并使反应于 130°C 进行 5 小时。

[0122] 当内容物冷却至室温后,进行减压。打开反应容器取出内容物。于 100°C 减压下将未反应的烯丙醇和 1-癸烯以及残留的引发剂从内容物中除去,从而获得 7.30g 高粘度的油状物质。

[0123] 测量获得的油状物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。共聚物的数均分子量 ( $M_n$ ) 为 670,羟基值为 184mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 36.2mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0124] 实施例 7:烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0125] 将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,8.00g,0.1377mol)、1-癸烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,39.3g,0.280mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,2.33g,0.0092mol)置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中(由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后,用氮气将反应体系内部置换三次。接着,一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物,并使反应于 130°C 进行 5 小时。

[0126] 当内容物冷却至室温后,进行减压。打开反应容器取出内容物。于 100°C 减压下将未反应的烯丙醇和 1-癸烯以及残留的引发剂从内容物中除去,从而获得 7.28g 高粘度的油状物质。

[0127] 测量获得的油状物质的<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。在图 7-9 中分别示出<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 630,羟基值为 221mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 41.7mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0128] 实施例 8:烯丙醇、1-癸烯和马来酸二丁酯的共聚

[0129] 将配备温度计、搅拌器和冷凝管的双颈烧瓶预先用氮气吹扫。将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,5.81g,0.100mol)、1-癸烯(由 WakoPure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,56.10g,0.400mol)和马来酸二丁酯(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,2.28g,0.010mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,3.19g,0.0125mol)置于烧瓶中。将烧瓶浸入油浴中并在温度升高至 130℃以后,进行反应 5 小时。随后将烧瓶冷却至 70℃,并于 70℃减压下将仍未反应的烯丙醇、1-癸烯和马来酸二丁酯除去。然后于减压下通过升高温度至 100℃以除去残留的引发剂,从而获得 6.61g 高粘度的油状物质。

[0130] 测量获得的油状物质的<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。在图 10-12 中分别示出<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 900,羟基值为 112mgKOH/g,以及基于羟基值的烯丙醇单体单元的浓度为 23.3mol%。由羟基值和<sup>1</sup>H-NMR 的积分值计算的马来酸二丁酯单体单元的浓度为 2.7mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0131] 实施例 9:烯丙醇、1-癸烯和衣康酸二甲酯的共聚

[0132] 将配备温度计、搅拌器和冷凝管的双颈烧瓶预先用氮气吹扫。将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,5.81g,0.100mol)、1-癸烯(由 WakoPure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,56.10g,0.400mol)和衣康酸二甲酯(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,1.58g,0.010mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,3.17g,0.0124mol)置于烧瓶中。将烧瓶浸入油浴中并在温度升高至 130℃以后,进行反应 5 小时。随后将烧瓶冷却至 70℃,并于 70℃减压下将仍未反应的烯丙醇、1-癸烯和衣康酸二甲酯除去。然后于减压下通过升高温度至 100℃以除去残留的引发剂,从而获得 8.60g 高粘度的油状物质。

[0133] 测量获得的油状物质的<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。在图 13-15 中分别示出<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 780,羟基值为 110mgKOH/g,以及由羟基值计算的烯丙醇单体单元的浓度为 22.7mol%。由羟基值和<sup>1</sup>H-NMR 的积分值计算的衣康酸二甲酯单体单元的浓度为 2.5mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0134] 实施例 10:烯丙醇和 1-辛烯的共聚

[0135] 将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,6.00g,0.1032mol)、1-辛烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,46.35g,0.410mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co.,Ltd. 制造,2.62g,0.0103mol)置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中(由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后,用氮气将反应体系内部置换三次。接着,一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物,并使反应于 130℃进行 5 小时。

[0136] 当内容物冷却至室温后,进行减压。打开反应容器取出内容物,于 100℃减压下将未反应的烯丙醇和 1-辛烯以及残留的引发剂从内容物中除去,从而获得 6.98g 高粘度的油状物质。

[0137] 测量获得的白色固体物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。在图 16-18 中分别示出  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 670,羟基值为 158mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 27.4mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0138] 实施例 11:烯丙醇和 1-壬烯的共聚

[0139] 将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,6.00g,0.1032mol)、1-壬烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造,52.15g,0.410mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造,2.91g,0.0114mol)置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中(由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后,用氮气将反应系统内部置换三次。接着,一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物,并使反应于 130℃进行 5 小时。

[0140] 当内容物冷却至室温后,进行减压。打开反应容器取出内容物,于 100℃减压下将未反应的烯丙醇和 1-壬烯以及残留的引发剂从内容物中除去,从而获得 8.71g 高粘度的油状物质。

[0141] 测量获得的白色固体物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。在图 19-21 中分别示出  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱的结果。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 690,羟基值为 132mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 25.6mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0142] 实施例 12:烯丙醇和 1-癸烯的共聚

[0143] 将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,16.3g,0.280mol)、1-癸烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造,39.3g,0.280mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造,2.78g,0.0109mol)置于体积为 120ml 不锈钢制成的高压釜中(由 Taiatsu Techno Corporation 制造)。当连接法兰后,用氮气将反应体系内部置换三次。接着,一边升高温度一边以 400rpm 搅拌内容物,并使反应于 130℃进行 5 小时。

[0144] 当内容物冷却至室温后,进行减压。打开反应容器取出内容物,并于 100℃减压下将未反应的烯丙醇和 1-癸烯以及残留的引发剂从内容物中除去,从而获得 5.52g 高粘度的油状物质。

[0145] 测量获得的白色固体物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。共聚物的数均分子量 (Mn) 为 480,羟基值为 403mgKOH/g,以及烯丙醇单体单元的浓度为 63.3mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0146] 比较例 1:烯丙醇和苯乙烯的共聚

[0147] 将配备温度计、搅拌器和冷凝管的双颈烧瓶预先用氮气吹扫。将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,15.0g,0.258mol)置于烧瓶中。将烧瓶浸入油浴中并在温度升高至 160℃以后,将包含苯乙烯(由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造,3.3g,0.032mol)和二叔丁基过氧化物(Kishida Chemical Co., Ltd., 0.35g,0.0024mol)的混合物的单独制

备的液体通过滴液漏斗经 3 小时滴加。滴加完成后,将混合物搅拌 1 小时。然后将烧瓶冷却至 60°C,并于减压下将仍未反应的烯丙醇和苯乙烯除去。然后将烧瓶冷却至室温并将内容物溶于 10ml 甲醇中。将生成物添加至 150ml 己烷中并将混合物搅拌 30 分钟。当搅拌停止后,将混合物静置 10 分钟。然后收集通过分离而获得的高粘度油状物质。接着于 80°C 减压下将低沸点组分从物质中除去,从而获得 3.35g 白色固体物质。

[0148] 测量获得的油状物质的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和 IR 光谱,证实该物质为目标共聚物。共聚物的数均分子量 ( $M_n$ ) 为 1450,羟基值为 112mgKOH/g,以及由羟基值计算的烯丙醇单体单元的浓度为 19.0mol%。而且,在表 2 中示出在不同溶剂中溶解度的评价结果。

[0149] 比较例 2:烯丙醇和 2-癸烯的共聚

[0150] 将配备温度计、搅拌器和冷凝管的双颈烧瓶预先用氮气吹扫。将烯丙醇(由 SHOWA DENKO K. K. 制造,0.40g,0.0069mol)、顺式-2-癸烯(由 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造,4.83g,0.0344mol)和 2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)(由 Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd. 制造,0.26g,0.0010mol)置于烧瓶中。将烧瓶浸入油浴中并在温度升高至 130°C 以后,进行反应 5 小时。然后将烧瓶冷却至 70°C,并于 70°C 减压下将仍未反应的烯丙醇和顺式-2-癸烯除去。然后当通过升温至 100°C 而除去残留的引发剂时,没有任何残余物。即未生成共聚物。

[0151]

表 1

	实施例										比较例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2		
式(1)的单体(mol%)	26.4	40.0	12.5	19.6	26.7	36.2	41.7	23.3	22.7	27.4	25.6	63.3	19.0	16.7		
式(2)的单体(mol%)	73.6		87.5	80.4	73.3	63.8	58.3	74.0	74.8			36.7				
烯丙醇										72.6						
1-癸烯																
1-辛烯																
1-壬烯											74.4					
苯乙烯(氯化)		60.0														
其它单体(mol%)													81.0			
2-癸烯														83.3		
马来酸二丁酯								2.7								
衣康酸二甲酯									2.5							
数均分子量	1320	1220	810	780	730	670	630	900	780	670	690	480	1450	未聚合		
羟基值	125	242	54	89	127	184	221	112	110	158	132	403	112	0		

[0152] 表 2

[0153]

	己烷	庚烷	氯仿	甲醇	丙酮
实施例 1	×	○	○	○	○
实施例 2	×	○	○	○	×
实施例 3	○	○	○	○	○
实施例 4	○	○	○	○	○
实施例 5	○	○	○	○	○
实施例 6	○	○	○	○	○
实施例 7	×	○	○	○	○
实施例 8	○	○	○	○	○
实施例 9	○	○	○	○	○
实施例 10	○	○	○	○	○
实施例 11	○	○	○	○	○
实施例 12	×	×	○	○	○
比较例 1	×	×	×	○	○

[0154] ○ :可溶解

[0155] × :不可溶解

[0156] 工业实用性

[0157] 由于本发明方法获得的烯丙醇共聚物具有极性基团,因而其与多种树脂具有优异的相容性和优异的粘附性,并且由于其具有疏水基,因而该共聚物具有优异的电绝缘性、低吸水性、优异的热稳定性和优异的表面活性效应。因此,该共聚物能够用于例如树脂改进剂、涂层组分、油墨组分、粘合剂组分和底漆组分、高性能蜡、增容剂、表面活性剂、聚氨酯材料和聚酯材料。

[0158] 附图简述

[0159] 图 1 是实施例 1 中获得的共聚物的  $^1\text{H-NMR}$  光谱

[0160] 图 2 是实施例 1 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱

[0161] 图 3 是实施例 1 中获得的共聚物的 IR 光谱

[0162] 图 4 是实施例 2 中获得的共聚物的  $^1\text{H-NMR}$  光谱

[0163] 图 5 是实施例 2 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱

[0164] 图 6 是实施例 2 中获得的共聚物的 IR 光谱

[0165] 图 7 是实施例 7 中获得的共聚物的  $^1\text{H-NMR}$  光谱

- [0166] 图 8 是实施例 7 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱
- [0167] 图 9 是实施例 7 中获得的共聚物的 IR 光谱
- [0168] 图 10 是实施例 8 中获得的共聚物的  $^1\text{H}$ -NMR 光谱
- [0169] 图 11 是实施例 8 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱
- [0170] 图 12 是实施例 8 中获得的共聚物的 IR 光谱
- [0171] 图 13 是实施例 9 中获得的共聚物的  $^1\text{H}$ -NMR 光谱
- [0172] 图 14 是实施例 9 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱
- [0173] 图 15 是实施例 9 中获得的共聚物的 IR 光谱
- [0174] 图 16 是实施例 10 中获得的共聚物的  $^1\text{H}$ -NMR 光谱
- [0175] 图 17 是实施例 10 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱
- [0176] 图 18 是实施例 10 中获得的共聚物的 IR 光谱
- [0177] 图 19 是实施例 11 中获得的共聚物的  $^1\text{H}$ -NMR 光谱
- [0178] 图 20 是实施例 11 中获得的共聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱
- [0179] 图 21 是实施例 11 中获得的共聚物的 IR 光谱

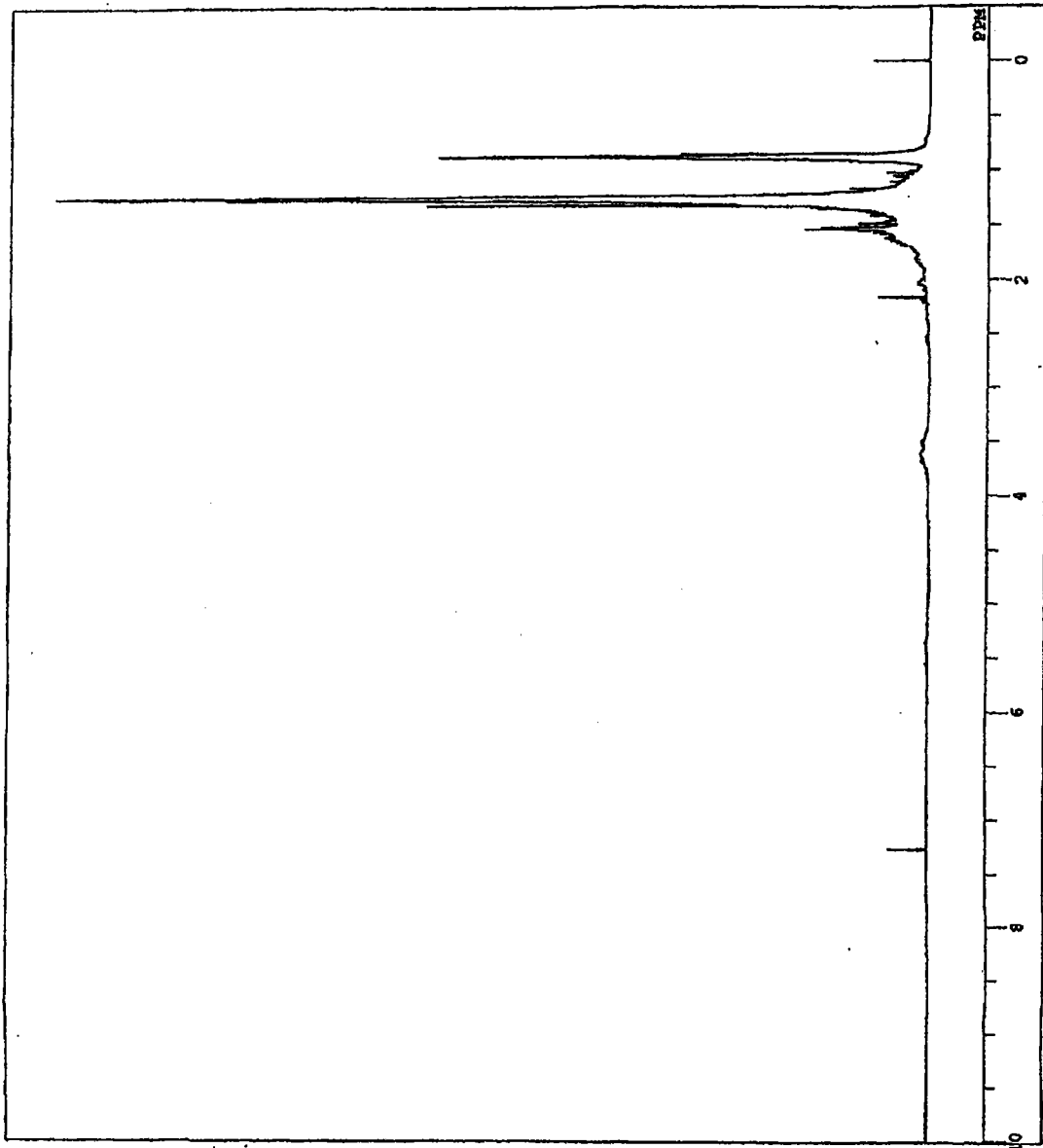


图 1

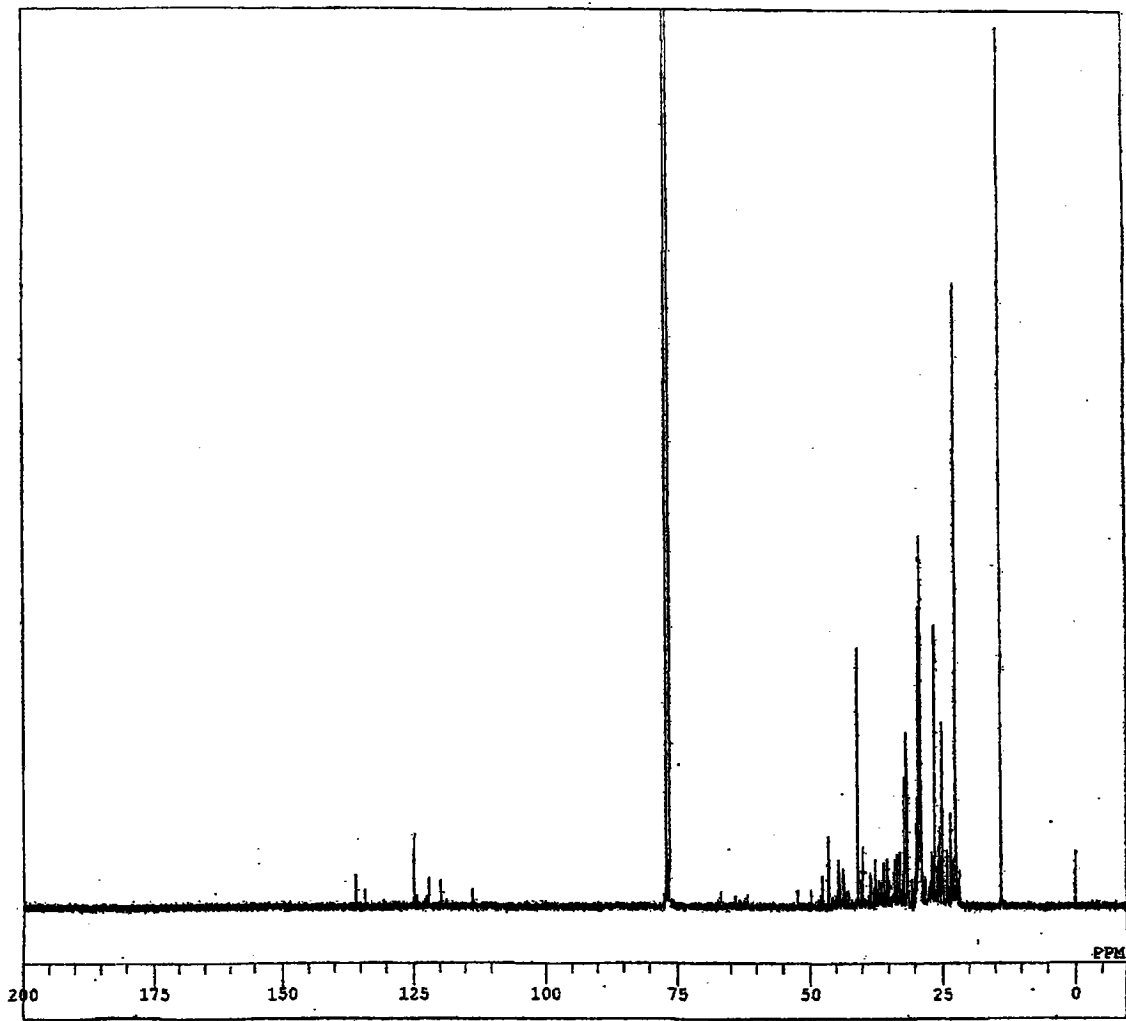


图 2

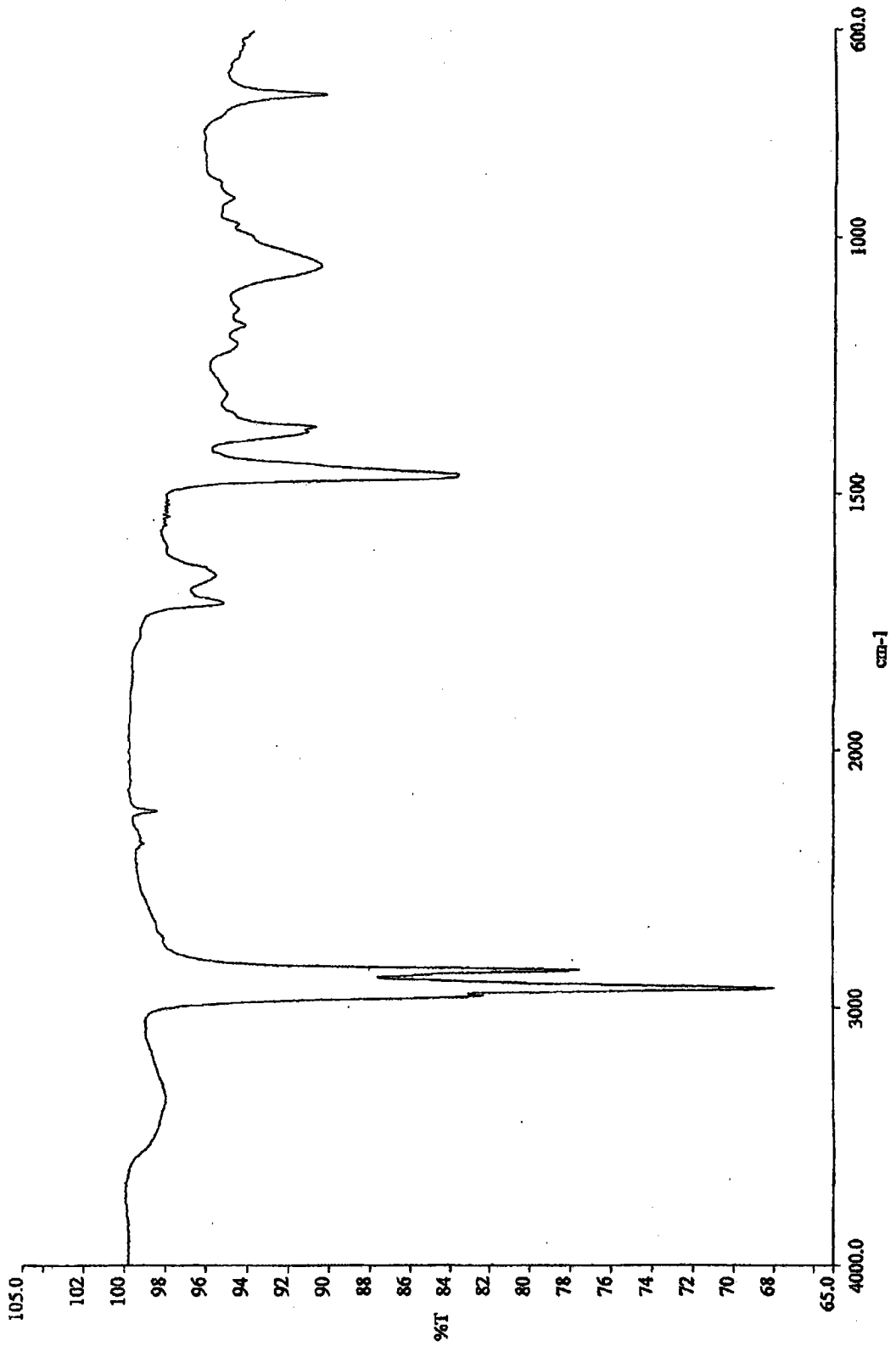


图 3

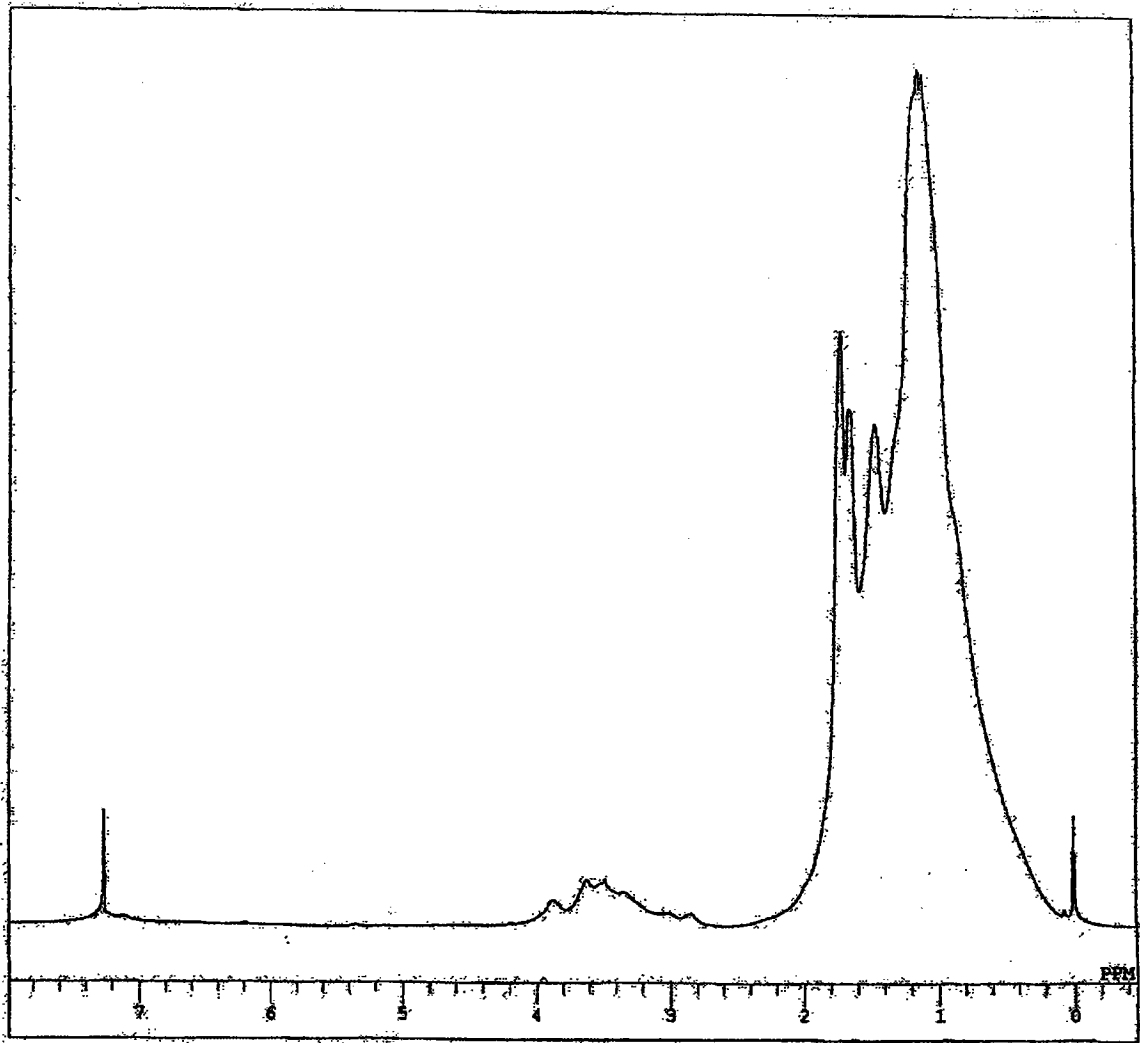


图 4

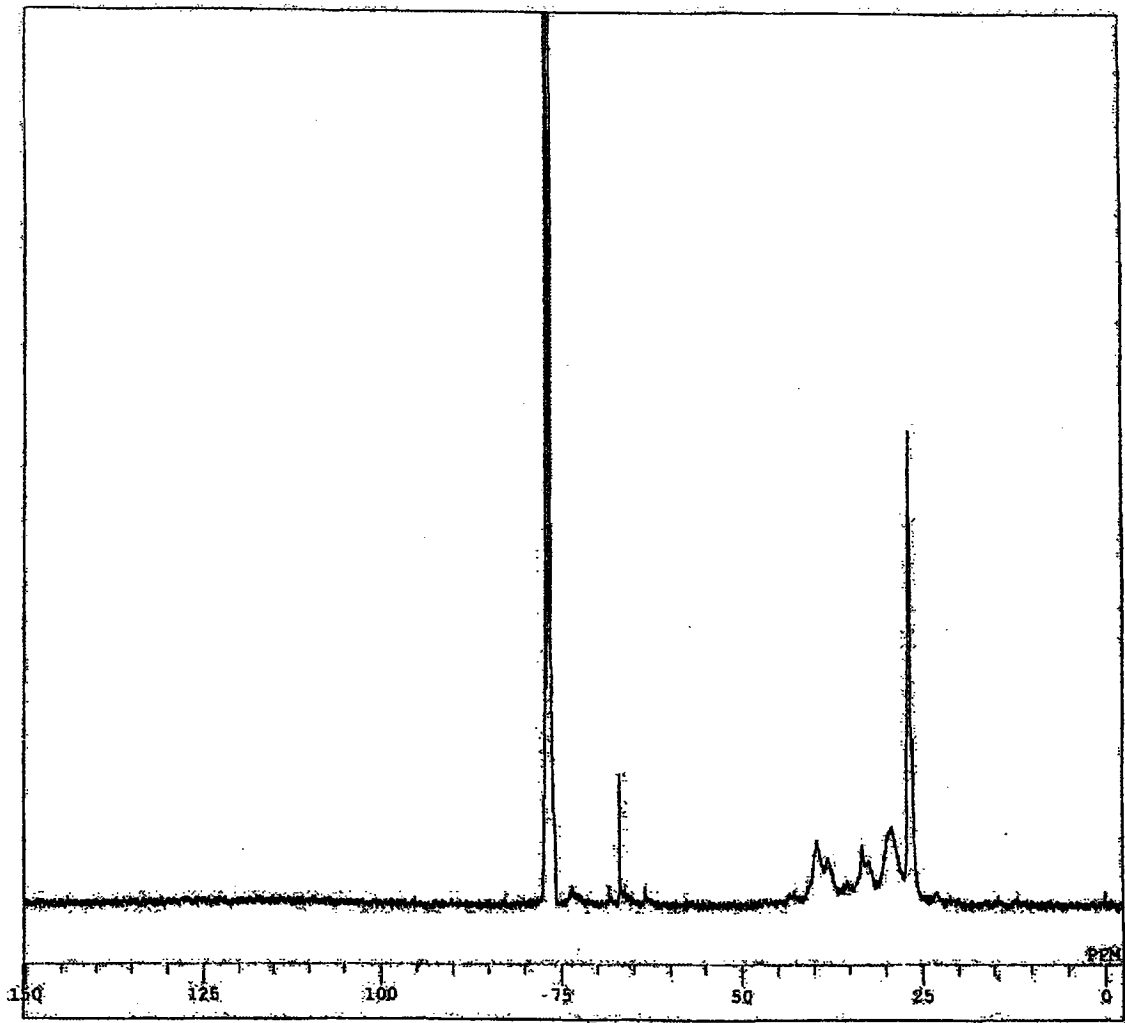


图 5

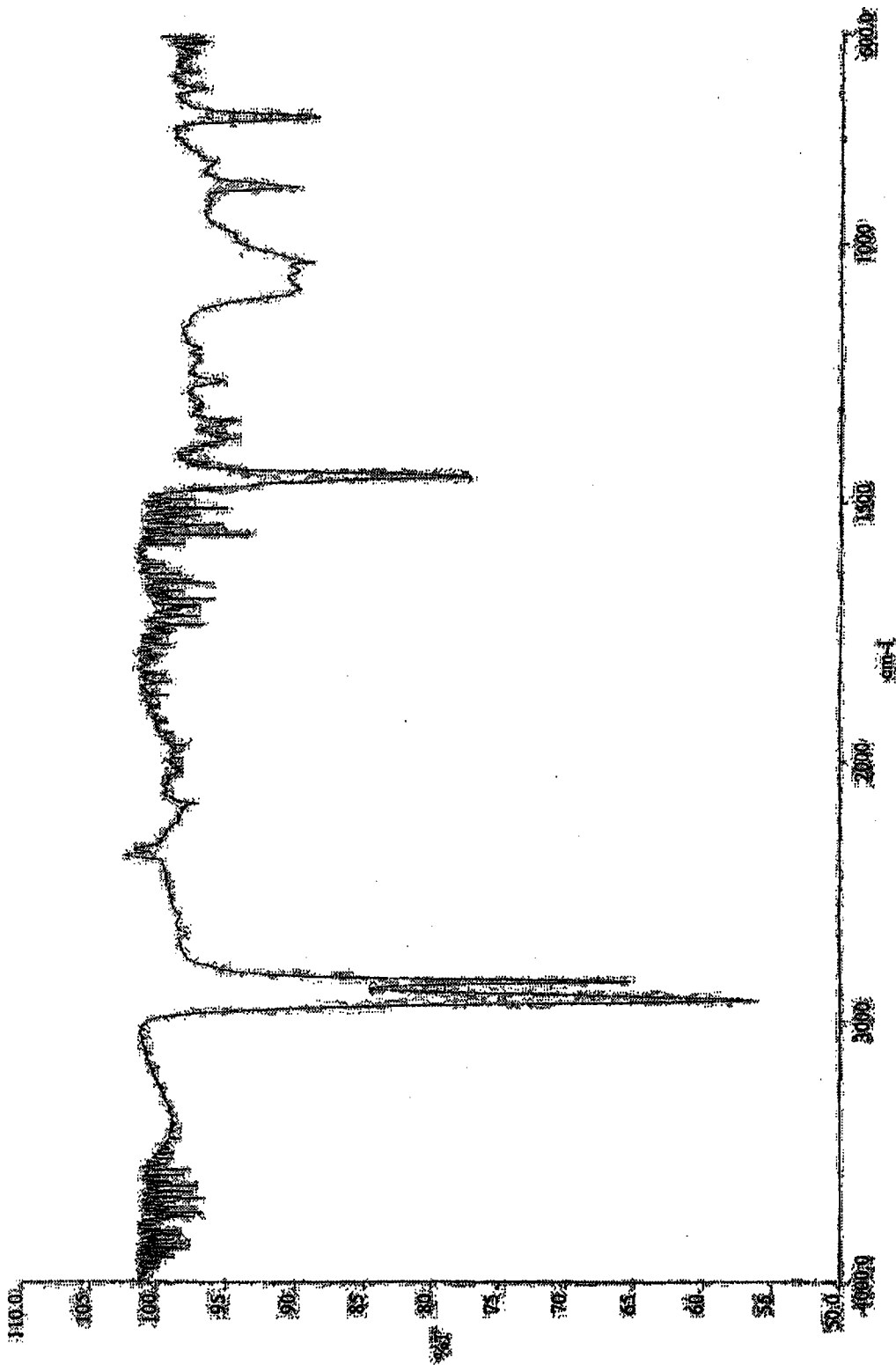


图 6

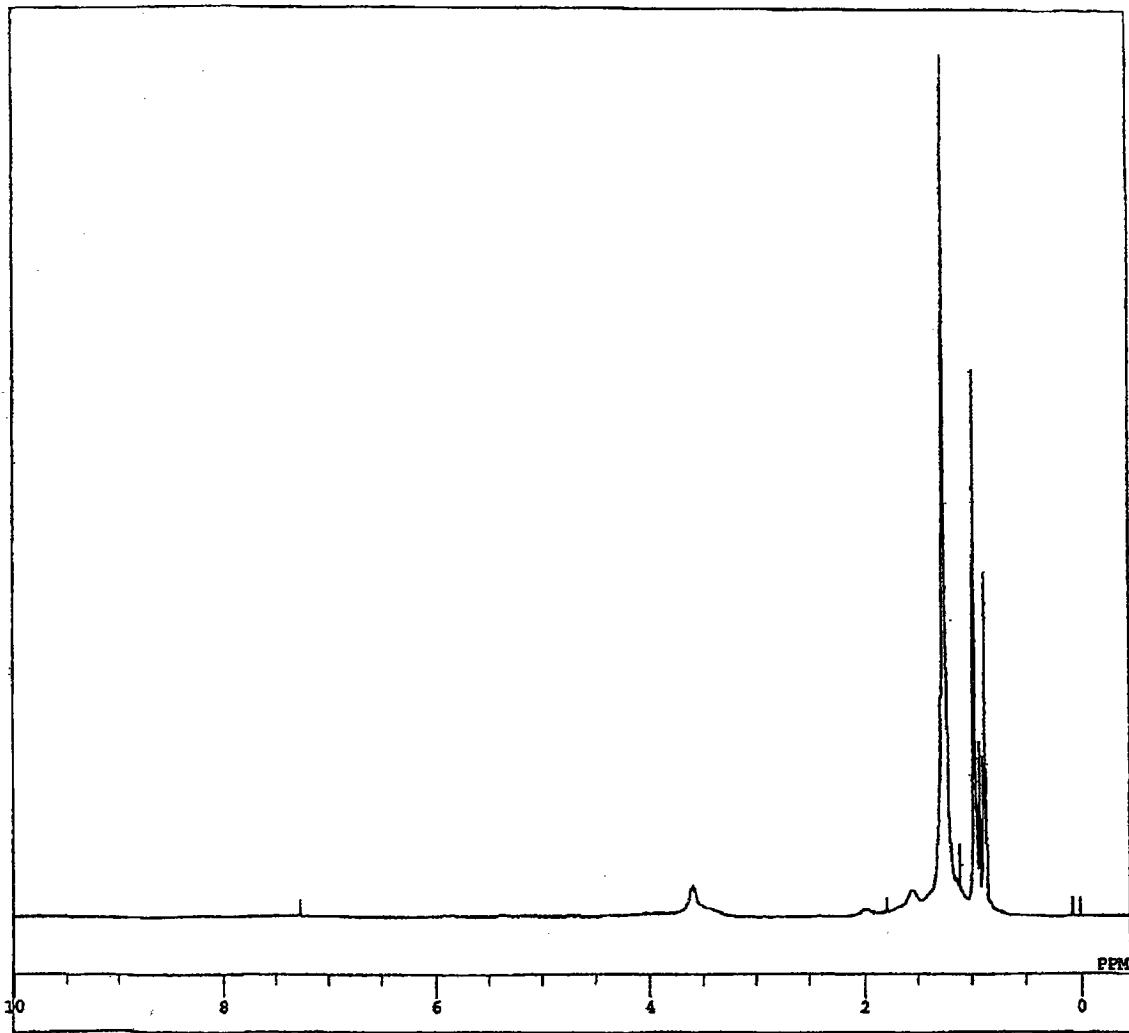


图 7

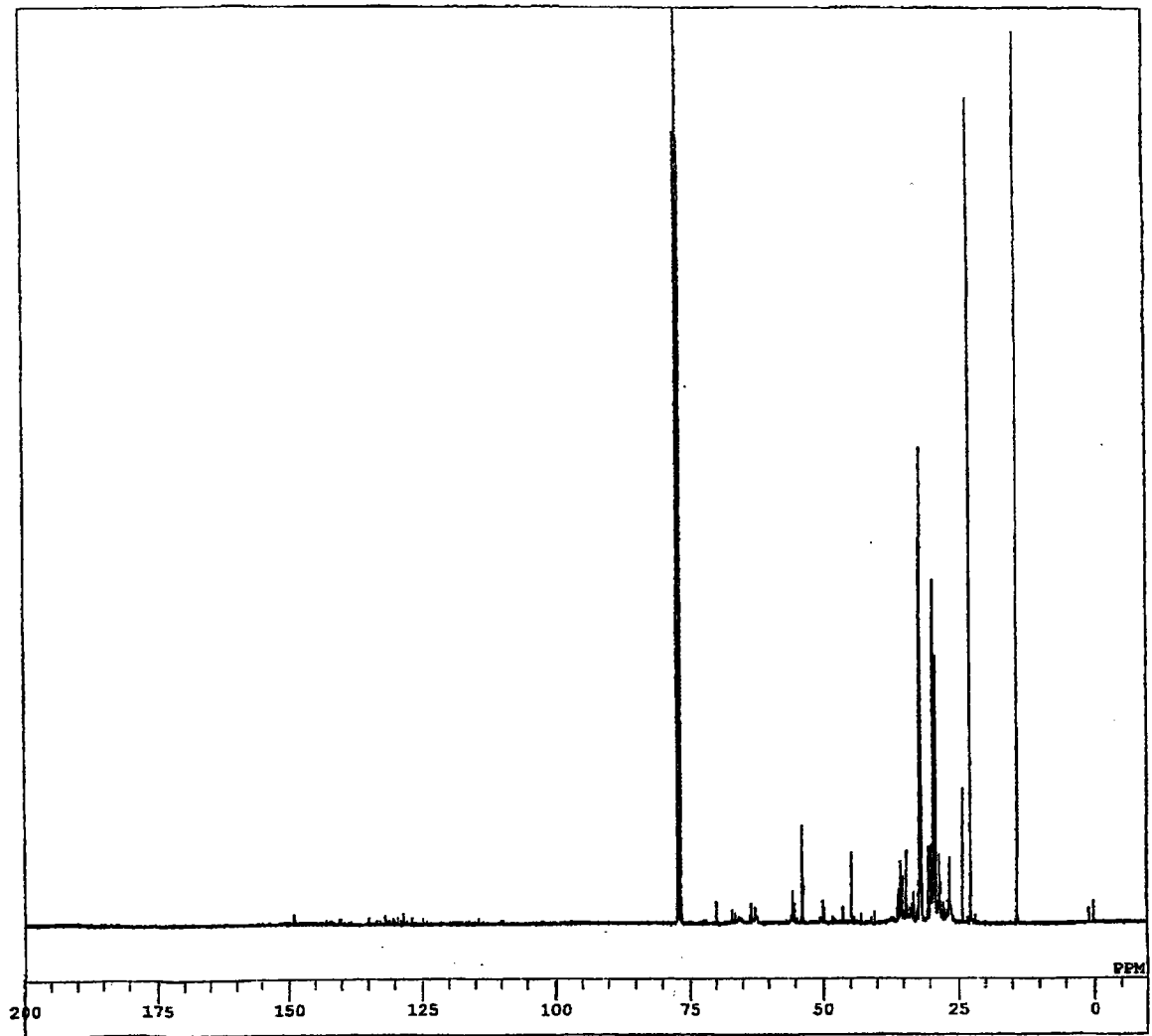


图 8

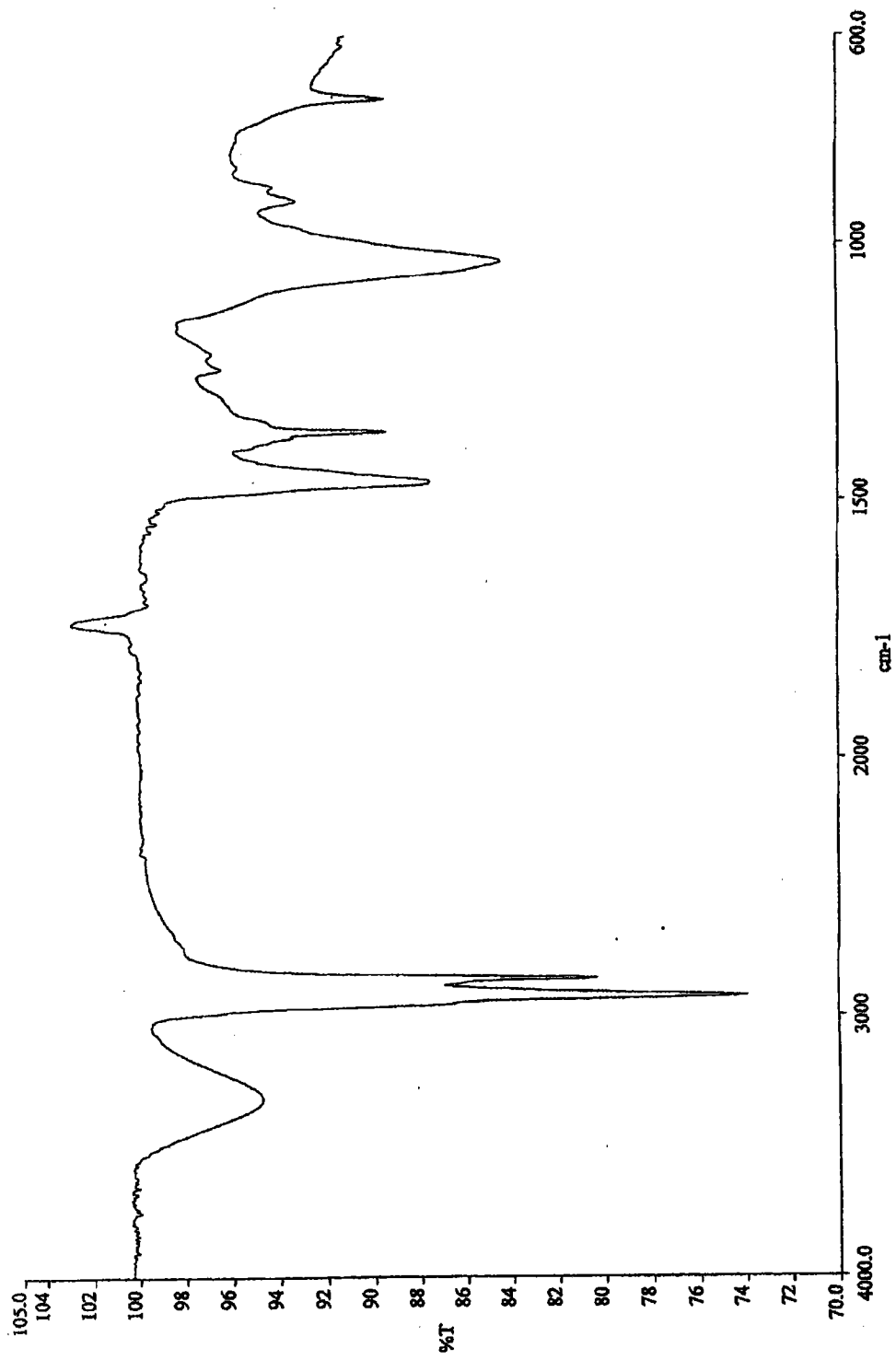


图 9

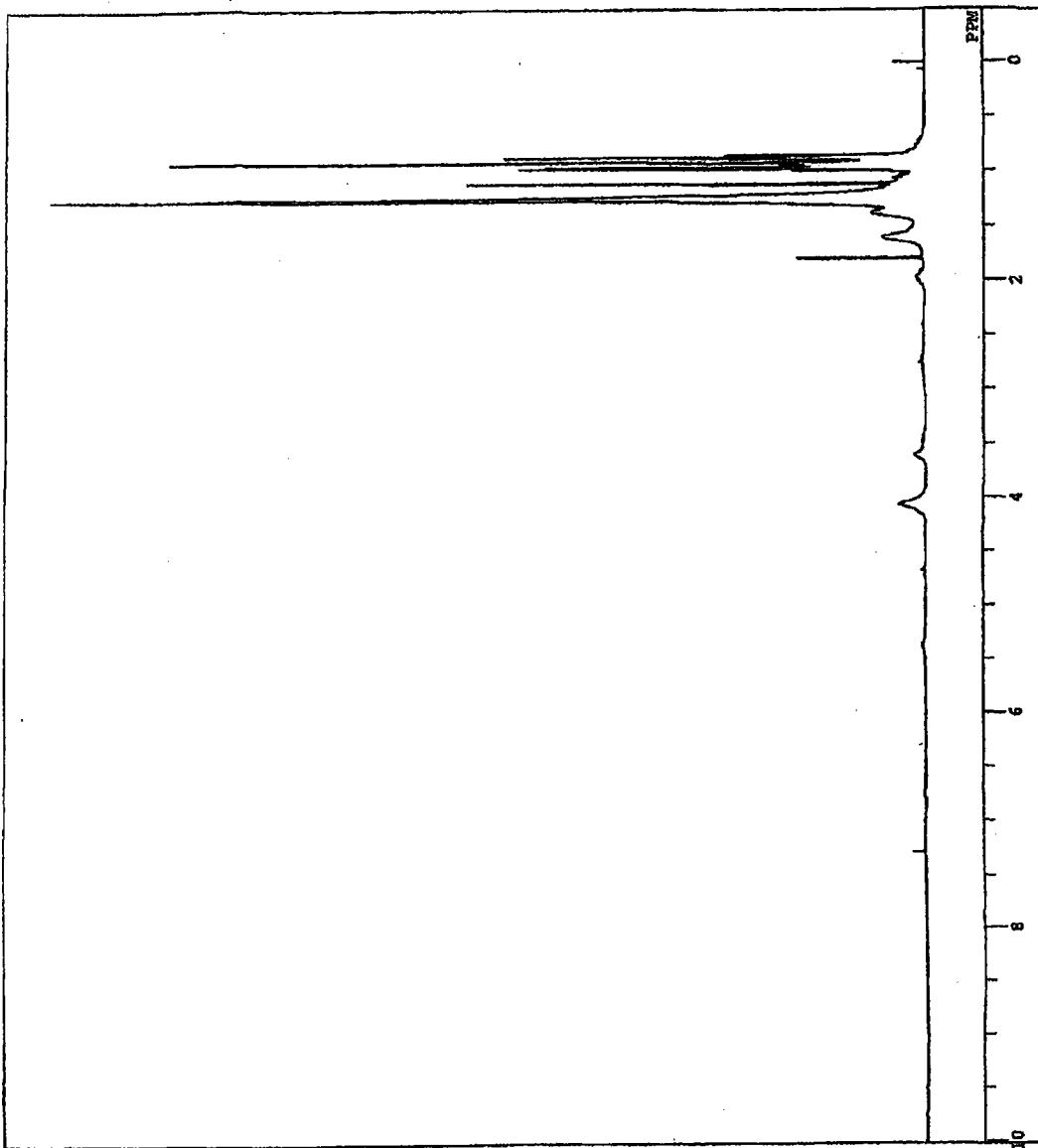


图 10

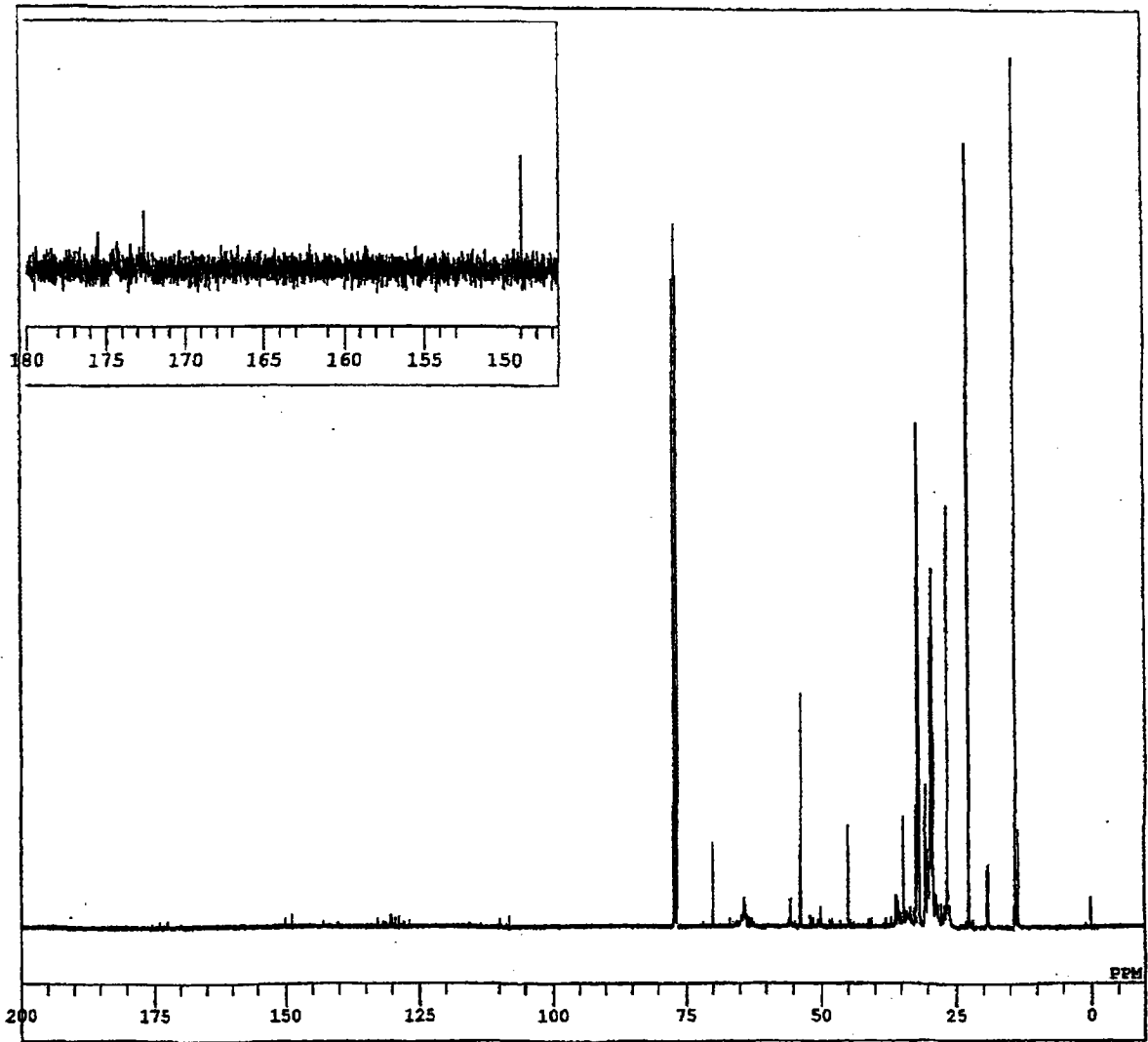


图 11

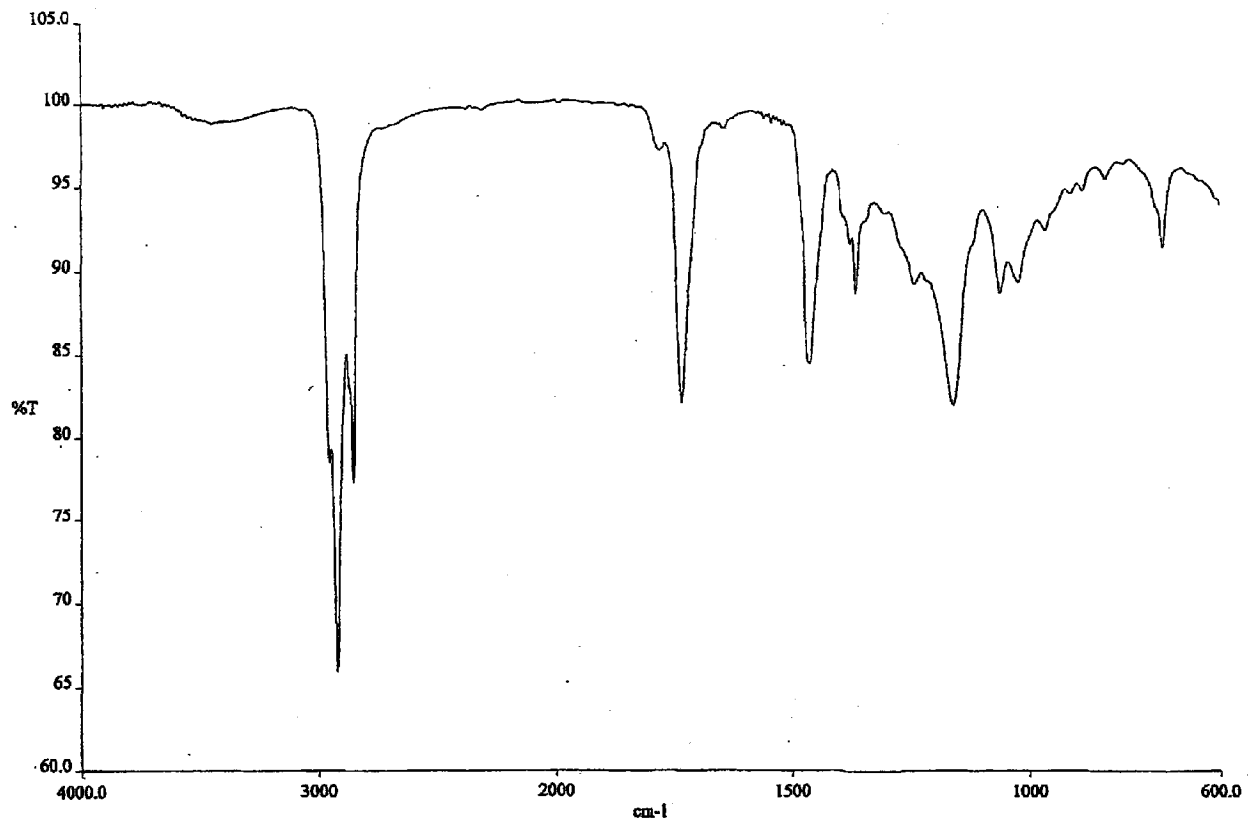


图 12

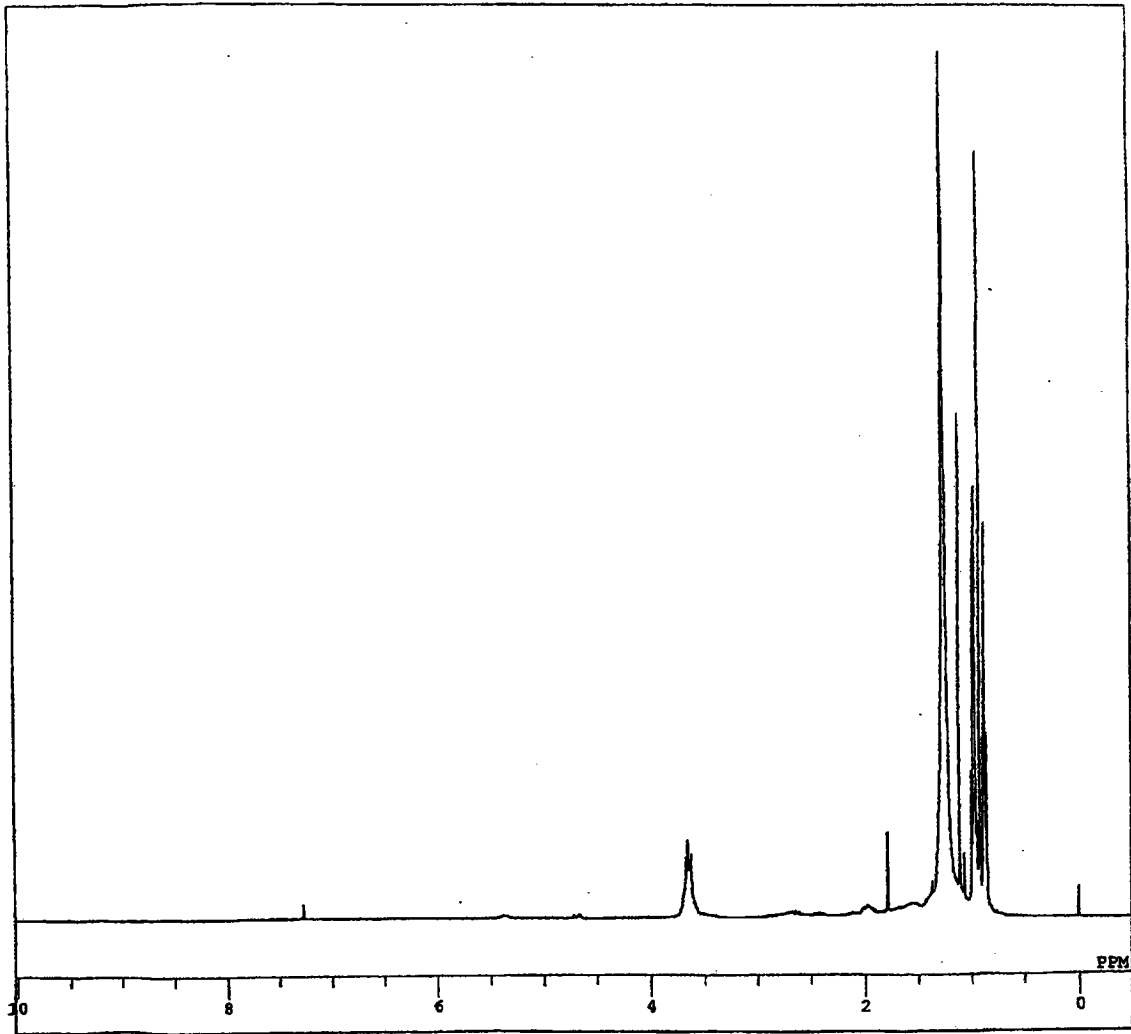


图 13

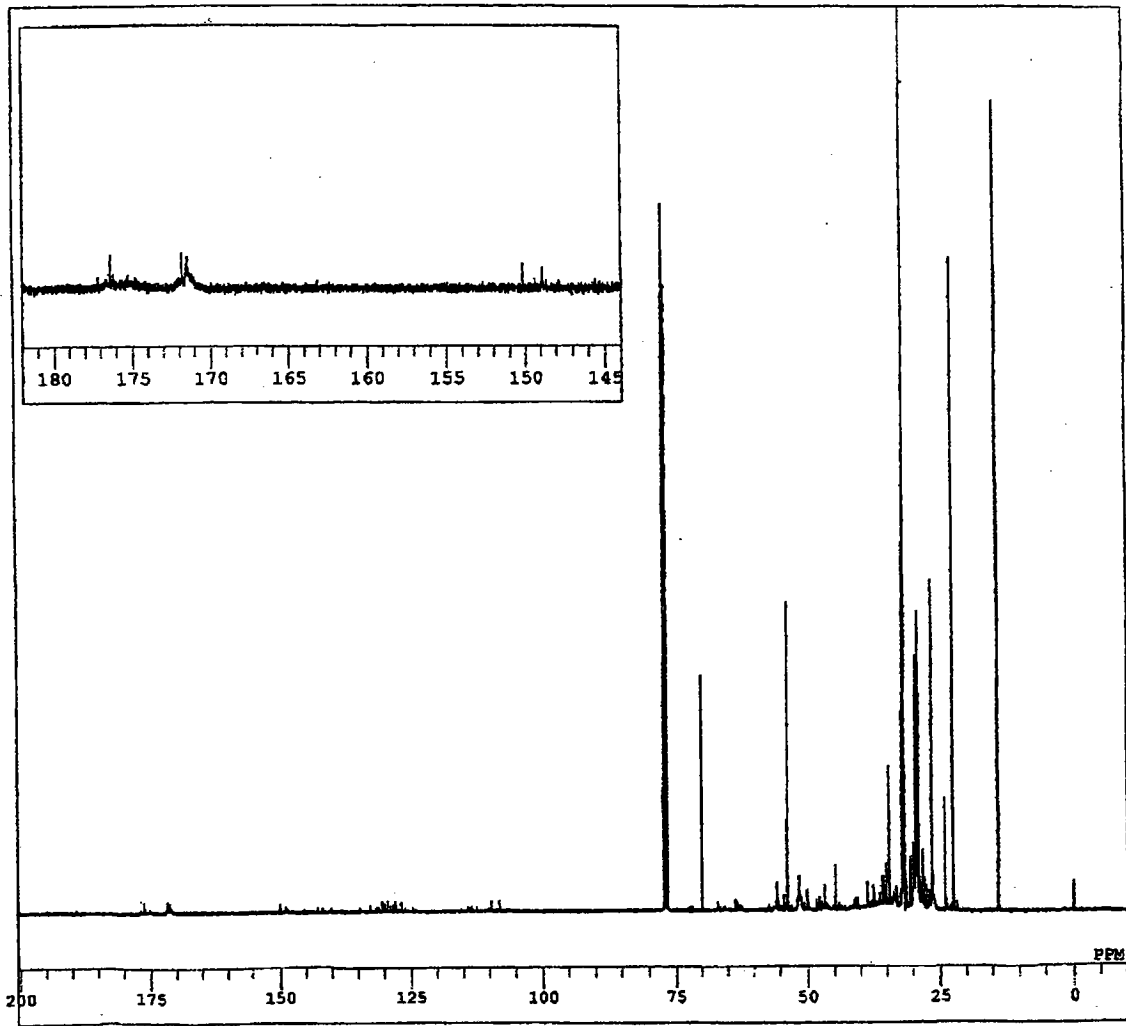


图 14

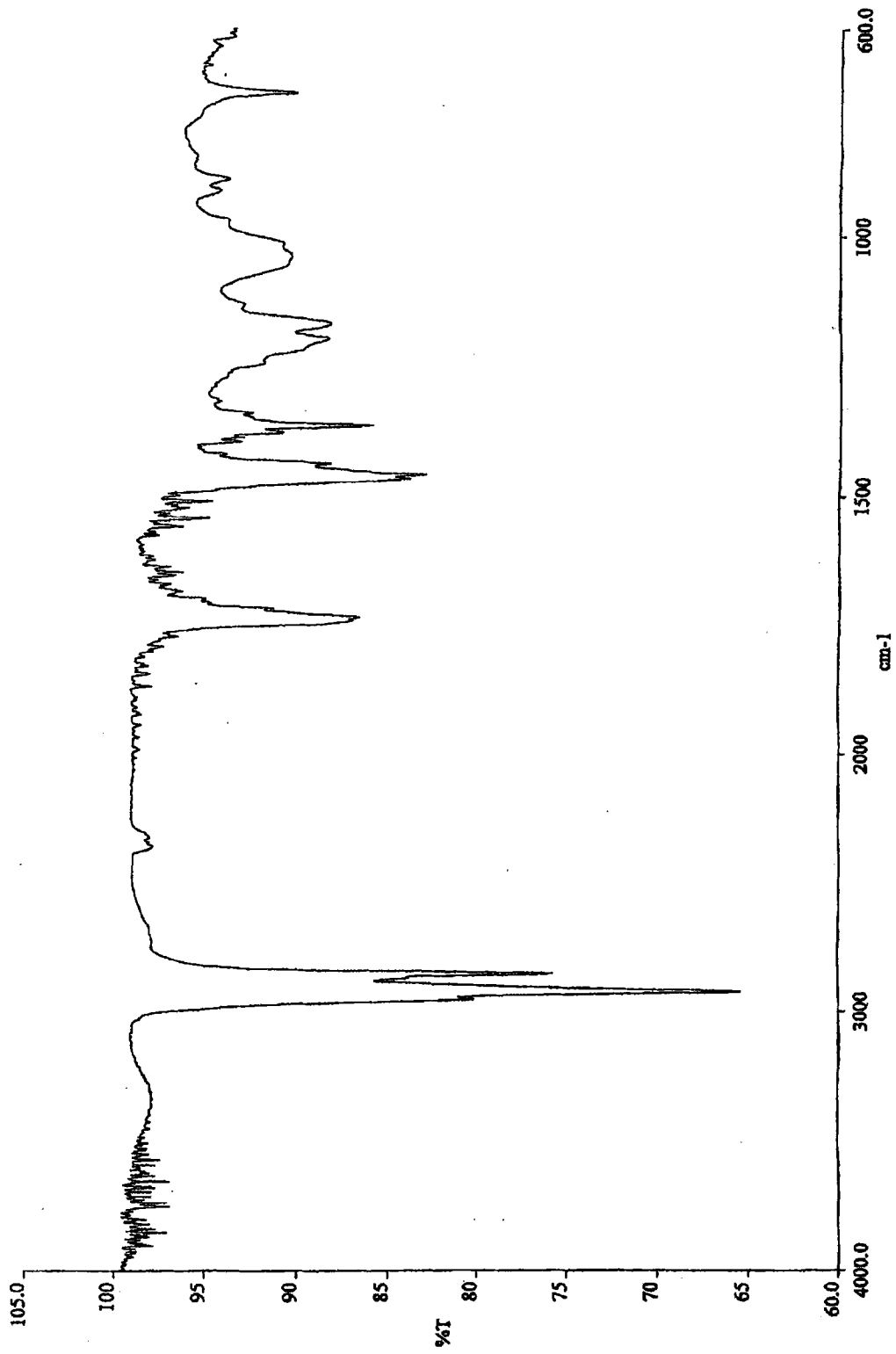


图 15

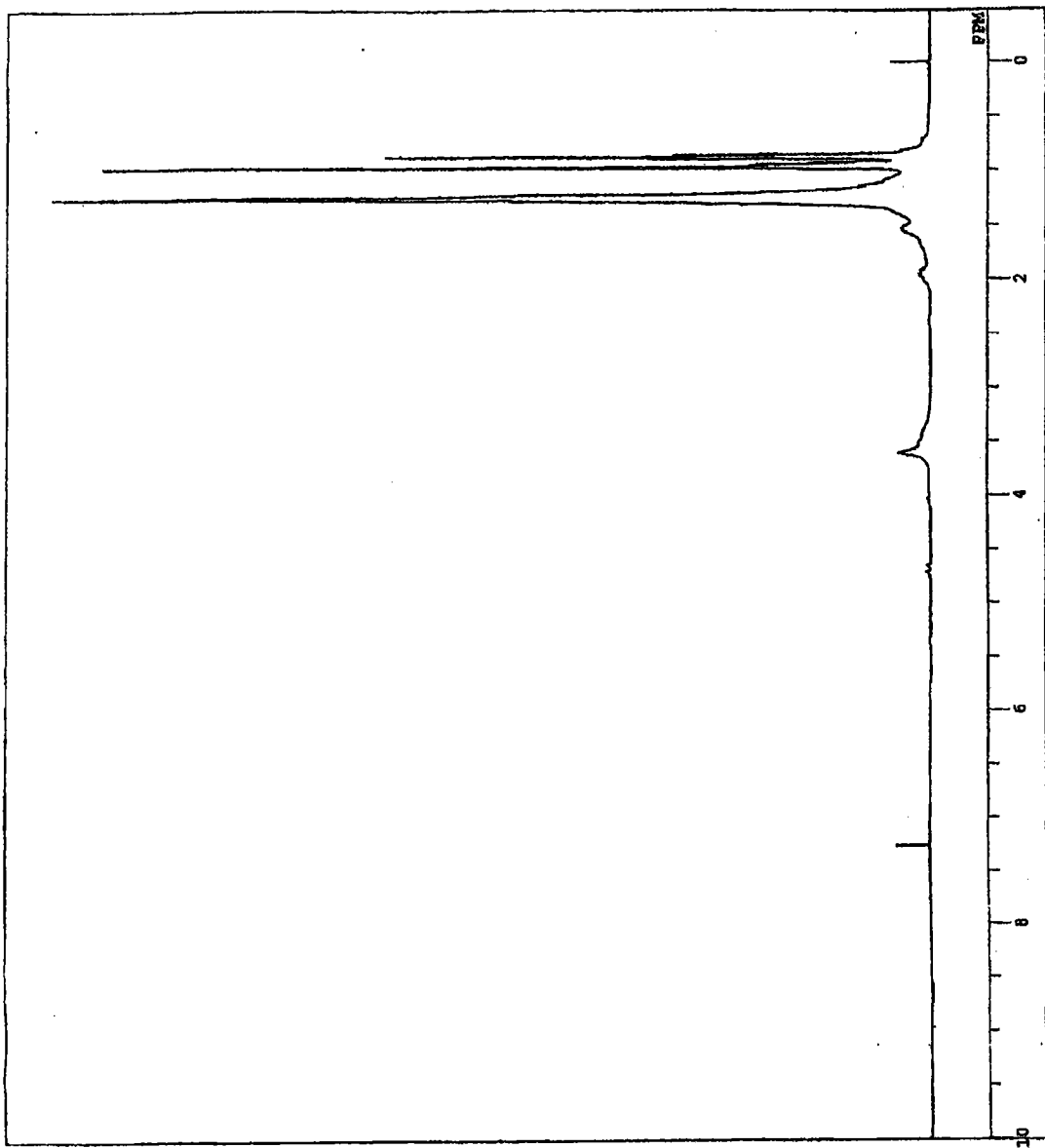


图 16

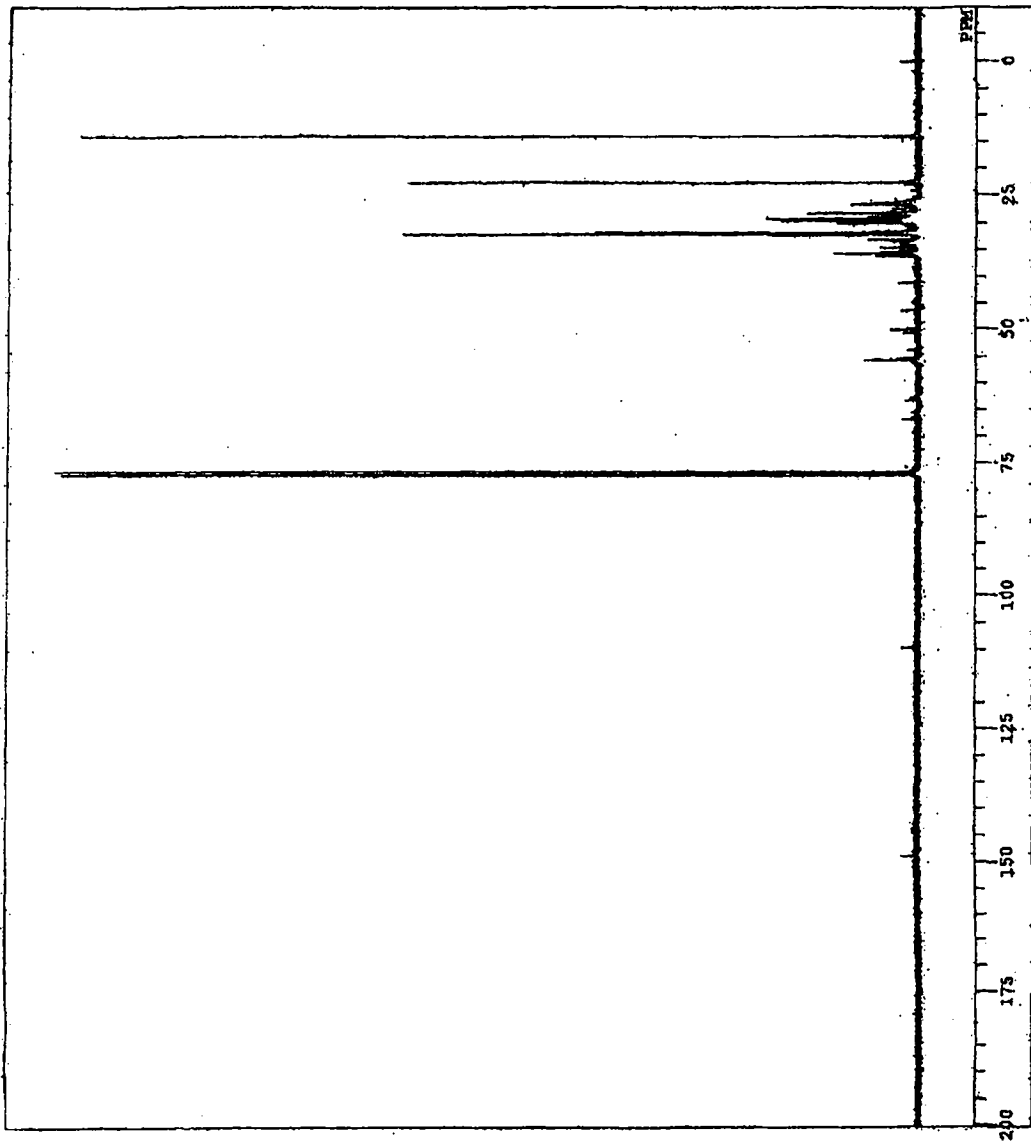


图 17

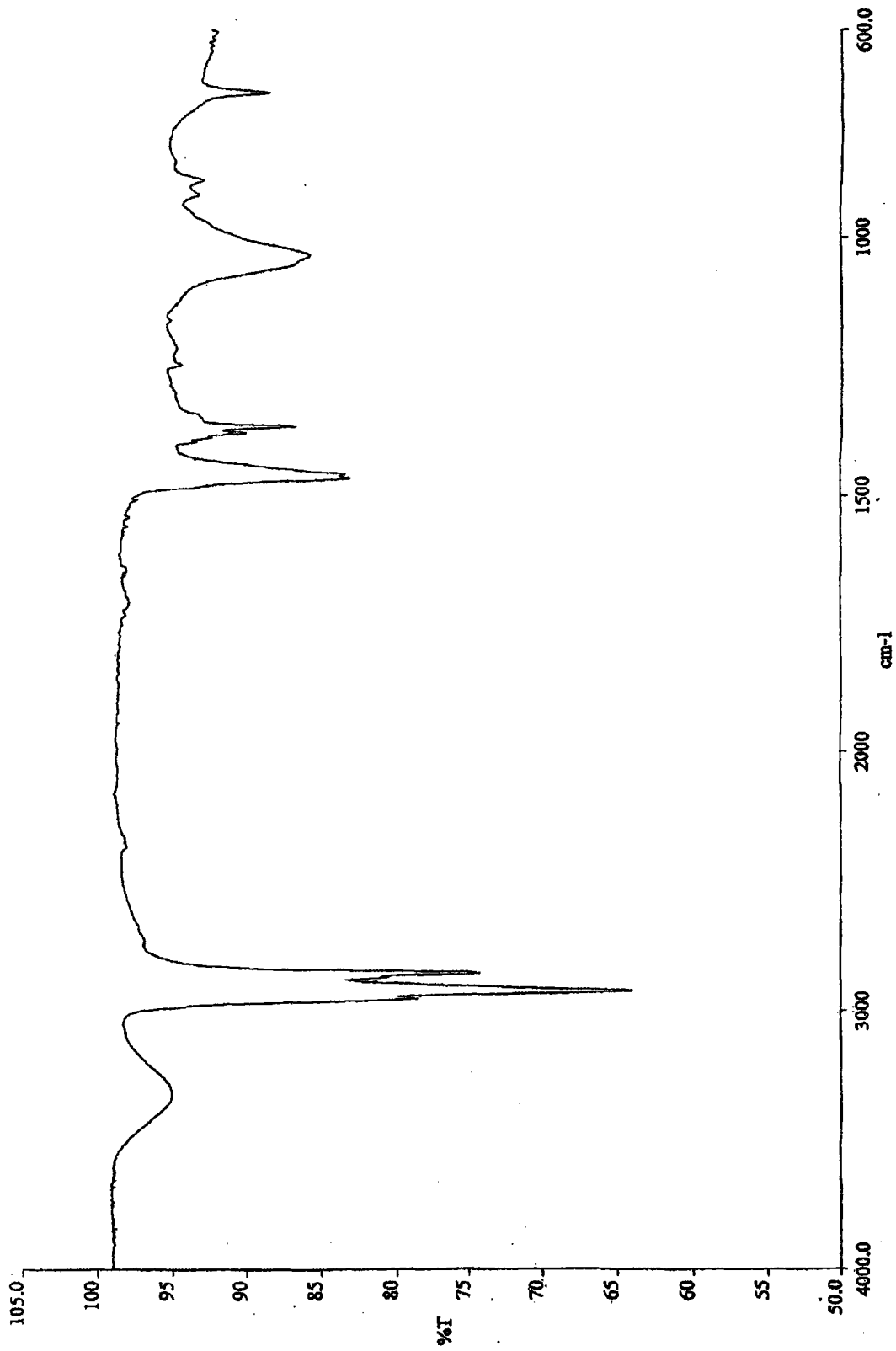


图 18

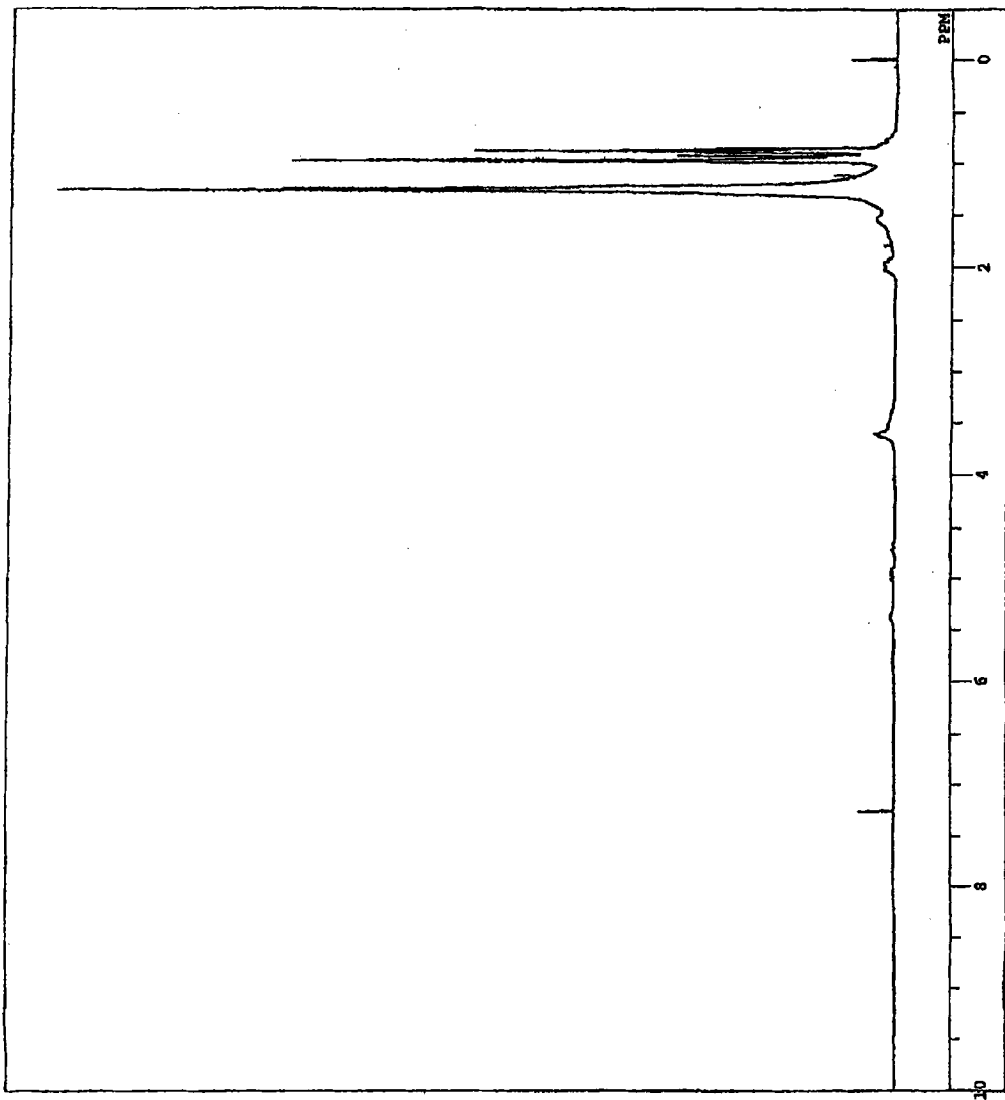


图 19

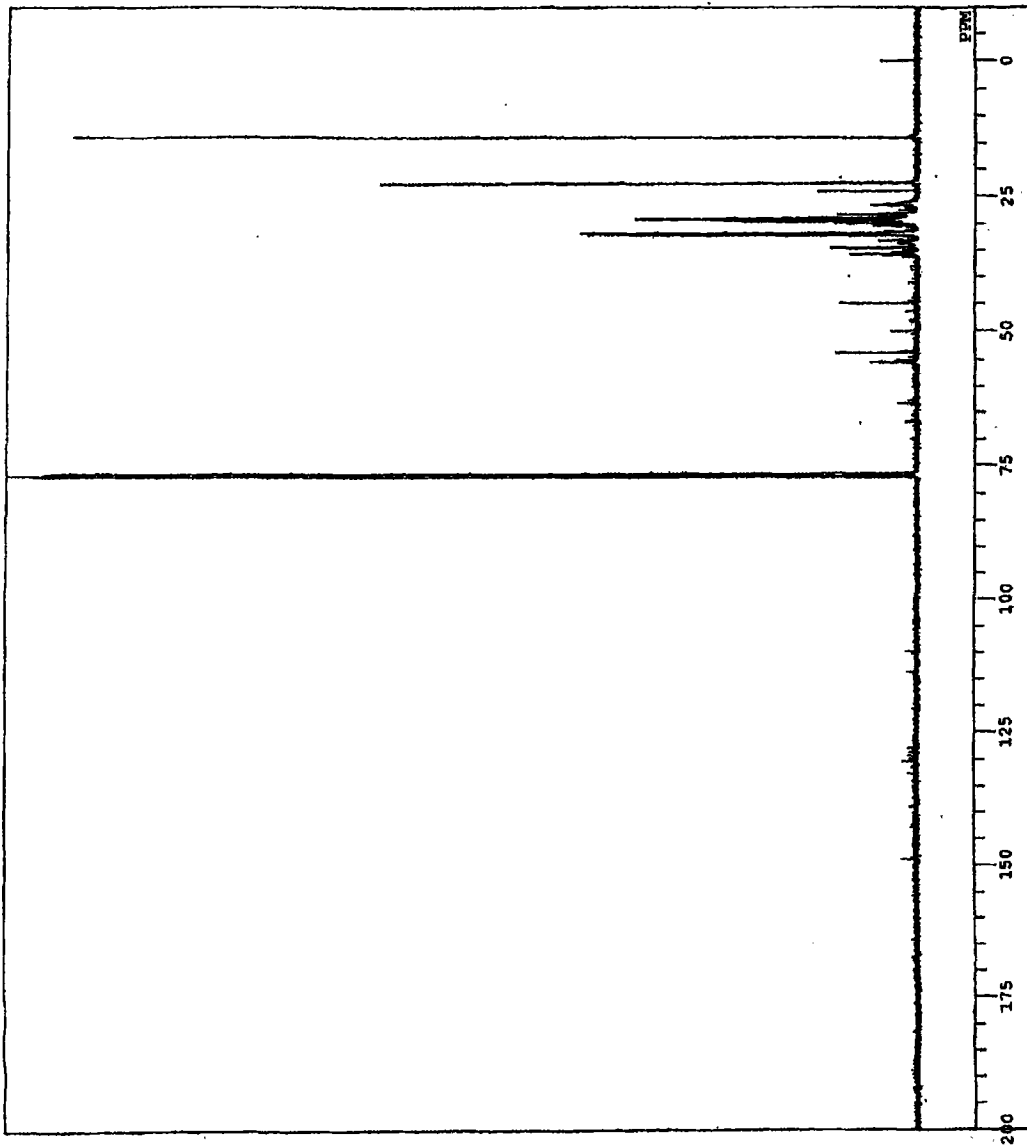


图 20

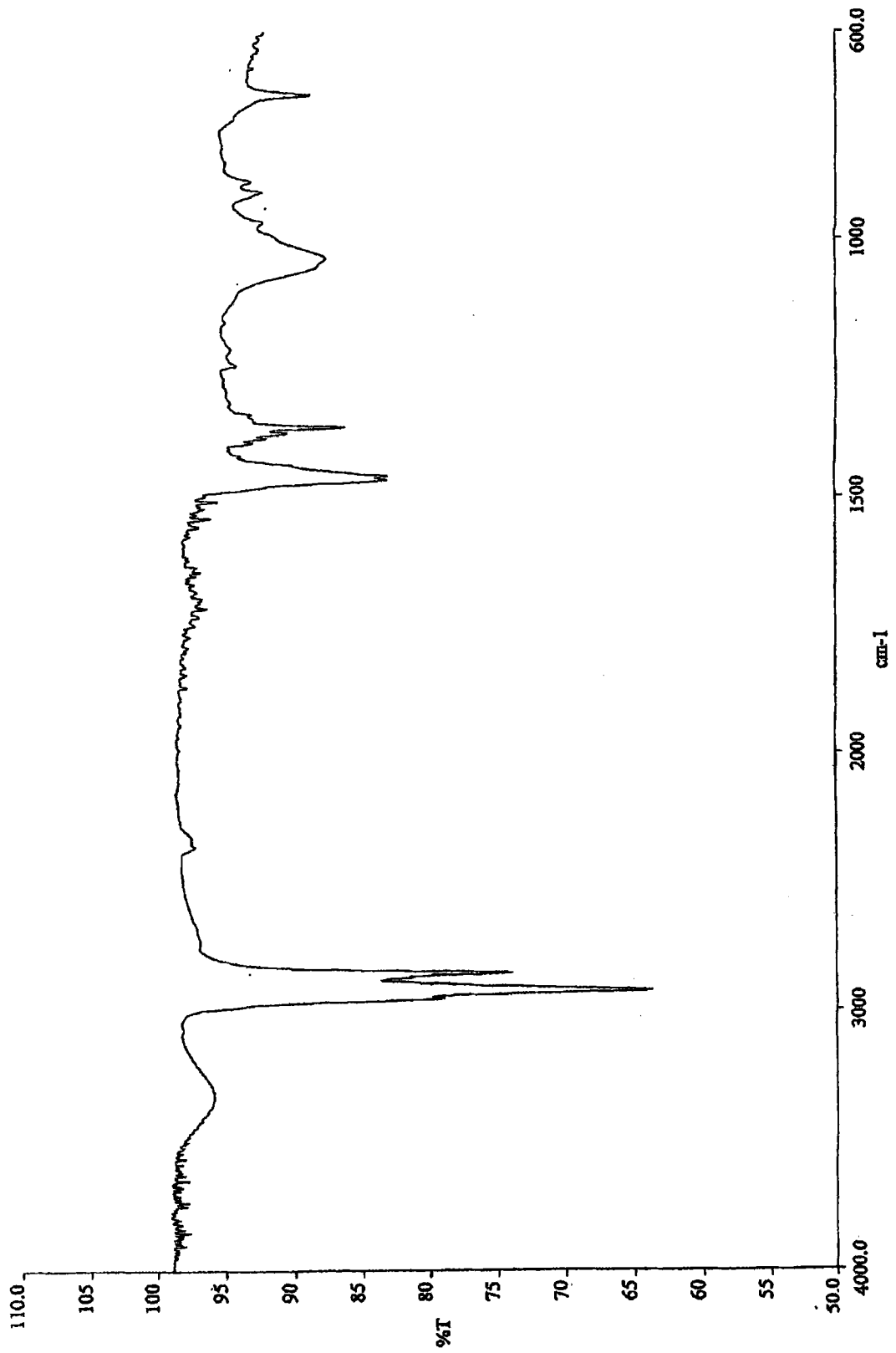
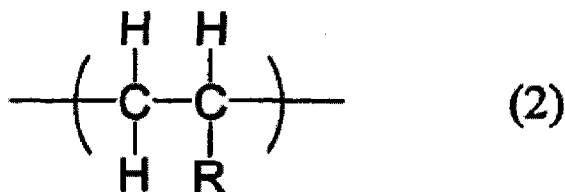
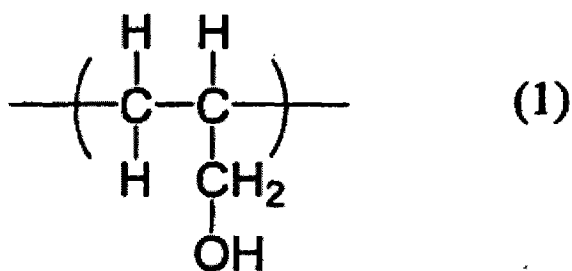


图 21

1. (删除)

2. (修改) 一种烯丙醇共聚物, 其仅包含以式 (1) 和 (2) 表示的结构作为单体单元,



其中 R 表示具有 2-20 个碳原子的脂族烃基, 其可以为支化的或者包含环状结构。

3. (删除)

4. (修改) 根据权利要求 2 所述的烯丙醇共聚物, 其中以式 (2) 中的 R 表示的具有 2-20 个碳原子的脂族烃基是具有 2-10 个碳原子的线型脂族烃基。

5. (修改) 根据权利要求 2 所述的烯丙醇共聚物, 其中以式 (2) 中的 R 表示的具有 2-20 个碳原子的脂族烃基是具有 6-10 个碳原子的脂环族烃基。

6. (修改) 根据权利要求 2 所述的烯丙醇共聚物, 其包含 3mol% -50mol% 以式 (1) 表示的单体单元。

7. (删除)

8. (修改) 根据权利要求 2 所述的烯丙醇共聚物, 其中羟基值在 10mgKOH/g-300mgKOH/g 的范围内。

9. (修改) 根据权利要求 2 所述的烯丙醇共聚物, 其中数均分子量 (Mn) 在 500-8000 的范围内。

10. (修改) 一种制备权利要求 2 所述的烯丙醇共聚物的方法, 其至少包括在自由基聚合引发剂的存在下将烯丙醇和与式 (2) 对应的烯烃化合物进行共聚的步骤。

11. (删除)