



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118103137 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280068435.2

(22) 申请日 2022.08.11

(30) 优先权数据

2111555.5 2021.08.11 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2022/052102 2022.08.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/017276 EN 2023.02.16

(71) 申请人 伊科尼克技术有限公司

地址 英国柴郡

(72) 发明人 詹姆斯·利兰德 迈克尔·肯博

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 黄爱娇

(51) Int. Cl.

B01J 27/26 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C08G 64/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/04 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

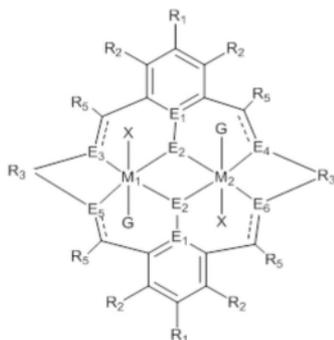
权利要求书6页 说明书22页

(54) 发明名称

使用大环双金属催化剂与双金属氰化物催化剂的混合物通过环氧化物和CO2共聚制备表面活性剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备表面活性剂分子的催化方法、可通过该方法获得的表面活性剂分子、包含该表面活性剂分子的组合物以及如此制备的表面活性剂分子在清洁产品中的用途。该方法包括使二氧化碳和环氧化物在双金属氰化物(DMC)催化剂、式(I)的催化剂和单官能起始剂化合物的



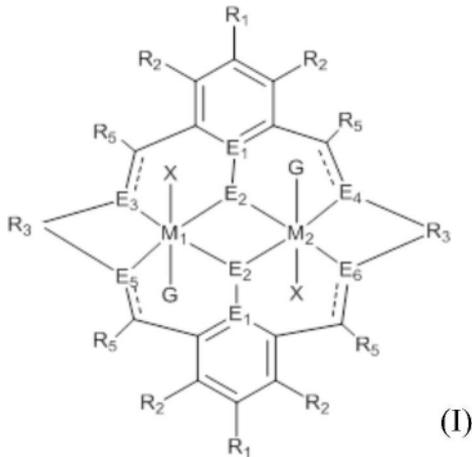
(I)

CN 118103137 A

存在下反应，

1. 一种制备表面活性剂分子的方法,所述方法包括使二氧化碳和环氧化物在双金属氰化物(DMC)催化剂、式(I)的催化剂和单官能起始剂化合物的存在下反应,

其中所述式(I)的催化剂具有以下结构:



其中 M_1 和 M_2 独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂或Ti(IV)-(X)₂;

R_1 和 R_2 独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族或杂脂环族基团;

R_3 独立地选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或亚环烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任选被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

R_5 独立地选自H或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基;

E_1 是C, E_2 是O、S或NH,或者 E_1 是N并且 E_2 是O;

E_3 、 E_4 、 E_5 和 E_6 选自N、 NR_4 、O和S,其中当 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 是N时,  是 , 并且其中当 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 是 NR_4 、O或S时,  是 -;

R_4 独立地选自H、或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基杂芳基、-烷基C(O)OR₁₉或-烷基C=N或烷基芳基;

X独立地选自OC(O)R_x、OSO₂R_x、OSOR_x、OSO(R_x)₂、S(O)R_x、OR_x、次膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、氨基、酰胺基或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基;

R_x 独立地是氢、或任选取代的脂族、卤代脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、烷基芳基或杂芳基;以及

G不存在或独立地选自为路易斯碱的中性或阴离子供体配体。

2. 根据权利要求1所述的制备表面活性剂分子的方法,包括形成包含单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的溶剂的混合物,并且随后将温度升高至少10℃。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的制备表面活性剂分子的方法,包括步骤:

(I) (a) 将式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的二氧化碳和/或溶剂与

环氧化物和可选的单官能起始剂化合物和/或二氧化碳混合以形成混合物 (α) ;或者

(b) 将双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的单官能起始剂化合物、二氧化碳和/或溶剂与环氧化物和可选的二氧化碳和/或溶剂混合以形成混合物 (α) ;或者

(c) 将环氧化物、式 (I) 的催化剂、单官能起始剂化合物和二氧化碳以及可选的溶剂混合以形成混合物 (α) ;或者

(d) 将式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳和/或溶剂混合以形成混合物 (α) ;和

(II) 将单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和/或溶剂中的一种或多种添加至混合物 (α) 中以形成包含单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的溶剂的混合物 (β) ;和/或将反应温度升高10°C或更多。

4. 根据权利要求3(a)、3(c)或3(d)所述的方法,其中在步骤(II)之前将混合物(α)保持在约50°C至90°C之间的温度,可选地在约50°C至80°C、约55°C至80°C或约60°C至80°C之间的温度。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中在步骤(II)中,将温度升高至约60°C至150°C,可选地65°C至150°C或80°C至130°C,并且可选地添加另外的环氧化物。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述环氧化物为环氧乙烷、环氧丙烷或环氧乙烷与环氧丙烷的混合物,优选所述环氧化物为环氧乙烷。

7. 根据权利要求3至6中任一项所述的方法,其中在步骤(II)之前将混合物(α)保持至少约1分钟,可选地至少约5分钟,可选地至少约15分钟,可选地至少约30分钟,可选地至少约1小时,可选地至少约2小时,可选地至少约5小时。

8. 根据权利要求3(c)或4所述的方法,其中在步骤(II)之前将混合物(α)保持至少约1分钟,可选地至少约5分钟,可选地至少约15分钟,可选地至少约30分钟,可选地至少约1小时,可选地至少约2小时,可选地至少约3小时,可选地至少约4小时,可选地至少约8小时,可选地至少约16小时。

9. 根据引用权利要求3(a)的权利要求4至7中任一项所述的方法,其中步骤(I)包括首先将式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的二氧化碳混合以形成混合物(α'),随后添加环氧化物和可选的单官能起始剂化合物和/或二氧化碳以形成混合物(α)。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中在所述随后添加之前将混合物(α')保持在约0°C至250°C之间的温度,可选地约40°C至150°C,可选地约50°C至150°C,可选地约70°C至140°C,可选地约80°C至130°C。

11. 根据权利要求3至10中任一项所述的方法,其中所述方法是连续的,其中混合物(β)中环氧化物与式(I)的催化剂具有预定的摩尔比或重量比,并且其中所述方法进一步包括:

(III) 将环氧化物添加到混合物(β)中以形成混合物(γ),所述环氧化物的加入量足以使混合物(γ)中环氧化物与式(I)的催化剂的摩尔比或重量比达到所述预定的摩尔比或重量比的至少约75%,可选地其中步骤(III)是重复的。

12. 根据权利要求3至11中任一项所述的方法,其中所述方法是连续的,其中在混合物(β)中单官能起始剂化合物与式(I)的催化剂具有预定的摩尔比或重量比,并且其中所述方法还包括:

(III) 将单官能起始剂化合物添加到混合物 (β) 中以形成混合物 (γ), 所述单官能起始剂化合物的加入量足以使混合物 (γ) 中单官能起始剂化合物与式 (I) 的催化剂的摩尔比或重量比达到所述预定的摩尔比或重量比的至少约75%, 可选地其中步骤 (III) 是重复的。

13. 根据权利要求3至12中任一项所述的方法, 其中所述方法是连续的, 其中混合物 (β) 中二氧化碳与式 (I) 的催化剂具有预定的摩尔比或重量比, 并且其中所述方法还包括:

(III) 将二氧化碳添加到混合物 (β) 中以形成混合物 (γ), 所述二氧化碳的加入量足以使混合物 (γ) 中二氧化碳与式 (I) 的催化剂的摩尔比或重量比达到所述预定摩尔比或重量比的至少约75%, 可选地其中步骤 (III) 是重复的。

14. 根据权利要求3至13中任一项所述的方法, 其中所述方法是连续的, 其中混合物 (β) 中存在预定量的双金属氰化物 (DMC) 催化剂, 并且其中所述方法还包括:

(III) 将双金属氰化物 (DMC) 催化剂添加到混合物 (β) 中以形成混合物 (γ), 所述双金属氰化物 (DMC) 催化剂的加入量足以使混合物 (γ) 中双金属氰化物 (DMC) 催化剂的量达到所述预定量的约50%至550%, 可选地其中步骤 (III) 是重复的。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述式 (I) 的催化剂的量和所述双金属氰化物 (DMC) 催化剂的量彼此间具有约300:1至约1:100的预定的重量比, 例如约120:1至约1:75, 例如约40:1至约1:50, 例如约30:1至约1:30, 例如约20:1至约1:1, 例如约10:1至约2:1, 例如约5:1至约1:5。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述双金属氰化物 (DMC) 催化剂与其他组分干混合。

17. 根据权利要求1至15中任一项所述的方法, 其中所述双金属氰化物 (DMC) 催化剂混合为浆料, 所述浆料包含所述双金属氰化物 (DMC) 催化剂和所述单官能起始剂化合物和/或溶剂。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述式 (I) 的催化剂与其他组分干混合。

19. 根据权利要求1至17中任一项所述的方法, 其中所述式 (I) 的催化剂混合为溶液, 所述溶液包含式 (I) 的催化剂以及单官能起始剂化合物、环氧化物和/或溶剂中的一种或多种。

20. 根据权利要求3至19中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中添加环氧化物。

21. 根据权利要求3至20中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中添加式 (I) 的催化剂。

22. 根据权利要求3至21中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中添加双金属氰化物 (DMC) 催化剂。

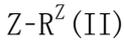
23. 根据权利要求3至22中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中添加单官能起始剂化合物。

24. 根据权利要求3至23中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中添加环氧化物和单官能起始剂化合物。

25. 根据权利要求3至24中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中独立地连续地添加环氧化物、式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和/或单官能起始剂化合物。

26. 根据权利要求3至24中任一项所述的方法, 其中在步骤 (II) 中独立地不连续地添加环氧化物、式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和/或单官能起始剂化合物。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述单官能起始剂化合物或每种单官能起始剂化合物具有式 (II):



其中Z可以是能够连接有一个 $-R^Z$ 基团的任何基团;

R^Z 各自独立地选自 $-OH$ 、 $-NHR'$ 、 $-SH$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-P(O)(OR')(OH)$ 、 $-PR'(O)(OH)_2$ 或 $-PR'(O)OH$;

R' 选自H或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基。

28. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述单官能起始剂化合物或每种单官能起始剂化合物选自: 醇, 例如甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇、1-丁醇和2-丁醇、直链或支链 C_3-C_{20} -一元醇如叔丁醇、3-丁烯-1-醇、3-丁炔-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、炔丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇、苯酚、2-羟基联苯、3-羟基联苯、4-羟基联苯、2-羟基吡啶、3-羟基吡啶和4-羟基吡啶, 乙烯、丙烯、聚乙烯的单醚或酯; 聚丙二醇, 例如乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚, 酚, 例如直链或支链 C_3-C_{20} 烷基取代的酚, 例如壬基酚或辛基酚, 单官能羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸和丁酸、脂肪酸如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸和丙烯酸, 和单官能硫醇例如乙硫醇、丙烷-1-硫醇、丙烷-2-硫醇、丁烷-1-硫醇、3-甲基丁烷-1-硫醇、2-丁烯-1-硫醇和苯硫醇, 或胺如丁胺、叔丁胺、戊胺、己胺、苯胺、氮丙啶、吡咯烷、哌啶和吗啉。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其中所述单官能起始剂化合物或每种单官能起始剂化合物选自直链或支链 C_8-C_{20} 醇, 例如1-辛醇、1-癸醇、1-十二醇、1-十四醇、鲸蜡醇或硬脂醇, 更优选直链或支链 $C_{10}-C_{20}$ 醇, 例如1-癸醇、1-十二醇、1-十四醇、鲸蜡醇或硬脂醇。

30. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中连续地提供所述二氧化碳。

31. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述方法在约1巴至约60巴二氧化碳的压力下进行, 可选地约1巴至约40巴, 可选地约1巴至约20巴, 可选地约1巴至约15巴, 可选地约1巴至约10巴, 可选地约1巴至约5巴。

32. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述DMC催化剂除了至少两个金属中心和氰化物配体之外, 还可选地以非化学计量的量包含以下中的至少一种: 一种或多种络合剂、水、金属盐和/或酸。

33. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述DMC催化剂通过在络合剂、水和/或酸中的至少一种的存在下用金属氰化物盐的溶液处理金属盐的溶液来制备, 可选地其中所述金属盐具有式 $M'(X')_p$, 其中 M' 选自Zn(II)、Ru(II)、Ru(III)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(VI)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)和Cr(III),

X' 是选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子,

p为1或更大的整数, 并且所述阴离子上的电荷乘以p满足 M' 的化合价; 所述金属氰化物盐具有式 $(Y)_q M''(CN)_b(A)_c$, 其中 M'' 选自Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)和V(V),

Y为质子或碱金属离子或碱土金属离子(例如 K^+),

A是选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子；

q和b是1或更大的整数；

c可以是0、或1或更大的整数；

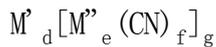
阴离子Y、CN和A上的电荷分别乘以q、b和c之和(例如 $Y \times q + CN \times b + A \times c$)满足M”的化合价；

所述至少一种络合剂选自(聚)醚、聚醚碳酸酯、聚碳酸酯、聚(四亚甲基醚二醇)、酮、酯、酰胺、醇、脲或其组合，

可选地，其中所述至少一种络合剂选自丙二醇、聚丙二醇、(甲氧基)乙氧基乙二醇、二甲氧基乙烷、叔丁醇、乙二醇单甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和仲丁醇、3-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇或其组合；以及

其中所述酸，如果存在的话，具有式 $H_r X^{r-}$ ，其中X”是选自卤根、硫酸根、磷酸根、硼酸根、氯酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子，r是对应于平衡离子X”上的电荷的整数。

34. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述DMC催化剂包含下式：



其中M'和M”如权利要求96中所定义，并且d、e、f和g是整数，并且被选择为使得DMC催化剂具有电中性，

可选地，d是3，e是1，f是6并且g是2。

35. 根据权利要求33或34所述的方法，其中M'选自Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II)，可选地其中M'是Zn(II)。

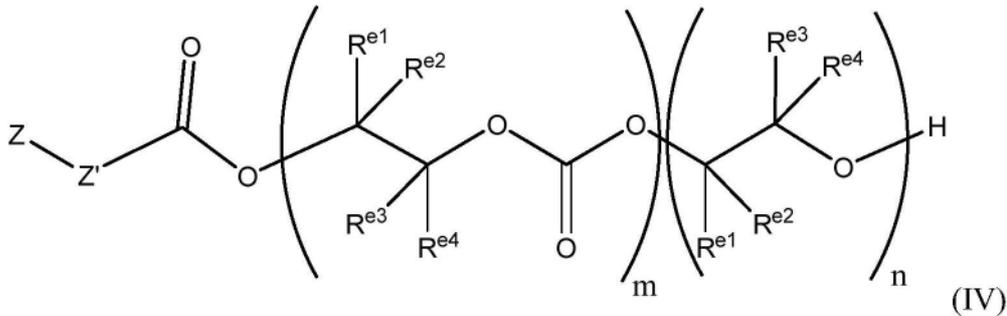
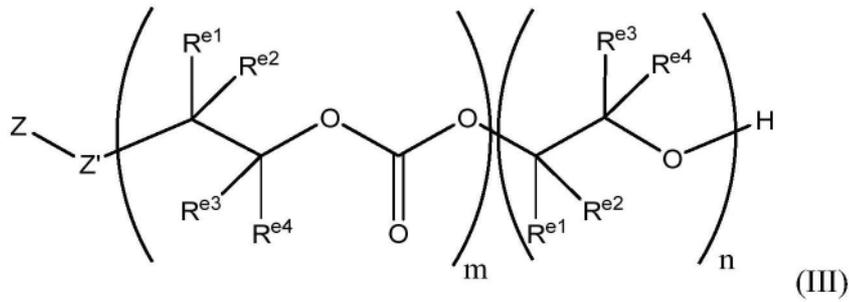
36. 根据权利要求33至35中任一项所述的方法，其中M”选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II)，可选地其中M”是Co(II)或Co(III)。

37. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述反应的温度在所述方法的过程中升高。

38. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述方法以工业规模进行。

39. 一种能够通过前述权利要求中任一项所述的方法获得的表面活性剂分子。

40. 根据权利要求39所述的表面活性剂分子，其中所述表面活性剂分子具有式(III)或(IV)：



其中 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基；或者 R^{e1} （或 R^{e2} ）和 R^{e3} （或 R^{e4} ）可以一起形成含有碳原子和氢原子以及可选的一个或多个杂原子的饱和、部分不饱和或不饱和的环，

Z是能够连接有Z'基团的任何基团，

Z'选自-O-、-NR'-、-S-、-C(O)O-、-P(O)(OR')O-、-PR'(O)(O)-₂或-PR'(O)O-，其中R'选自H或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基，并且

n和m是1或更大的整数。

41. 根据权利要求40所述的表面活性剂分子，其中当Z'为-O-时，Z为C₁-C₂₅烷基。

42. 根据权利要求41所述的表面活性剂分子，其中Z是C₁-C₈烷基。

43. 根据权利要求41所述的表面活性剂分子，其中Z是C₉-C₂₅烷基。

44. 根据权利要求39至43中任一项所述的表面活性剂分子在清洁产品中的用途。

45. 一种组合物，包含权利要求39至43中任一项所述的表面活性剂分子，其中所述组合物是用于清洁产品的表面活性剂制剂。

使用大环双金属催化剂与双金属氰化物催化剂的混合物通过环氧化物和CO₂共聚制备表面活性剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面活性剂分子、制备表面活性剂分子的催化方法以及如此制备的表面活性剂分子的用途。本发明更具体地但不一定排他地涉及通过在聚合过程中控制材料的添加而具有改善的特异性的方法。

背景技术

[0002] 表面活性剂是通常降低两个液相之间的张力的化合物。通常，水性体系中使用的表面活性剂包含疏水基团和亲水基团，并且被描述为两亲性的。

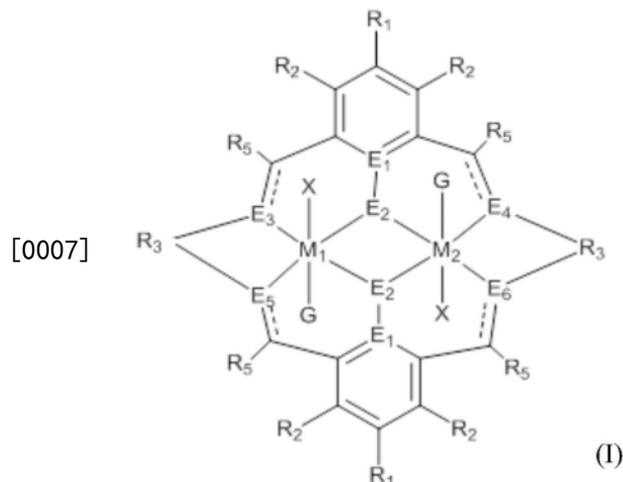
[0003] 传统上，非离子表面活性剂的疏水部分包含烃链和聚醚链，所述烃链衍生自石油或天然油，例如棕榈油，所述聚醚链衍生自石油。因此，需要由替代原料、特别是更可持续的原料形成表面活性剂。

[0004] 生产用于清洁系统的水溶性表面活性剂分子将是有利的，该清洁系统使用二氧化碳作为可再生原材料，但在中等压力下可以在现有制造设备中操作。在无需多个反应阶段的一锅反应中生产它们也是有利的。

[0005] 本发明的一个目的是提供一种使用两种催化剂体系在中等压力下生产含CO₂的表面活性剂分子的方法。

发明内容

[0006] 根据本发明，提供了一种制备表面活性剂分子的方法，该方法包括使二氧化碳和环氧化物在双金属氰化物(DMC)催化剂、式(I)的催化剂和单官能起始剂化合物的存在下反应，其中式(I)的催化剂具有以下结构：



[0008] 其中M₁和M₂独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂或Ti(IV)-(X)₂；

[0009] R₁和R₂独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚

基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族或杂脂环族基团；

[0010] R_3 独立地选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或亚环烷基，其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任选被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断；

[0011] R_5 独立地选自H或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

[0012] E_1 是C, E_2 是O、S或NH, 或者 E_1 是N并且 E_2 是O；

[0013] E_3 、 E_4 、 E_5 和 E_6 选自N、 NR_4 、O和S, 其中当 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 是N时, ----- 是 ===== , 并且其中当 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 是 NR_4 、O或S时, ----- 是 ----- ；

[0014] R_4 独立地选自H、或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基杂芳基、-烷基C(O)OR₁₀或-烷基C=N或烷基芳基；

[0015] X独立地选自OC(O) R_x 、OSO₂ R_x 、OSOR_x、OSO(R_x)₂、S(O) R_x 、OR_x、次磷酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、氨基、酰胺基或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基, 其中每个X可以相同或不同并且其中X可以在M₁和M₂之间形成桥；

[0016] R_x 独立地是氢、或任选取代的脂族、卤代脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、烷基芳基或杂芳基；以及

[0017] G不存在或独立地选自为路易斯碱的中性或阴离子供体配体。

[0018] 该方法可以包括形成包含单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的溶剂的混合物, 并且随后将温度升高至少10°C。

[0019] 该方法可以包括以下步骤：

[0020] (I) (a) 将式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的二氧化碳和/或溶剂与环氧化物和可选的单官能起始剂化合物和/或二氧化碳混合以形成混合物(α)；或者

[0021] (b) 将双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的单官能起始剂化合物、二氧化碳和/或溶剂与环氧化物和可选的二氧化碳和/或溶剂混合以形成混合物(α)；或者

[0022] (c) 将环氧化物、式(I)的催化剂、单官能起始剂化合物和二氧化碳以及可选的溶剂混合以形成混合物(α)；或者

[0023] (d) 将式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳和/或溶剂混合以形成混合物(α)；和

[0024] (II) 将单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)

[0025] 催化剂和/或溶剂中的一种或多种添加至混合物(α)中以形成包含单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的溶剂的混合物(β)，

[0026] 和/或将温度升高10°C。

[0027] 还提供了可通过本文所述的方法获得的表面活性剂分子、所述表面活性剂分子在清洁产品中的用途以及包含所述表面活性剂分子的组合物, 其中所述组合物是用于清洁产品的表面活性剂制剂。

[0028] 本发明的表面活性剂分子还可用作农用化学品、提高采油率、泡沫性质的建筑材

料、涂料、油漆、粘合剂、汽车应用和纺织品制造中的功能添加剂。用于此类应用的合适组合物可以配制为包含本发明的表面活性剂分子。

[0029] 定义

[0030] 出于本发明的目的,脂族基团是烃部分,其可以是直链(即无支链)、支链的或环状的,并且可以是完全饱和的,或含有一个或多个不饱和单元,但其不是芳族的。术语“不饱和”是指具有一个或多个双键和/或三键的部分。因此,术语“脂族”旨在涵盖烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基或环烯基及其组合。

[0031] 脂族基团可选地为 C_{1-30} 脂族基团,即具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29或30个碳原子的脂族基团。可选地,脂族基团是 C_{1-15} 脂族基团、可选地 C_{1-12} 脂族基团、可选地 C_{1-10} 脂族基团、可选地 C_{1-8} 脂族基团,例如 C_{1-6} 脂族基团。合适的脂族基团包括直链或支链烷基、烯基和炔基及其混合物,例如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基和(环烷基)烯基。

[0032] 本文所用的术语“烷基”是指通过从脂族部分除去单个氢原子而衍生的饱和直链或支链烃基。烷基可选地为“ C_{1-20} 烷基”,即具有1至20个碳的直链或支链烷基。因此,烷基具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。可选地,烷基是 C_{1-15} 烷基、可选地 C_{1-12} 烷基、可选地 C_{1-10} 烷基、可选地 C_{1-8} 烷基、可选地 C_{1-6} 烷基。具体地,“ C_{1-20} 烷基”的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、仲戊基、异戊基、正戊基、新戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基基团、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、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、正己基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基等。

[0033] 本文所用的术语“烯基”表示从具有至少一个碳-碳双键的直链或支链脂族部分除去单个氢原子衍生的基团。本文所用的术语“炔基”是指从具有至少一个碳-碳三键的直链或支链脂族部分除去单个氢原子衍生的基团。烯基和炔基分别可选地为“ C_{2-20} 烯基”和“ C_{2-20} 炔基”,可选地为“ C_{2-15} 烯基”和“ C_{2-15} 炔基”,可选地为“ C_{2-12} 烯基”和“ C_{2-12} 炔基”,可选地为“ C_{2-10} 烯基”和“ C_{2-10} 炔基”、可选地为“ C_{2-8} 烯基”和“ C_{2-8} 炔基”、可选地为“ C_{2-6} 烯基”和“ C_{2-6} 炔基”。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、1,3-丁二烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基、烯丙基、1,3-丁二烯基和丙二烯基。炔基的实例包括乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)和1-丙炔基。

[0034] 本文所用的术语“脂环族”、“碳环”或“碳环的”是指具有3至20个碳原子的饱和或部分不饱和的环状脂族单环或多环(包括稠合、桥连和螺稠合)环系统,其为具有3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂环基。可选地,脂环族基团具有3至15个、可选地3至12个、可选地3至10个、可选地3至8个碳原子、可选地3至6个碳原子。术语“脂环族”、“碳环”或“碳环的”还包括稠合至一个或多个芳族或非芳族环的脂族环,例如四氢萘基环,其中连接点位于脂族环上。碳环基团可以是多环的,例如双环或三环。应当理解,脂环族基团可以包括带有一个或多个连接或非连接烷基取代基的脂环族环,例如- CH_2 -环己基。具体地,碳环的实例包括环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、双环[2,2,1]庚烷、降冰

片烯、苯基、环己烯、萘、螺[4.5]癸烷、环庚烷、金刚烷和环辛烷。

[0035] 杂脂族基团(包括杂烷基、杂烯基和杂炔基)是如上所述的脂族基团,其还含有一个或多个杂原子。因此,杂脂族基团可选地含有2至21个原子、可选地2至16个原子、可选地2至13个原子、可选地2至11个原子、可选地2至9个原子、可选地2至7个原子,其中至少一个原子是碳原子。可选的杂原子选自O、S、N、P和Si。当杂脂族基团具有两个或更多个杂原子时,杂原子可以相同或不同。杂脂族基团可以是取代的或未取代的、支链的或非支链的、环状的或非环状的,并且包括饱和、不饱和或部分不饱和的基团。

[0036] 脂环族基团是具有3至20个碳原子的饱和或部分不饱和的环状脂族单环或多环(包括稠合、桥连和螺稠合)环系,即具有3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂环族基团。可选地,脂环族基团具有3至15个、可选地3至12个、可选地3至10个、可选地3至8个碳原子、可选地3至6个碳原子。术语“脂环族”涵盖环烷基、环烯基和环炔基。应当理解,脂环族基团可以包括带有一个或多个连接或非连接烷基取代基的脂环族环,例如-CH₂-环己基。具体地,C₃₋₂₀环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和环辛基。

[0037] 杂脂环基团是如上所定义的脂环基团,其除了碳原子之外还具有一个或多个环杂原子,其可选地选自O、S、N、P和Si。杂脂环基团可选地含有1至4个杂原子,其可以相同或不同。杂脂环基团可选地含有5至20个原子,可选地5至14个原子,可选地5至12个原子。

[0038] 芳基基团或芳环是具有5至20个碳原子的单环或多环环系统,其中该系统中的至少一个环是芳族的并且其中该系统中的每个环含有3至12个环成员。术语“芳基”可以单独使用或作为较大部分的一部分,如“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”。芳基可选地是“C₆₋₁₂芳基”并且是由6、7、8、9、10、11或12个碳原子构成的芳基并且包括稠环基团例如单环基团或双环基团等等。具体地,“C₆₋₁₀芳基”的实例包括苯基、联苯基、茛基、蒽基、萘基或萘基等。应注意的是,芳基中还包括茛满、苯并呋喃、邻苯二甲酰亚胺、菲啶、四氢萘等稠环。

[0039] 单独使用或作为另一术语(例如“杂芳烷基”或“杂芳烷氧基”)的一部分使用的术语“杂芳基”是指这样的基团:具有5至14个环原子,可选地5、6或9个环原子;在环阵列中共享6、10或14个 π 电子;并且除碳原子外还具有1至5个杂原子。术语“杂原子”是指氮、氧或硫,并且包括氮或硫的任何氧化形式,以及氮的任何季铵化形式。术语“杂芳基”还包括其中杂芳基环稠合至一个或多个芳基、脂环族或杂环基团的基团,其中连接基团或连接点位于杂芳环上。实例包括吡啶基、异吡啶基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、吡唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、酞嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、4H-喹啉基、咪唑基、吡啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩恶嗪基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基和吡啶基[2, 3-b]-1,4-恶嗪-3(4H)-酮。因此,杂芳基可以是单环或多环的。

[0040] 术语“杂芳烷基”是指被杂芳基取代的烷基,其中烷基和杂芳基部分独立地任选被取代。

[0041] 本文所用的术语“杂环”、“杂环基”、“杂环基团”和“杂环”可互换使用,并且是指稳定的5元至7元单环或7-14元双环杂环部分,其为饱和的、部分不饱和的或芳香族的,并且除了碳原子之外,还具有一个或多个、可选地1至4个杂原子,如上文所定义。当用于指杂环的环原子时,术语“氮”包括取代的氮。

[0042] 脂环族、杂脂环族、芳基和杂芳基的实例包括但不限于环己基、苯基、吡啶、苯并咪

[0050] 甲硅烷基醚基团可选地是基团 $\text{OSi}(\text{R}_6)_3$,其中每个 R_6 可以独立地是如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。每个 R_6 可以独立地是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地,每个 R_6 是任选取代的苯基或任选取代的选自甲基、乙基、丙基或丁基(例如正丁基(nBu)或叔丁基(tBu))的烷基。示例性甲硅烷基醚基团包括 $\text{OSi}(\text{Me})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{Et})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{Ph})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{Me})_2(\text{tBu})$ 、 $\text{OSi}(\text{tBu})_3$ 和 $\text{OSi}(\text{Ph})_2(\text{tBu})$ 。

[0051] 腈基(也称为氰基)是基团CN。

[0052] 亚胺基团是基团 $-\text{CRNR}_7$,可选地是 $-\text{CHNR}_7$,其中 NR_7 是如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。 R_7 可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地, R_7 是选自甲基、乙基或丙基的烷基。

[0053] 乙炔化物基团含有三键 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_9$,可选地其中 R_9 可以是氢、如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。出于本发明的目的,当 R_9 是烷基时,三键可以存在于沿着烷基链的任何位置。 R_9 可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地, R_9 是甲基、乙基、丙基或苯基。

[0054] 氨基可选地是 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{10}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{10})_2$,其中 R_{10} 可以是如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、甲硅烷基、芳基或杂芳基。应当理解,当氨基是 $\text{N}(\text{R}_{10})_2$ 时,每个 R_{10} 基团可以相同或不同。每个 R_{10} 可以独立地为未取代的脂族、脂环族、甲硅烷基或芳基。可选地, R_{10} 是甲基、乙基、丙基、 SiMe_3 或苯基。

[0055] 酰胺基可选地是 $-\text{NR}_{11}\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_{11}-$,其中 R_{11} 可以是氢、如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。 R_{11} 可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地, R_{11} 是氢、甲基、乙基、丙基或苯基。酰胺基可以由氢、脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基封端。

[0056] 酯基可选地是 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{12}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{12}-$,其中 R_{12} 可以是如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。 R_{12} 可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地, R_{12} 是甲基、乙基、丙基或苯基。酯基可以由脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基封端。应当理解,如果 R_{12} 是氢,则由 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{12}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{12}-$ 定义的基团将为羧酸基团。

[0057] 亚砷可选地为 $-\text{S}(\text{O})\text{R}_{13}$ 并且磺酰基可选地为 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}_{13}$,其中 R_{13} 可以是如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。 R_{13} 可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地, R_{13} 是甲基、乙基、丙基或苯基。

[0058] 羧酸酯基可选地是 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{14}$,其中 R_{14} 可以是氢、如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。 R_{14} 可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地, R_{14} 是氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0059] 次磷酸酯基可选地是 $-\text{OP}(\text{O})(\text{R}_{16})_2$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{16})(\text{R}_{16})$,其中每个 R_{16} 独立地选自氢、或如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。 R_{16} 可以是脂族、脂环族或芳基,其任选地被脂族、脂环族、芳基或 C_{1-6} 烷氧基取代。任选地, R_{16} 是任选地被取代的芳基或 C_{1-20} 烷基、任选地被 C_{1-6} 烷氧基(任选地甲氧基)取代的苯基或未取代的 C_{1-20} 烷基(例如己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、硬脂基)。磷酸酯基团可选地为 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{16})_2$,其中 R_{16} 如上所定义。应当理解,当基团 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_{16})_2$ 的 R_{16} 中的一个或两个是氢时,

则由-P(O)(OR₁₆)₂定义的基团将为磷酸基团。

[0060] 亚磺酸酯基可选地是-S(O)OR₁₇或-OS(O)R₁₇,其中R₁₇可以是氢、如上所定义的脂族、杂脂族、卤代脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。R₁₇可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地,R₁₇是氢、甲基、乙基、丙基或苯基。应当理解,如果R₁₇是氢,则由-S(O)OR₁₇定义的基团将为磺酸基团。

[0061] 碳酸酯基可选地是-OC(O)OR₁₈,其中R₁₈可以是氢、如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。R₁₈可以是任选取代的脂族、脂环族或芳基。可选地,R₁₈是氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基、环己基、苄基或金刚烷基。应当理解,如果R₁₇是氢,则由定义的基团将为碳酸基团。

[0062] 在-烷基C(O)OR₁₉或-烷基C(O)R₁₉基团中,R₁₉可以是氢、如上所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。R₁₉可以是未取代的脂族、脂环族或芳基。可选地,R₁₉是氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0063] 应当理解,当任何上述基团存在于路易斯碱G中时,可以适当地存在一个或多个另外的R基团以完成化合价。例如,在氨基的情况下,可以存在额外的R基团以给出RNHR₁₀,其中R是氢、任选取代的如上文所定义的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。可选地,R是氢或脂族、脂环族或芳基。

[0064] 本文所用的术语“任选取代的”是指任选取代部分中的一个或多个氢原子被合适的取代基替代。除非另有说明,否则“任选取代的”基团可以在该基团的每个可取代位置具有合适的取代基,并且当任何给定结构中的多于一个位置可以被多于一个选自指定基团的取代基取代时,该取代基可以每个位置相同或不同。本发明设想的取代基的组合可选地是导致形成稳定化合物的那些。如本文所用,术语“稳定的”是指化合物在化学上是可行的并且能在室温(即16°C-25°C)下存在足够长的时间以允许对其进行检测、分离和/或用于化学合成。

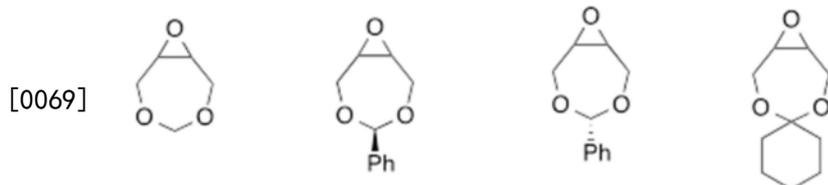
[0065] 用于本发明的可选的取代基包括但不限于卤素、羟基、硝基、羧酸酯基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂芳氧基、烷基芳基、氨基、酰胺基、亚胺、腈、甲硅烷基、甲硅烷基醚、酯、亚砷、磺酰基、乙炔化物、次膦酸酯、磺酸酯基或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基(例如,任选被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、氨基、亚胺、腈、甲硅烷基、亚砷、磺酰基、次膦酸酯、磺酸酯基或乙炔化物取代)。

[0066] 应当理解,虽然在式(I)中,基团X和G被说明为与单个M₁或M₂金属中心缔合,但是一个或多个X和G基团可以在M₁和M₂金属中心之间形成桥。

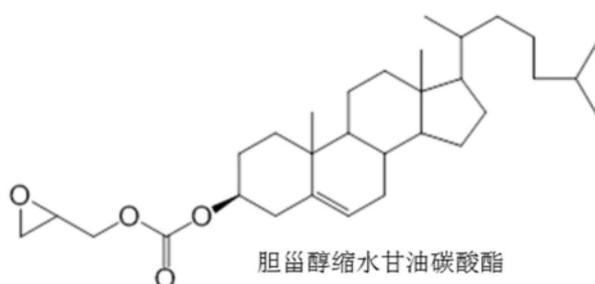
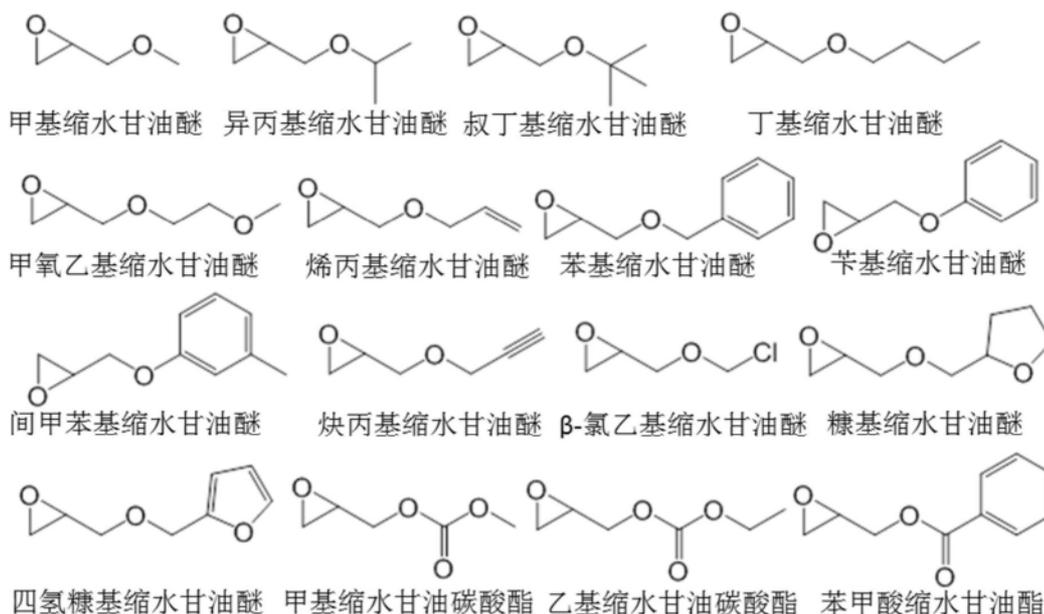
[0067] 出于本发明的目的,环氧化物底物不受限制。因此,术语环氧化物涉及包含环氧化物部分的任何化合物(即取代或未取代的环氧乙烷(oxirane)化合物)。取代的环氧乙烷包括单取代的环氧乙烷、二取代的环氧乙烷、三取代的环氧乙烷和四取代的环氧乙烷。环氧化物可包含单个环氧乙烷部分。环氧化物可包含两个或更多个环氧乙烷部分。

[0068] 可用于本发明的环氧化物的实例包括但不限于:氧化环己烯、氧化苯乙烯、氧化乙

烯、氧化丙烯、氧化丁烯、取代的氧化环己烯(例如氧化柠檬烯、 $C_{10}H_{16}O$ 或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷, $C_{11}H_{22}O$),环氧烷(例如环氧乙烷和取代的环氧乙烷),未取代或取代的环氧乙烷(例如环氧乙烷,环氧氯丙烷,2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO),2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME3MO)、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚、乙烯基环氧环己烷、3-苯基-1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷、氧化异丁烯、氧化环戊烯、2,3-环氧-1,2,3,4-四氢萘、氧化茛和官能化3,5-二氧杂环氧化物。官能化3,5-二氧杂环氧化物的例子包括:



[0070] 环氧化物部分可以是缩水甘油醚、缩水甘油酯或缩水甘油碳酸酯。缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油基碳酸酯的实例包括:



[0072] 如上所述,环氧化物底物可以含有多于一个环氧化物部分,即它可以是含有双环氧化物、三环氧化物或多环氧化物的部分。包含多于一个环氧化物部分的化合物的实例包括双酚A二缩水甘油醚和3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己基甲酸酯。应当理解,在一种或多种具有多于一个环氧化物部分的化合物的存在下进行的反应可以导致所得聚合物中的交联。

[0073] 技术人员将理解,环氧化物可以从“绿色”或可再生资源获得。环氧化物可以从(多)不饱和化合物获得,例如衍生自脂肪酸和/或萜烯的那些,使用标准氧化化学获得。

[0074] 环氧化物部分可以含有-OH部分或受保护的-OH部分。-OH部分可以被任何合适的保护基团保护。合适的保护基包括甲基或其他烷基、苄基、烯丙基、叔丁基、四氢吡喃基(THP)、甲氧基甲基(MOM)、乙酰基(C(O)烷基)、苯甲酰基(C(O)Ph)、二甲氧基三苯甲基(DMT)、甲氧基乙氧基甲基(MEM)、对甲氧基苄基(PMB)、三苯甲基、甲硅烷基(例如三甲基甲硅烷基(TMS)、叔丁基二甲基甲硅烷基(TBDMS)、叔丁基二苯基甲硅烷基(TBDPS)、三异丙基甲硅烷氧基甲基(TOM)和三异丙基甲硅烷基(TIPS))、(4-甲氧基苯基)二苯基甲基(MMT)、四氢呋喃基(THF)和四氢吡喃基(THP)。环氧化物可选地具有至少98%、可选地>99%的纯度。应当理解,术语“环氧化物”旨在涵盖一种或多种环氧化物。换句话说,术语“环氧化物”是指单一环氧化物或两种或更多种不同环氧氧化物的混合物。例如,环氧化物底物可以是环氧乙烷和环氧丙烷的混合物、环氧环己烷和环氧丙烷的混合物、环氧乙烷和环氧环己烷的混合物、或环氧乙烷、环氧丙烷和环氧环己烷的混合物。

[0075] 聚醚碳酸酯和聚碳酸酯醚在本文中可互换使用,并且两者均指具有至少一个醚键且优选多个醚键和至少一个碳酸酯键且优选多个碳酸酯键的聚合物。

[0076] 本文使用的术语“连续的”可以定义为添加材料的方式或者可以指整个反应方法的性质。

[0077] 就连续的添加方式而言,在反应过程中连续地或不断地添加相关材料。这可以通过例如添加具有恒定流速或具有可变流速的材料流来实现。换句话说,一种或多种材料以基本上不间断的方式添加。然而,值得注意的是,出于实际考虑,材料的不间断添加可能需要短暂中断,例如重新填充或更换从中添加这些材料的材料容器。

[0078] 就整个反应是连续的而言,反应可以进行很长一段时间,例如数天、数周、数月等。在这样的连续反应中,反应材料可以连续补充和/或者可以排出反应产物。应当理解,虽然催化剂在反应过程中可能不会被消耗,但催化剂在任何情况下都可能需要补充,因为排出可能耗尽存在的催化剂的量。

[0079] 连续反应可以采用连续添加材料。

[0080] 本文使用的术语“不连续的”是指材料的添加以分份的方式进行。这可以通过例如逐滴添加材料来实现。或者,可以将材料分批(即分批进料)添加到容器中,添加之间有一定的时间间隔。这些时间间隔可以是规则的,或者可以在反应过程中改变。这样的时间间隔可以短至几分钟,或者可以是几个小时。例如,定时间隔可以在1分钟到12小时之间;5分钟至6小时之间;10分钟到4小时之间;15分钟至3小时之间;20分钟至2小时之间;或30分钟至1小时之间。如果要分批添加材料(即分批进料),则在整个反应过程中必须至少两次离散添加材料。

[0081] 连续反应可以采用不连续(即分批)添加材料。

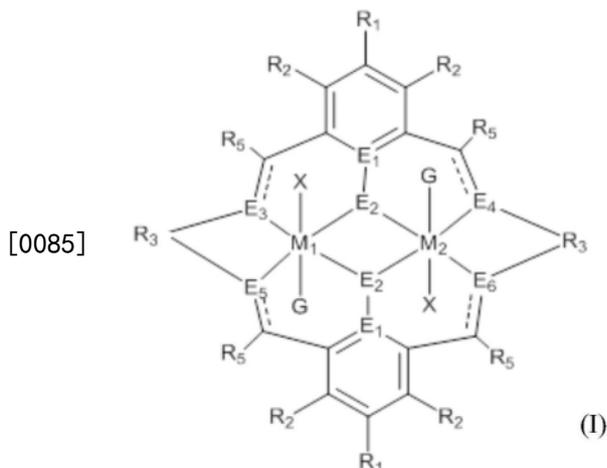
[0082] 表面活性剂分子是指降低其所溶解的介质的表面张力和/或界面张力的分子。在水相的情况下,表面活性剂通常包含疏水部分和亲水部分。

具体实施方式

[0083] 本发明涉及通过使环氧化物和二氧化碳在式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催

化剂和单官能起始剂化合物存在下反应来制备表面活性剂分子的连续和不连续方法。

[0084] 因此,本发明涉及一种制备表面活性剂分子的方法,该方法包括使二氧化碳和环氧化物在双金属氰化物(DMC)催化剂、式(I)的催化剂和单官能起始剂化合物的存在下反应,其中式(I)的催化剂具有以下结构:



[0086] 其中 M_1 和 M_2 独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂或Ti(IV)-(X)₂;

[0087] R_1 和 R_2 独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族或杂脂环族基团;

[0088] R_3 独立地选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或亚环烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任选被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

[0089] R_5 独立地选自H或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0090] E_1 是C, E_2 是O、S或NH,或者 E_1 是N并且 E_2 是O;

[0091] E_3 、 E_4 、 E_5 和 E_6 选自N、 NR_4 、O和S,其中当 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 是N时, 是 , 并且其中当 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 是 NR_4 、O或S时, 是

[0092] R_4 独立地选自H、或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基杂芳基、-烷基C(O)OR₁₉或-烷基C=N或烷基芳基;

[0093] X独立地选自OC(O)R_x、OSO₂R_x、OSOR_x、OSO(R_x)₂、S(O)R_x、OR_x、次膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、氨基、酰胺基或任选取代的脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基,其中每个X可以相同或不同并且其中X可以在 M_1 和 M_2 之间形成桥;

[0094] R_x 独立地是氢、或任选取代的脂族、卤代脂族、杂脂族、脂环族、杂脂环族、芳基、烷基芳基或杂芳基;以及

[0095] G不存在或独立地选自为路易斯碱的中性或阴离子供体配体。

[0096] 该方法可以包括形成包含单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的溶剂的混合物,并且随后将温度升高至少10°C。

[0097] 该方法可以包括以下步骤:

[0098] (I) (a) 将式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的二氧化碳和/或溶剂与环氧化物和可选的单官能起始剂化合物和/或二氧化碳混合以形成混合物 (α) ;或者

[0099] (b) 将双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的单官能起始剂化合物、二氧化碳和/或溶剂与环氧化物和可选的二氧化碳和/或溶剂混合以形成混合物 (α) ;或者

[0100] (c) 将环氧化物、式 (I) 的催化剂、单官能起始剂化合物和二氧化碳以及可选的溶剂混合以形成混合物 (α) ;或者

[0101] (d) 将式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳和/或溶剂混合以形成混合物 (α) ;和

[0102] (II) 将单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和/或溶剂中的一种或多种添加至混合物 (α) 中以形成包含单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式 (I) 的催化剂、双金属氰化物 (DMC) 催化剂和可选的溶剂的混合物 (β) ,并且可选地将温度升高至少10°C。

[0103] 本发明涉及制备表面活性剂分子的方法。该方法优选分两个或更多个阶段进行。以这种方式,允许开始部分反应,然后添加更多一种或多种反应材料(以连续或不连续的方式)和/或在第二阶段中随着反应继续而升高反应温度。

[0104] 优选地,反应在单个反应器中进行,即步骤 (I) 和 (II) 在同一反应器中进行。

[0105] 与在反应开始时提供所有材料的方法相比,在第二步骤中添加某些组分可有助于提高催化剂的活性并且可导致更有效的方法。整个反应中大量存在的某些组分可能会降低催化剂的效率。向反应中缓慢添加材料可以防止催化剂效率的降低和/或可以优化催化剂活性。

[0106] 此外,在反应开始时不加载每种组分的总量可能导致均匀的催化和更均匀的聚合物产物。这又可以导致聚合物具有更窄的分子量分布、所需的醚与碳酸酯键的比例和/或改进的(即更低的)多分散指数。

[0107] 在第一步中仅混合某些组分并在第二步中添加剩余部分也可用于预活化催化剂。这种预活化可以通过按照上述步骤 (I) (a) 或 (b) 将一种或两种催化剂与环氧化物(和可选的其他组分)混合来实现。预活化可有利于填装一种或两种催化剂,使得在步骤 (II) 中添加剩余组分后,反应效率可提高。

[0108] 应当理解,本发明涉及其中将碳酸酯键和醚键添加到生长的聚合物链上的反应。在第一步中仅混合某些组分并在第二步中添加剩余部分对于允许部分反应在反应的第二阶段之前进行可能是有用的。

[0109] 一般而言,本发明的目的是通过受控的材料添加来控制聚合反应。本文的方法可以允许通过此类方法制备的产品适合必要的要求。

[0110] 在步骤 (II) 之前,由步骤 (I) (b) 形成的混合物 (α) 可保持在约50至150°C之间的温度,可选地在约80至130°C之间。

[0111] 在步骤 (II) 之前,由步骤 (I) (a) 、(c) 或 (d) 形成的混合物 (α) 可以保持在约0至120°C之间的温度,可选地在约40至100°C之间,可选地在约50至90°C之间、在约50至80°C之间、在约55至80°C之间或约60至80°C之间。

[0112] 在步骤 (II) 中,温度可以升高至60°C至150°C之间,可选地65°C至150°C之间,可选地80°C至130°C之间。可选地,还添加额外的环氧化物。

[0113] 在步骤(II)之前,混合物(α)可以保持至少约1分钟,可选地至少约5分钟,可选地至少约15分钟,可选地至少约30分钟,可选地至少约1小时,可选地至少约2小时,可选地至少约5小时。

[0114] 在步骤(II)之前,由步骤(I)(c)形成的混合物(α)可以保持至少约1分钟,可选地至少约5分钟,可选地至少约15分钟,可选地至少约30分钟,可选地至少约1小时,可选地至少约2小时,可选地至少约3小时,可选地至少约4小时,可选地至少约8小时,可选地至少约16小时。

[0115] 混合物(α)可包含小于约1重量%的水,可选地小于约0.5重量%的水,可选地小于约0.1重量%的水,可选地小于约0.05重量%的水,可选地约0重量%的水。混合物中水的存在可能导致该催化剂或每种催化剂失活。因此,需要使混合物中的水含量最小化。

[0116] 步骤(I)(a)可以包括首先将式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的二氧化碳混合以形成混合物(α'),并且随后添加环氧化物和可选的单官能起始剂化合物和/或二氧化碳以形成混合物(α)。以这种方式进行该方法可用于预活化一种或两种催化剂,如前所述。

[0117] 在所述随后添加之前,混合物(α')可保持在约0至250°C的温度,可选地约40至150°C,可选地约50至150°C,可选地约70至140°C,可选地约80至130°C。

[0118] 整个反应方法可以分批进行。在这种情况下,该方法可以使用反应中使用的每种相关材料(例如环氧化物、单官能起始剂化合物等)的总量,并且该总量的一部分可以在反应中的不同步骤中添加。

[0119] 该方法可使用总量的环氧化物,其中环氧化物总量的约1%至95%可以在步骤(I)中混合,剩余量在步骤(II)中添加;可选地约1至75%在步骤(I)中混合,可选地约1至50%,可选地约1至40%,可选地约1至30%,可选地约1至20%,可选地约5至20%。

[0120] 该方法可以使用总量的单官能起始剂化合物,并且其中单官能起始剂化合物总量的约1%至95%可以在步骤(I)中混合,剩余量在步骤(II)中添加;可选地约1至75%在步骤(I)中混合,可选地约1至50%,可选地约1至40%,可选地约1至30%,可选地约1至20%,可选地约5至20%。

[0121] 该方法可使用总量的式(I)的催化剂,并且其中式(I)的催化剂总量的约1至100%可以在步骤(I)中混合,剩余量在步骤(II)中添加;可选地约1至75%在步骤(I)中混合,可选地约1至50%,可选地约1至40%,可选地约1至30%,可选地约1至20%,可选地约5至20%。

[0122] 该方法可采用总量的双金属氰化物(DMC)催化剂,其中双金属氰化物(DMC)催化剂总量的约1%至100%在步骤(I)中混合,剩余量在步骤(II)中添加;可选地约1至75%在步骤(I)中混合,可选地约1至50%,可选地约1至40%,可选地约1至30%,可选地约1至20%,可选地约5至20%。

[0123] 该方法可使用总量的二氧化碳,其中二氧化碳总量的约1%至100%可以在步骤(I)中混合,剩余量在步骤(II)中添加;可选地约1至75%在步骤(I)中混合,可选地约1至50%,可选地约1至40%,可选地约1至30%,可选地约1至20%,可选地约5至20%。

[0124] 该方法可以使用总量的溶剂,其中溶剂总量的约1%至100%可以在步骤(I)中混合,剩余量在步骤(II)中添加;可选地约1至75%在步骤(I)中混合,可选地约1至50%,可选

地约1至40%，可选地约1至30%，可选地约1至20%，可选地约5至20%。

[0125] 式(I)的催化剂的总量可以较低,使得本发明的方法可以在低催化负载下进行。例如,式(I)的催化剂的催化负载量可以在约1:100,000-300,000[总式(I)的催化剂]:[总环氧化物]的范围内,例如约1:10,000-100,000[总式(I)的催化剂]:[总环氧化物],例如在约1:10,000-50,000[总式(I)的催化剂]:[总环氧化物]的范围内,例如在约1:10,000[总式(I)的催化剂]:[总环氧化物]的范围内。上述比例为摩尔比。这些比例是该方法中使用的式(I)的催化剂的总量与环氧化物的总量的比例。

[0126] 该方法可以是连续的,其中在混合物(β)中环氧化物与式(I)的催化剂具有预定的摩尔比或重量比,并且其中该方法进一步包括:

[0127] (III)将环氧化物添加到混合物(β)中以形成混合物(γ),所述环氧化物的加入量足以使混合物(γ)中环氧化物与式(I)的催化剂的摩尔比或重量比达到所述预定摩尔比或重量比的至少约75%,可选地其中步骤(III)是重复的。

[0128] 该方法可以是连续的,其中在混合物(β)中单官能起始剂化合物与式(I)的催化剂具有预定的摩尔比或重量比,并且其中该方法进一步包括:

[0129] (III)将单官能起始剂化合物添加到混合物(β)中以形成混合物(γ),所述单官能起始剂化合物的加入量足以使混合物(γ)中单官能起始剂化合物与式(I)的催化剂的摩尔比或重量比达到所述预定摩尔比或重量比的至少约75%,可选地其中步骤(III)是重复的。

[0130] 该方法可以是连续的,其中在混合物(β)中二氧化碳与式(I)的催化剂具有预定的摩尔比或重量比,并且其中该方法进一步包括:

[0131] (III)将二氧化碳添加到混合物(β)中以形成混合物(γ),所述二氧化碳的加入量足以使混合物(γ)中二氧化碳与式(I)的催化剂的摩尔比或重量比达到所述预定摩尔比或重量比的至少约75%,可选地其中步骤(III)是重复的。

[0132] 步骤(III)可以这样进行,使得混合物(γ)中环氧化物、单官能起始剂化合物、二氧化碳和/或溶剂与式(I)的催化剂的摩尔比或重量比不低于所述预定的摩尔或重量比的约75%。

[0133] 步骤(III)可以这样进行,使得混合物(γ)中环氧化物、单官能起始剂化合物、二氧化碳和溶剂与式(I)的催化剂的摩尔比或重量比不低于所述预定的摩尔或重量比的约75%。

[0134] 该方法可以是连续的,其中混合物(β)中存在预定量的式(I)的催化剂,并且其中该方法进一步包括:

[0135] (III)将式(I)的催化剂添加到混合物(β)中以形成混合物(γ),所述式(I)的催化剂的加入量足以使混合物(γ)中式(I)的催化剂的量达到所述预定量的约50至550%,可选地其中步骤(III)是重复的。

[0136] 可以进行步骤(III),使得混合物(γ)中的式(I)的催化剂的量不低于所述预定量的约50%。

[0137] 该方法可以是连续的,其中混合物(β)中存在预定量的双金属氰化物(DMC)催化剂,并且其中该方法进一步包括:

[0138] (III)将双金属氰化物(DMC)催化剂添加到混合物(β)中以形成混合物(γ),所述双金属氰化物(DMC)催化剂的加入量足以使混合物(γ)中双金属氰化物(DMC)催化剂的量

达到所述预定量的约50%至550%,可选地其中步骤(III)是重复的。

[0139] 可以进行步骤(III)使得混合物(γ)中双金属氰化物(DMC)催化剂的量不低于所述预定量的约50%。

[0140] 可以选择添加材料的速率,使得(放热)反应的温度不超过选定的温度(即,足够缓慢地添加材料以允许任何多余的热量消散,使得剩余物的温度近似恒定)。

[0141] 在重复添加材料(即按照步骤III)的情况下,添加可以重复一次、两次、三次、四次、五次、六次、七次、八次、九次、十次或更多次。

[0142] 式(I)的催化剂的量和双金属氰化物(DMC)催化剂的量彼此间可以为约300:1至约1:100的预定的重量比,例如约120:1至约1:75,例如约40:1至约1:50,例如约30:1至约1:30,例如约20:1至约1:1,例如约10:1至约2:1,例如约5:1至约1:5。

[0143] 双金属氰化物(DMC)催化剂可以与其他组分干混合。

[0144] 双金属氰化物(DMC)催化剂可以混合为浆料,所述浆料包含双金属氰化物(DMC)催化剂和单官能起始剂化合物和/或溶剂。

[0145] 式(I)的催化剂可以与其他组分干混合。

[0146] 式(I)的催化剂可以混合为溶液,所述溶液包含式(I)的催化剂和单官能起始剂化合物、环氧化物和/或溶剂中的一种或多种。

[0147] 环氧化物可以在步骤(II)中添加。

[0148] 式(I)的催化剂可以在步骤(II)中添加。

[0149] 双金属氰化物(DMC)催化剂可以在步骤(II)中添加。

[0150] 单官能起始剂化合物可以在步骤(II)中添加。

[0151] 环氧化物和单官能起始剂化合物均可在步骤(II)中添加。

[0152] 环氧化物、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和/或单官能起始剂化合物可以独立地、连续地添加到步骤(II)中。

[0153] 环氧化物、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和/或单官能起始剂化合物可以独立地、不连续地添加到步骤(II)中。

[0154] 可以连续地提供二氧化碳。

[0155] 该方法可以在约1巴至约60巴二氧化碳的压力下进行,可选地约1巴至约40巴,可选地约1巴至约20巴,可选地约1巴至约15巴,可选地约1巴至约10巴,可选地约1巴至约5巴。

[0156] 在该方法的过程中反应温度可以升高。

[0157] 用于形成表面活性剂分子的方法中使用的单官能起始剂化合物可包含选自以下的基团:羟基(-OH)、硫醇(-SH)、具有至少一个N-H键的胺(-NHR')、具有至少一个P-OH键的基团(例如-PR'(O)OH、PR'(O)(OH)₂或-P(O)(OR')(OH))或羧酸基团(-C(O)OH)。

[0158] 因此,在形成表面活性剂分子的方法中使用的单官能起始剂化合物可以具有式(II):

[0159] $Z-R^Z$ (II)

[0160] Z可以是连接有 $-R^Z$ 基团的任何基团。因此,Z可以选自任选取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基、杂炔基、环烷基、环烯基、杂环烷基、杂环烯基、芳基、杂芳基,或者Z可以是任何这些基团的组合,例如Z可以是烷基芳基、杂烷基芳基、杂烷基杂芳基或烷基杂芳基。可选地,Z是烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。

[0161] R^Z 可以是-OH、-NHR'、-SH、-C(O)OH、-P(O)(OR')(OH)、-PR'(O)(OH)₂或-PR'(O)OH, 可选地 R^Z 选自-OH、-NHR'或-C(O)OH, 可选地 R^Z 选自-OH或-C(O)OH。

[0162] R' 可以是H或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基, 可选地 R' 是H或任选取代的烷基。

[0163] 该方法可以包括多种单官能起始剂化合物。多种单官能起始剂化合物可以作为单官能起始剂化合物的混合物添加或在不同阶段添加。优选存在一种或两种不同的单官能起始剂化合物。当该方法包括多于一个步骤时, 混合物(β)中可以存在两种单官能起始剂化合物, 其中步骤(I)中的单官能起始剂化合物是第一单官能起始剂化合物, 并且其中步骤(II)包括:

[0164] (A) 将第一单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和/或溶剂中的一种或多种添加至混合物(α)中; 和

[0165] (B) 添加第二单官能起始剂化合物和可选的环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和/或溶剂以形成包含第一单官能起始剂化合物、第二单官能起始剂化合物、环氧化物、二氧化碳、式(I)的催化剂、双金属氰化物(DMC)催化剂和可选的溶剂的混合物(β)。

[0166] 步骤(B)可以在步骤(A)之后至少约1分钟进行, 可选地至少约5分钟, 可选地至少约15分钟, 可选地至少约30分钟, 可选地至少约1小时, 可选地至少约2小时, 可选地至少约5小时。

[0167] 该单官能起始剂化合物或各单官能起始剂化合物优选包含羟基。

[0168] 示例性单官能起始剂化合物包括: 醇、酚、胺、硫醇和羧酸; 例如, 醇如甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇、1-丁醇和2-丁醇, 直链或支链 C_3 - C_{20} 一元醇如叔丁醇、3-丁烯-1-醇、3-丁炔-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、炔丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇、苯酚、2-羟基联苯、3-羟基联苯、4-羟基联苯、2-羟基吡啶、3-羟基吡啶和4-羟基吡啶, 乙烯、丙烯、聚乙烯的单醚或酯; 聚丙二醇, 例如乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚, 酚, 例如直链或支链 C_3 - C_{20} 烷基取代的酚, 例如壬基酚或辛基酚, 单官能羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸和丁酸、脂肪酸如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸和丙烯酸, 和单官能硫醇例如乙硫醇、丙烷-1-硫醇、丙烷-2-硫醇、丁烷-1-硫醇、3-甲基丁烷-1-硫醇、2-丁烯-1-硫醇和苯硫酚, 或胺如丁胺、叔丁胺、戊胺、己胺、苯胺、氮丙啶、吡咯烷、哌啶和吗啉。

[0169] 优选地, 单官能起始剂为直链或支链 C_8 - C_{20} 醇, 例如1-辛醇、1-癸醇、1-十二醇、1-十四醇、鲸蜡醇或硬脂醇, 更优选为直链或支链 C_{10} - C_{20} 醇, 例如1-癸醇、1-十二醇、1-十四醇、鲸蜡醇或硬脂醇。

[0170] 单官能起始剂可以是相关化合物例如 C_{12-14} 醇、 C_{16-18} 醇或 C_{18-20} 醇的混合物。

[0171] 单官能起始剂化合物与式(I)的催化剂的比例可以为约1000:1至约1:1, 例如约750:1至约5:1, 例如约500:1至约10:1, 例如约250:1至约20:1, 或约125:1至约30:1, 或约50:1至约20:1。这些比例是摩尔比。这些比例是该方法中使用的单官能起始剂的总量与式(I)的催化剂的总量的比例。在添加材料的过程中可以保持这些比例。

[0172] 单官能起始剂可以被预干燥(例如用分子筛)以除去水分。应当理解, 任何上述反

应条件都可以组合。例如,该反应可以在60巴或更低、例如约30巴或更低、可选地20巴或更低(例如10巴或更低)和在约5°C至约200°C、例如约10°C至约150°C、例如约15°C至约100°C、例如约20°C至约90°C范围内的温度下进行。本发明的方法可以在约45°C至约90°C下进行。

[0173] 本发明的方法能够制备表面活性剂分子,其可用于例如清洁产品如洗涤剂中。因此,本发明的另一方面提供了通过本发明第一方面的方法形成的表面活性剂分子在清洁产品中的用途以及包含通过本发明第一方面的方法形成的表面活性剂分子的组合物,其中所述组合物是用于清洁产品的表面活性剂制剂。

[0174] 具体地,本发明的连续和不连续方法可以提供具有低多分散指数(PDI)的表面活性剂分子。

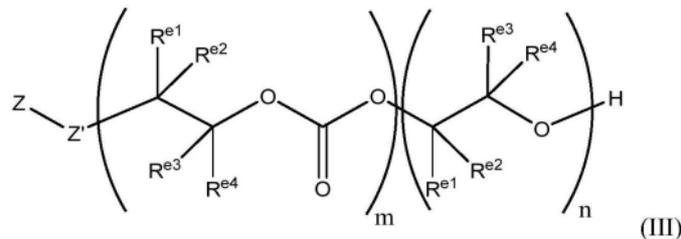
[0175] 本发明的方法能够产生其中醚键和碳酸酯键的量可以控制的表面活性剂分子。因此,本发明可以提供具有n个醚键和m个碳酸酯键的表面活性剂分子,其中n和m是整数,并且其中 $m/(n+m)$ 大于0至小于1。因此,应当理解 $n \geq 1$ 并且 $m \geq 1$ 。

[0176] 例如,本发明的方法能够制备具有宽范围的 $m/(n+m)$ 值的表面活性剂分子。应当理解, $m/(n+m)$ 可以是约0.05、约0.10、约0.15、约0.20、约0.25、约0.25、约0.30、约0.35、约0.40、约0.45、约0.50、约0.55、约0.60、约0.65、约0.70、约0.75、约0.80、约0.85、约0.90、约0.95、或在由这些具体值限定的任何范围内。例如, $m/(n+m)$ 可为约0.05至约0.95、约0.10至约0.90、约0.15至约0.85、约0.20至约0.80、或约0.25至约0.75等。

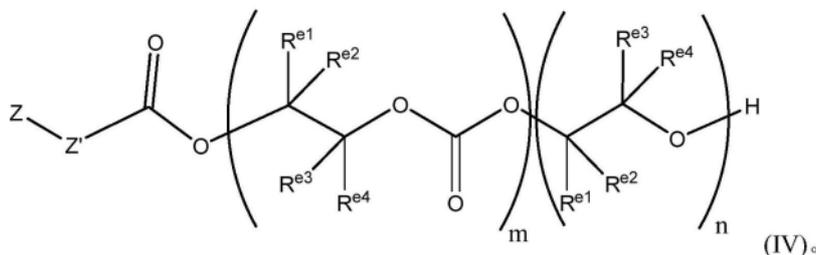
[0177] 如上所述,本发明的方法能够制备 $m/(n+m)$ 为约0.1至约0.5、例如约0.1至约0.3的表面活性剂分子。

[0178] 因此,本发明的方法使得制备具有中等比例的碳酸酯键的表面活性剂分子成为可能,例如 $m/(n+m)$ 可以大于约0.1,例如大于约0.1至小于约0.5,例如约0.15至约0.4,例如约0.2至约0.4。

[0179] 例如,通过本发明的方法产生的表面活性剂分子可以具有下式(III或IV):



[0180]



[0181] 应当理解,Z和Z'将取决于单官能起始剂化合物的性质,并且 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 的身份将取决于用于制备表面活性剂分子的环氧化物的性质。 m 和 n 限定了表面活性剂分子中碳酸酯键和醚键的量。

[0182] 技术人员将理解,在式(III和IV)的聚合物中,主链中的相邻环氧化物单体单元可以是头对尾连接、头对头连接或尾对尾连接。

[0183] 还应当理解,式(III和IV)并不旨在将碳酸酯键和醚键描述为存在于两个单独的部分中,而是用于说明碳酸酯键与醚键的比例(m比n)。碳酸酯重复单元和醚重复单元可以沿着聚合物主链随机分布。

[0184] 因此,通过本发明的方法制备的表面活性剂分子(例如式(III或IV)的聚合物)可以称为无规共聚物、统计共聚物或周期共聚物。

[0185] 不希望受理论束缚,典型地,衍生自单官能起始剂(Z)的表面活性剂分子的部分形成表面活性剂分子的疏水部分,并且聚醚碳酸酯聚合物链形成表面活性剂的亲水部分。

[0186] 本领域技术人员将理解,掺入聚合物中的二氧化碳的重量%不能明确地用于确定聚合物主链中碳酸酯键的量。例如,掺入相同重量%二氧化碳的两种聚合物可能具有非常不同的碳酸酯键与醚键的比例。这是因为二氧化碳的“重量%掺入”没有考虑单官能起始剂化合物的长度和性质。例如,如果使用摩尔质量为100g/mol的单官能起始剂制备一种聚合物(M_n 2000g/mol),而使用摩尔质量为500g/mol的单官能起始剂制备另一种聚合物(M_n 也为2000g/mol),并且所得聚合物具有相同的m/n比,则由于单官能起始剂的质量在总聚合物分子量(M_n)中所占的比例不同,聚合物中二氧化碳的重量%将不同。例如,如果m/(m+n)为0.5,则所述两种多元醇的二氧化碳含量将分别为26.1重量%和20.6重量%。

[0187] 如上所述,本发明的方法能够制备具有宽范围的碳酸酯键比醚键(例如m/(n+m)可以从大于零到小于1)的表面活性剂分子,当使用环氧乙烷时,相当于掺入至多约50重量%的二氧化碳。这是令人惊讶的,因为之前报道的DMC催化剂通常只能由单官能起始剂、环氧乙烷和CO₂制备表面活性剂分子,其中碳酸酯键与醚键的比例至多~0.2,并且这些量通常只能在高二氧化碳压力例如50巴下达到。

[0188] 在其他条件相同的情况下,聚醚比由环氧化物和二氧化碳产生的聚碳酸酯具有更高的降解温度。因此,具有统计或随机分布的醚键和碳酸酯键的表面活性剂将具有比聚碳酸酯表面活性剂或具有碳酸酯键嵌段的表面活性剂更高的降解温度。热降解温度可以使用热重分析(TGA)来测量。

[0189] 如上所述,本发明的方法制备无规共聚物、统计共聚物或周期共聚物。因此,碳酸酯键不在单个嵌段中,从而提供与聚碳酸酯表面活性剂相比具有改进的性能(例如改进的热降解性)的聚合物。通过本发明的方法制备的聚合物可以是无规共聚物或统计共聚物。

[0190] 通过本发明的方法制备的表面活性剂分子可以具有式(III)或(IV),其中n和m是1或更大的整数,所有m和n基团的总和为4至200,并且其中m/(m+n)的范围为大于0且小于1.00。如上所述,m/(n+m)可为约0.05、约0.10、约0.15、约0.20、约0.25、约0.25、约0.30、约0.35、约0.40、约0.45、约0.50、约0.55、约0.60、约0.65、约0.70、约0.75、约0.80、约0.85、约0.90、约0.95、或在由这些具体值限定的任何范围内。例如,m/(n+m)可以为约0.1至约0.5、约0.15至约0.4、约0.2至约0.4、约0.05至约0.5、或约0.05至约0.05至约0.3等。

[0191] 本领域技术人员还应当理解,表面活性剂必须含有至少一个碳酸酯键和至少一个醚键。

[0192] R^{e1}可各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基。R^{e1}可选自H或任选取代的烷基。

[0193] R^{e2}可各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基。R^{e2}可选自H或任选取代的烷基。

[0194] R^{e3} 可各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基。 R^{e3} 可选自H或任选取代的烷基。

[0195] R^{e4} 可各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基。 R^{e4} 可选自H或任选取代的烷基。

[0196] 还应当理解, R^{e1} (或 R^{e2}) 和 R^{e3} (或 R^{e4}) 可以一起形成含有碳原子和氢原子以及可选的一个或多个杂原子 (例如O、N或S) 的饱和、部分不饱和或不饱和的环。例如, R^{e1} 和 R^{e3} 可以一起形成5或6元环。

[0197] 如上所述, R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 的性质将取决于反应中使用的环氧化物。如果环氧化物是氧化环己烯 (CHO), 则 R^{e1} 和 R^{e3} 将一起形成六元烷基环 (例如环己基环)。如果环氧化物为环氧乙烷, 则 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 各自为H。如果环氧化物为环氧丙烷, 则 R^{e1} 、 R^{e2} 和 R^{e4} 为H, R^{e3} 为甲基 (或者 R^{e1} 为甲基, R^{e3} 为H, 这取决于环氧化物如何添加到聚合物主链中)。如果环氧化物是环氧丁烷, 则 R^{e1} 、 R^{e2} 和 R^{e4} 为H, R^{e3} 为乙基 (或者 R^{e1} 为乙基, R^{e3} 为H)。如果环氧化物是氧化苯乙烯, 则 R^{e1} 、 R^{e2} 和 R^{e4} 可以是氢, 并且 R^{e3} 可以是苯基 (或者 R^{e1} 是苯基并且 R^{e3} 是H)。

[0198] 还应当理解, 如果使用环氧化物的混合物, 则每次出现的 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和/或 R^{e4} 可以不相同, 例如如果使用环氧乙烷和环氧丙烷的混合物, 则 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 可以各自独立地是氢或甲基。

[0199] 因此, R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 可以独立地选自氢、烷基或芳基, 或者 R^{e1} (或 R^{e2}) 和 R^{e3} (或 R^{e4}) 可以一起形成环己基环, R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 可以独立地选自氢, 甲基、乙基或苯基, 或者 R^{e1} (或 R^{e2}) 和 R^{e3} (或 R^{e4}) 可以一起形成环己基环。

[0200] Z' 对应于 R^z , 除了用键取代了不稳定的氢原子。因此, Z' 取决于单官能起始剂化合物中 R^z 的定义。因此, 应当理解, Z' 可以是 $-O-$ 、 $-NR'-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-P(O)(OR')O-$ 、 $-PR'(O)(O-)_2$ 或 $-PR'(O)O-$ (其中 R' 可以是H或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基, 可选地 R' 是H或任选取代的烷基), 可选地 Z' 可以是 $-C(O)O-$ 、 $-NR'-$ 或 $-O-$, 每个 Z' 可以是 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 或其组合, 可选地每个 Z' 可以是 $-O-$ 。

[0201] Z 还取决于单官能起始剂化合物的性质。因此, Z 可以选自任选取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基、杂炔基、环烷基、环烯基、杂环烷基、杂环烯基、芳基、杂芳基, 或者 Z 可以是任何这些基团的组合, 例如 Z 可以是烷基芳基、杂烷基芳基、杂烷基杂芳基或烷基杂芳基。可选地, Z 是烷基、杂烷基、芳基或杂芳基, 例如: 烷基或杂烷基。应当理解, 上述基团中的每一个都可以任选地被取代, 例如, 被烷基取代。

[0202] 对于一些应用, 特别是当 Z 是 $-O-$ 以及 Z 是 C_1-C_{25} 烷基时, 可能需要为表面活性剂分子提供相对短的疏水部分。在这种情况下, 当 Z' 为 $-O-$ 时, Z 优选为 C_1-C_8 烷基。

[0203] 在其他应用中, 特别是当 Z 是 $-O-$ 以及 Z 是 C_1-C_{25} 烷基时, 可能需要为表面活性剂分子提供相对长的疏水部分。在这种情况下, 当 Z' 为 $-O-$ 时, Z 优选为 C_9-C_{25} 烷基。

[0204] 本领域技术人员将理解, 可以组合上述每个特征。例如, R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 可以独立地选自氢、烷基或芳基, 或者 R^{e1} (或 R^{e2}) 和 R^{e3} (或 R^{e4}) 可以一起形成环己基环, 每个 Z' 可以是 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 或其组合 (可选地, 每个 Z' 可以是 $-O-$), 并且 Z 可以是可选地被取代的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基, 例如, 烷基或杂烷基。

[0205] 通过本发明的方法产生的表面活性剂可选地是低分子量低聚物。应当理解, 用于制备表面活性剂分子的环氧化物的性质将对所得产物的分子量产生影响。因此, $n+m$ 的上限

在本文中用于定义本发明的“低分子量”聚合物。

[0206] 本发明的方法可以有利地制备具有窄分子量分布的表面活性剂分子。换句话说,表面活性剂分子可具有低多分散指数(PDI)。聚合物的PDI通过聚合物的重均分子量(M_w)除以数均分子量(M_n)来确定,由此表明聚合物产物中链长的分布。应当理解,随着聚合物的分子量降低,PDI变得更加重要,因为与长链聚合物相比,短链聚合物的聚合物链长的百分比变化将更大,即使两种聚合物具有相同的PDI。

[0207] 可选地,通过本发明的方法生产的聚合物具有约1至小于约2、可选地约1至小于约1.75、例如约1至小于约1.5、约1至小于约1.3、约1至小于约1.2、以及约1至小于约1.1的PDI。

[0208] 通过本发明的方法产生的聚合物的 M_n 和 M_w 以及基于此的PDI可以使用凝胶渗透色谱法(GPC)来测量。例如,可以使用配备两根串联Agilent PLgel μ -m混合E柱的Agilent 1260Infinity GPC机器来测量GPC。可以在室温(293K)下在THF中以1mL/min的流速对照窄聚苯乙烯标准品(例如Agilent Technologies提供的聚苯乙烯低EasiVials, M_n 范围为405g/mol至49,450g/mol)进行测量。可选地,可以对照聚(乙二醇)标准品(例如由Agilent Technologies提供的聚乙二醇easivials)来测量样品。

[0209] 可选地,通过本发明的方法产生的表面活性剂分子可具有约400至约10,000Da、可选地约500至约3,000Da或约500至约2,000Da范围内的分子量。

[0210] 本发明的方法可以在溶剂存在下进行,然而还应当理解的是,该方法可以在不存在溶剂的情况下进行。当存在溶剂时,溶剂可以是甲苯、己烷、乙酸叔丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、二恶烷、二氯苯、二氯甲烷、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、四氢呋喃(THF)等。溶剂可以是甲苯、己烷、丙酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯。

[0211] 溶剂可以起到溶解一种或多种材料的作用。然而,溶剂也可以充当载体,并用于将一种或多种材料悬浮在悬浮液中。在本发明的方法的步骤期间可能需要溶剂来帮助添加一种或多种材料。

[0212] 该方法中使用的环氧化物可以是包含环氧化物部分的任何合适的化合物。示例性的环氧化物包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和环氧环己烷。优选环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。更优选环氧化物是环氧乙烷。

[0213] 环氧化物可以在与二氧化碳反应之前纯化(例如通过蒸馏,例如通过氢化钙)。例如,可以在添加之前蒸馏环氧化物。

[0214] 本发明的方法可以以任何规模进行。该方法可以工业规模进行。如本领域技术人员将理解的,催化反应常常涉及热量的产生(即催化反应通常是放热的)。小规模反应过程中产生的热量不太可能成为问题,因为温度的任何升高都可以通过例如使用冰浴相对容易地控制。对于更大规模的反应,特别是工业规模的反应,反应过程中产生的热量可能会产生问题并且具有潜在的危险。因此,如本文所述的任一方式逐步添加材料可以允许控制催化反应的速率并且可以使过量热量的积聚最小化。可以例如通过调节添加过程中材料的流速来控制反应速率。因此,如果应用于大型工业规模催化反应,本发明的方法具有特别的优点。

[0215] 在本发明方法的过程中温度可以升高。例如,该方法可以在低温(例如在约50°C至80°C或更低的温度下)引发并且可以允许反应混合物在该方法的过程中温度升高。例如,在

本发明方法的过程中,反应混合物的温度从反应开始时的约50°C升高至反应结束时的约80°C。该温度升高可以是逐渐的,也可以是快速的。这种温度升高可以是应用外部加热源的结果,或者可以通过如上所述的放热反应来实现。

[0216] 在本发明方法的过程中,反应混合物的温度可以降低。例如,该方法可以在高温(例如在约90-150°C的温度下)开始,并且反应混合物可以在该方法的过程中冷却(例如在约50°C至80°C的温度下或更低)。这种温度降低可以是逐渐的,也可以是快速的。如上所述,这种温度降低可能是应用外部冷却源的结果。

[0217] 本发明还涉及可通过上述方法获得的表面活性剂分子,优选其中表面活性剂分子根据如上所述的式(III)或式(IV)。本发明还涉及可通过上述方法获得的表面活性剂分子在清洁产品中的用途以及包含所述表面活性剂分子的组合物,其中所述组合物是用于清洁产品的表面活性剂制剂。

[0218] 式(I)的催化剂是双金属酚盐,例如W02009/130470、W02013/034750、W02016/012786、W02016/012785、W02012037282和W02019048878A1中公开的那些(其内容通过引用并入本文)。

[0219] 式(I)中基团 R_1 和 R_2 的每次出现可以相同或不同,且 R_1 和 R_2 可以相同或不同。

[0220] 可选地,每次出现的 R_2 是相同的并且是氢。

[0221] R_3 可以是任选取代的亚烷基,可选地其中 R_3 是任选取代的 C_2 或 C_3 亚烷基。 R_3 的示例性选项包括乙烯基、2,2-氟丙烯基、2,2-二甲基丙烯基、丙烯基、丁烯基、亚苯基、环己基或联亚苯基。可选地, R_3 是取代的丙烯基,例如2,2-二(烷基)丙烯基,可选地是2,2-二甲基丙烯基。

[0222] 可选地, E_3 、 E_4 、 E_5 和 E_6 各自独立地选自 NR_4 、O和S。 R_4 的示例性选项包括H、Me、Et、Bn、iPr、tBu或Ph以及 $-CH_2-$ (吡啶)。

[0223] 可选地,每个 R_4 是氢或烷基。可选地, E_1 两次出现都是C并且 E_2 两次出现都是O。或者,当 E_2 是O时, E_1 可以是C。每个X可以相同或不同,并且可选地每个X是相同的。还应当理解,X可以在两个金属中心之间形成桥。

[0224] 可选地,每个X是相同的并且选自基团OC(O) R_x 。可选地,每个X是相同的并且选自OAc、 O_2CCF_3 或 $O_2C(CH_2)_3Cy$ 。可选地,每个X是相同的并且是OAc。可选地, M_1 和 M_2 中的至少一个选自Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)和Fe(III)-X,可选地, M_1 和 M_2 中的至少一个选自Mg(II)、Zn(II)和Ni(II),例如, M_1 和 M_2 中的至少一个是Ni(II)。

[0225] DMC催化剂是包含至少两个金属中心和氰化物配体的复杂化合物。DMC催化剂可以另外包含(例如以非化学计量的量)以下至少一种:一种或多种络合剂、水、金属盐和/或酸。

[0226] 至少两个金属中心中的前两个可以由 M' 和 M'' 表示。

[0227] M' 可选自Zn(II)、Ru(II)、Ru(III)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(VI)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)和Cr(III), M' 可选地选自Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II),可选地 M' 是Zn(II)。

[0228] M'' 选自Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)和V(V),可选地 M'' 选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II),可选地 M'' 选自Co(II)和Co(III)。

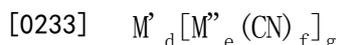
[0229] 应当理解, M' 和 M'' 的上述可选定义可以组合。例如,可选地, M' 可以选自Zn(II)、Fe

(II)、Co(II)和Ni(II),并且M'可以可选地选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II)。例如,M'可以可选地是Zn(II)并且M''可以可选地选自Co(II)和Co(III)。

[0230] 如果存在另外的金属中心,则另外的金属中心可以进一步选自M'或M''的定义。

[0231] 可用于本发明方法的DMC催化剂的实例包括US3,427,256、US5,536,883、US6,291,388、US6,486,361、US6,608,231、US7,008,900、US5,482,908、US5,780,584、US5,783,513、US5,158,922、US5,693,584、US7,811,958、US6,835,687、US6,699,961、US6,716,788、US6,977,236、US7,968,754、US7,034,103、US4,826,953、US4,500704、US7,977,501、US9,315,622、EP-A-1568414、EP-A-1529566和W02015/022290中描述的那些,其全部内容、尤其是涉及用于本文所定义的反应的DMC催化剂的内容,通过引用并入本文。

[0232] 应当理解,DMC催化剂可以包含:



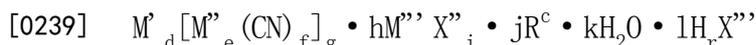
[0234] 其中M'和M''如上所定义,d、e、f和g是整数,并且选择为使DMC催化剂具有电中性。可选地,d为3。可选地,e为1。可选地,f是6。可选地,g是2。可选地,M'选自Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II),可选地M'是Zn(II)。可选地,M''选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II),可选地,M''是Co(II)或Co(III)。

[0235] 应当理解,这些可选特征中的任一个可以组合,例如,d是3、e是1、f是6并且g是2、M'是Zn(II)并且M''是Co(III)。

[0236] 合适的上式的DMC催化剂可包括六氰合钴(III)酸锌、六氰合铁(III)酸锌、六氰合铁(II)酸镍和六氰合钴(III)酸钴。

[0237] DMC催化剂领域已经有了很多发展,并且技术人员将理解,除了上式之外,DMC催化剂还可以包含其他添加剂以增强催化剂的活性。因此,虽然上式可以形成DMC催化剂的“核”,但DMC催化剂可以另外包含化学计量或非化学计量的量的一种或多种附加组分,例如至少一种络合剂、酸、金属盐和/或水。

[0238] 例如,DMC催化剂可以具有下式:



[0240] 其中M'、M''、X''、d、e、f和g如上所定义。M'''可以是M'和/或M''。X''是阴离子,选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根,可选地X''是卤根。i为1或更大的整数,并且阴离子X''上的电荷乘以i满足M'''的化合价。r是与平衡离子X''上的电荷相对应的整数。例如,当X''为Cl⁻时,r将为1。l为0,或为0.1至5之间的数字。可选地,l为0.15至1.5。

[0241] R^c是络合剂或一种或多种络合剂的组合。例如,R^c可以是(聚)醚、聚醚碳酸酯、聚碳酸酯、聚(四亚甲基醚二醇)、酮、酯、酰胺、醇(例如C₁₋₈醇)、脲等,例如丙二醇、聚丙二醇、(甲氧基)乙氧基乙二醇、二甲氧基乙烷、叔丁醇、乙二醇单甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、3-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、3-甲基-1-戊烯-3-醇或其组合,例如,R^c可以是叔丁醇、二甲氧基乙烷或聚丙二醇。

[0242] 如上所述,本发明所用的DMC催化剂中可以存在多于一种的络合剂。可选地,R_c的络合剂中的一种可以是聚合物络合剂。可选地,R_c可以是聚合物络合剂和非聚合物络合剂

的组合。可选地,可以存在络合剂叔丁醇和聚丙二醇的组合。

[0243] 应当理解,如果DMC催化剂中不存在水、络合剂、酸和/或金属盐,则h、j、k和/或l将分别为零。如果存在水、络合剂、酸和/或金属盐,则h、j、k和/或l是正数并且可以例如在为0至20。例如,h可以为0.1至4。j可以为0.1至6。k可以为0至20,例如为0.1至10,比如为0.1至5。l可以为0.1至5,比如为0.15至1.5。

[0244] 聚合物络合剂可选地选自聚醚、聚碳酸酯醚和聚碳酸酯。聚合物络合剂的存在量可为DMC催化剂重量的约5%至约80%,可选地为DMC催化剂重量的约10%至约70%,可选地为DMC催化剂重量的约20%至约50%。

[0245] DMC催化剂除了至少两个金属中心和氰化物配体之外,还可选地以非化学计算量包含以下中的至少一种:一种或多种络合剂、水、金属盐和/或酸。

[0246] 示例性的DMC催化剂具有式 $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot hZnCl_2 \cdot kH_2O \cdot j[(CH_3)_3COH]$,其中h、k和j如上所定义。例如,h可以为0至4(例如,0.1至4),k可以为0至20(例如,0.1至10),并且j可以为0至6(例如,0.1至6)。如上所述,DMC催化剂结构复杂,因此,包括附加组分的上式并不旨在进行限制。相反,本领域技术人员将理解,该定义并未穷尽能够在本发明中使用的DMC催化剂。

[0247] DMC催化剂可以被预活化。这种预活化可以通过将一种或两种催化剂与环氧烷(和可选的其他组分)混合来实现。DMC催化剂的预活化是有用的,因为它能够安全控制反应(防止未反应单体含量不受控制地增加)并消除不可预测的活化期。

[0248] 实施例

[0249] 方法

[0250] 核磁共振波谱

[0251] 1H NMR谱是在Bruker AV-400仪器上使用溶剂 $CDCl_3$ 记录的。

[0252] 凝胶渗透色谱法

[0253] 使用配备Agilent PLgel Mixed-E柱的Agilent 1260Infinity机器,针对THF中的窄多分散性聚乙二醇或聚苯乙烯标准品进行GPC测量。

[0254] 质谱分析

[0255] 所有质谱测量均使用MALDI micro MX微质量仪进行。

[0256] 催化剂1

[0257] 将含有1-癸醇(5.2g,27.9mmol)和DMC催化剂(含有叔丁醇和聚醚共配体的六氰合钴酸锌催化剂)(9.6mg)的100mL帕尔压力反应器在约100°C下干燥30分钟。向其中加入催化剂1(符合结构(I)的含有两个Ni中心的大环酚盐催化剂)(96mg)和环氧乙烷E0(17.6g,400mmol)。

[0258] 用 CO_2 将容器加压至约3巴并加热至约60°C,此时压力用 CO_2 调节至恒定7巴。

[0259] 压力保持在7巴,但温度在8小时后逐步升高至70°C,24小时后总共升至75°C,32小时后总共升至80°C,40小时后升至85°C,50小时后升至95°C。总共66小时后,将反应冷却至室温以下,排气并通过NMR和GPC分析,得到表面活性剂分子 $C_{12}-(CO_2)_{2.3}(EO)_{12.6}$,其含有约12.1重量%的 CO_2 并且质量为820g/mol(多分散性为1.44)。