



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310120602.2

[43] 公开日 2004年6月23日

[11] 公开号 CN 1506379A

[22] 申请日 2003.12.15

[21] 申请号 200310120602.2

[30] 优先权

[32] 2002.12.13 [33] EP [31] 02027694.5

[71] 申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 C·德特雷姆布罗伊尔 T·格罗斯  
R·-V·迈尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 邹雪梅 庞立志

权利要求书2页 说明书15页

[54] 发明名称 采用仲胺的单烯属不饱和单体的原位聚合

[57] 摘要

公开了任何明确定义的均聚物、无规和嵌段共聚物的制备方法。所述需要形成单体、受阻仲胺和氧化剂的混合物的方法的特征在于不存在任何另外的自由基引发剂。

1. 一种聚合的化合物的生产方法，该聚合的化合物选自低聚物、共低聚物、聚合物和共聚物，该方法包括：

(I) 形成基本由如下物质组成的混合物：

5 a) 至少一种通式 (M) 的单烯属不饱和单体，

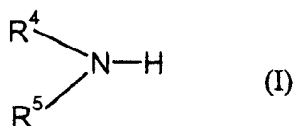


其中

10  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  独立地表示选自如下组的成员：氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基、卤素、氰基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基酯、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  环烷基酯、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基酰胺、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  环烷基酰胺、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基酯和  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基酰胺，

b) 至少一种氧化剂 (A) 和

c) 至少一种通式 (I) 的仲胺



其中

15  $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  独立地表示选自如下组的成员： $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  烯基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  炔基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  杂环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$  链烷醇，或

$\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  与连接它们的氮原子一起形成包含氧、硫或氮原子的  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{13}$  杂环烷基残基；或

20  $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  一起形成多环体系的残基或包含氧、硫或氮原子的多环杂环脂族环体系；

其中直接与氮原子相邻的残基碳原子在每种情况下由 2 个或 3 个另外的有机取代基取代；

和

25 (II) 将混合物加热在  $0^\circ\text{C}$ - $220^\circ\text{C}$  的聚合温度下。

2. 权利要求 1 的方法，其中每个  $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  独立地表示选自如下第一组的第一成员： $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  烯基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  炔基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  杂环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基，该第一成员由选自如下第二组的第二成员取代： $\text{NO}_2$ 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、酯、酮、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷氧基、

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基硫代、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基氨基。

3. 权利要求 1 的方法，其中至少一个残基包含官能团，该官能团能够与涂料领域中已知的官能团进一步反应或交联。

4. 权利要求 1 的方法，其中混合物进一步包含选自如下的溶剂：

5 水、醇、酯、醚、酮、酰胺、亚砷、烃和卤代烃。

5. 权利要求 1 的方法，其中单体 (M) 是至少一种选自如下组的成员：苯乙烯、取代苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和马来酸酐。

6. 权利要求 1 的方法，其中氧化剂 (A) 是选自如下组的成员：过乙酸、过丙酸、过氧化氢、过氧化氢/含钛催化剂、过氧化二苯甲酰、过氧单硫酸钾 (2KHSO<sub>5</sub>•KHSO<sub>4</sub>•K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氧化银和氧化铅 (IV)。

7. 权利要求 1 的方法，其中聚合温度为 50℃-180℃。

8. 权利要求 1 的方法，其中聚合温度为 70℃-150℃。

9. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (I) 中的温度为 0℃-100℃。

10 15 10. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (I) 中的温度为 0℃-50℃。

## 采用仲胺的单烯属不饱和单体的原位聚合

技术领域

- 5 本发明涉及聚合方法并且更具体地涉及不要求另外自由基引发剂的方法。

背景技术

10 目前,在许多工业中,对于特定分子量、窄分子量分布和/或明确定义端基的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物的需求在持续增加。这些大分子的受控结构为它们提供了新颖的性能并且能够获得特制的性能组合。许多新技术要求受控的聚合物结构,例如在电子、计算机科学、通讯、基因工程、生物技术和材料科学领域中。

15 由于其不苛求的条件,即可使用水作为溶剂,可以采用更宽的温度范围以及可以聚合更宽的单体范围,许多聚合物在工业上采用自由基聚合生产。此外,自由基共聚为改进聚合物性能提供了许多机会。然而自由基种的中性造成不可逆的转移和终止反应,这些造成大分子结构的控制差,大分子结构包括聚合度、多分子性、端官能度和链构造。

20 另一方面,受控自由基聚合(CRP)是精细控制链的分子特性( $M_n$ ,  $M_w/M_n$ )和它们大分子构造的强有力工具。例如,可以通过顺序加入共聚单体而合成明确定义的嵌段共聚物,和可以由引发剂( $\alpha$ -链端)或失活剂( $\omega$ -链端)的正确选择,得到具有端官能团的聚合物。

25 在目前研究的所有CRP体系中,硝酰媒介的聚合(NMP)是最有效的一种。此方法基于由硝酰可逆捕捉的增长基团以形成休眠链。此方法公开于例如US-A-4,581,429中。然而,此NMP方法受阻于缓慢的聚合动力学,有限范围的合适单体并需要高成本的硝酰。

30 最近,已经解决了一些此类NMP问题。Hawker等人(J. Am. Chem. Soc, 1999, 121, 3904)已经报导了并例如在WO-A-96/24620中报导了聚合速率的加速和要聚合单体范围的加宽。Miura等人(Macromolecules 2001, 34, 447)报导了通过使用具有螺结构的硝酰,降低了聚合温度。

尽管这些改进的NMP方法代表了获得新型聚合物结构的有吸引力

方法，但它们仍然要求使用不容易获得和复杂的硝酰和/或烷氧基胺，其大幅度增加技术工艺的总成本。所以，仍然需要能够用于聚合宽范围单体的更简单 NMP 方法。

5 WO-A-99/03894 和 US-A-6,262,206 公开了使用硝酰和亚硝基化合物以控制乙烯基单体的自由基聚合。当将这些化合物加入到乙烯基的自由基聚合中时，由引发自由基或增长链与硝酰或亚硝基化合物的反应，原位产生硝酰。因此由 NMP 机理控制聚合。

硝酰和亚硝基化合物用于促进由原位 NMP 工艺控制的乙烯基单体自由基聚合的用途，也由例如如下文献作了报导：D. F. Grishin 等人，10 *Polymer Science, Ser. A*, 1999, 41 (4), 401、D. F. Grishin 等人，*Polymer Science, Ser. B*, 2000, 42 (7-8), 189、D. F. Grishin 等人，*Russian Journal of Applied Chemistry* 2001, 74 (3), 494、D. F. Grishin 等人，*Mendeleev Commun.* 1999, 250、D. F. Grishin 等人，*Russian Journal of Applied Chemistry* 2001, 74 (9), 1594。

15 最近，J. M. Catala 等人，*Macromolecules* 2001, 34, 8654 报导了由亚硝基-叔辛烷调节的苯乙烯的受控自由基聚合。

这些原位方法使用亚硝基化合物或硝酰，从而避免了硝酰的缓慢合成。然而，这些方法要求使用预形成的试剂，该试剂可能是毒性的（特别是在使用亚硝基化合物的情况下），并且大多数试剂仍然不容易获得并必须由特殊方法合成。

20

US-A-6,320,007 和 JP-A-08208714 描述了使用原位 NMP 方法制造具有窄分子量分布的热塑性聚合物，其中在反应器中从前体物质形成稳定的硝酰。聚合工艺在两个步骤中进行：首先从前体物质（仲胺）形成硝酰，然后将硝酰加入到乙烯基单体的聚合中，以形成特征为窄25 分子量分布的热塑性聚合物。在两个实施例，当与作为氧化剂的邻氯过苯甲酸或过氧化氢和钨酸钠的混合物结合时，2,2,6,6-四甲基哌啶（TMP）用作硝酰的前体。这些工艺的缺点是在聚合之前长反应时间以形成硝酰和使用自由基引发剂（例如过氧化苯甲酰）以引发聚合，该缺点使得必须在聚合之前进行在单体、引发剂和硝酰之间的初步反应。

30 这关系到工艺成本的增加。

本发明的目的是提供具有受控分子量和受控分子结构的均聚物和共聚物的新合成途径。这样的方法应当是控制乙烯基单体自由基聚合

的简单和便宜方法，该方法克服了现有技术中所遇到的缺点。

### 发明内容

公开了任何明确定义的均聚物、无规和嵌段共聚物的制备方法。所述需要形成单体、受阻仲胺和氧化剂的混合物的方法的特征在于不存在任何另外的自由基引发剂。

### 具体实施方式

令人惊奇地，已经发现如果在仲胺和氧化剂存在下进行乙烯基单体的聚合，可以在相对低温度下以短反应时间，提供受控分子量、窄多分散性、高单体转化率和受控结构的明确定义(共)聚合物的制备方法。在聚合之前加入自由基引发剂是不必要的。此外，在单体加入之前不要求仲胺和氧化剂之间的初步反应，和可以在聚合温度下相当快速地加热聚合介质而没有产物的任何初步反应。

本发明的目的是一种低聚物、共低聚物、聚合物或嵌段或无规共聚物的生产方法，该方法包括：

(I) 形成包括如下物质的混合物：

a) 至少一种通式 (M) 的单烯属不饱和单体，

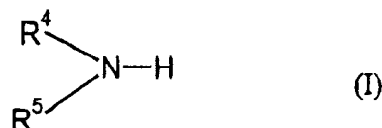


其中

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基、卤素、氰基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基酯、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  环烷基酯、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基酰胺、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  环烷基酰胺、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基酯和  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基酰胺，

b) 至少一种氧化剂 (A) 和

c) 至少一种通式 (I) 的仲胺



其中

$\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  烯基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  炔基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  环烷基或  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  杂环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基，它们是未取代的或由  $\text{NO}_2$ 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、酯、酮、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷氧基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基硫代、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基氨基取代；和  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$  链烷醇；或

$R^4$  和  $R^5$  与连接它们的氮原子一起非必要地形成包含氧、硫或氮原子的  $C_2-C_{13}$  杂环烷基残基；或

$R^4$  和  $R^5$  一起形成多环体系的残基或包含氧、硫或氮原子的多环杂环脂族环体系；

5 其中直接与氮原子相邻的  $R^4$  和  $R^5$  基团的碳原子在每种情况下由 2 个或 3 个另外的有机取代基取代；

其中非必要地至少一个残基  $R^4$  和  $R^5$  包含官能团 Y，官能团 Y 能够与涂料领域中已知的官能团进一步反应或交联，例如羟基、羧酸酯或氨基。优选 Y 是羟基。

10 (II) 将混合物加热至约  $0^\circ\text{C}-220^\circ\text{C}$ 。

适用于本发明的单烯属不饱和单体 (M) 包括丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯，如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、烯丙醇、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二氧磷基乙酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基咪唑、醋酸乙烯酯、共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯、苯乙烯、苯乙烯磺酸盐、乙烯基磺酸盐和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸盐和丙烯酰。合适的单体可以是水溶性的或水不溶性的。

适用于本发明的共聚单体的例子是  $C_3-C_6$  烯属不饱和单羧酸以及其碱金属盐和铵盐。 $C_3-C_6$  烯属不饱和单羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸和丙烯酰氧基丙酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的单烯属不饱和单羧酸单体。

也可用作共聚单体的  $C_8-C_{16}$  烯属不饱和酚类化合物的例子是 4-羟基苯乙烯、4-羟基， $\alpha$ -甲基苯乙烯、2,6-二叔丁基和 4-乙烯基苯酚。

适于用作本发明中共聚单体的另一类羧酸单体是  $C_4-C_6$  烯属不饱和二羧酸和其碱金属和铵盐，以及顺式-二羧酸的酸酐。例子包括马来酸、马来酸酐、衣康酸、中康酸、富马酸和柠康酸。马来酸酐和衣康酸是优选的单烯属不饱和二羧酸单体。

适用于本发明的酸单体可以为它们的酸形式或酸的碱金属盐或铵

盐形式。

优选的共聚单体选自  $C_1-C_{20}$  醇的(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、 $C_1-C_{20}$  醇的氰基丙烯酸酯、 $C_1-C_6$  醇的马来酸二酯、马来酸酐、乙烯基吡啶、乙烯基(烷基吡咯)、乙烯基噁唑、乙烯基噁唑啉、乙烯基噻唑、乙烯基咪唑、乙烯基嘧啶、乙烯基酮、共轭二烯烃、丙烯醛、苯乙烯和在  $\alpha$ -位置包含  $C_1-C_6$  烷基或卤素和在芳族环上包含至多 3 个另外取代基的苯乙烯衍生物。

特别优选的单体是苯乙烯、取代苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和马来酸酐。

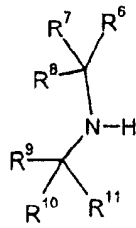
合适的氧化剂(A)是本领域已知用于将仲胺氧化成硝酰的所有氧化剂。优选的氧化剂是过酸如过乙酸、过丙酸、邻氯过苯甲酸、二甲基二环氧乙烯、过苯甲酸, 或过氧化物如过氧单硫酸钾 ( $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ , Oxone®, DuPont Specialty Chemistry, USA)、过氧化氢、过氧化氢/钨酸钠、过氧化氢/含钛催化剂, 例如二氧化钛和硅酸钛(EP-A- 0 488 403, 第 5 页)、过氧化二苯甲酰、磷钨酸和氧化气体如分子氧或臭氧。

非必要地与另一种氧化剂组合, 也可以使用金属氧化物如氧化银、氧化铅(IV)和钨酸钠。也可以使用各种氧化剂的混合物。

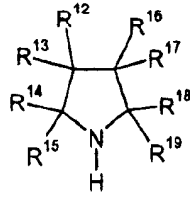
特别优选是过乙酸、过丙酸、过氧化氢、过氧化氢/含钛催化剂、过氧化二苯甲酰、过氧单硫酸钾 ( $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ )、氧化银和氧化铅(IV)。

通式(I)的合适位阻仲胺包括以下通式(II)-(VIII)的那些:

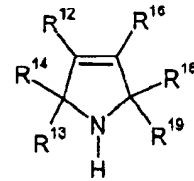




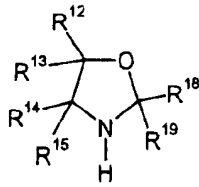
(II)



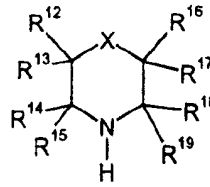
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中

$R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$  的每一个彼此独立地是选自如下组的成员：氢、卤素或氰基-、酰胺-、  
5 醚-、酯-、硫醚-、酮-、酰胺-、氨基甲酰基-、脒-或含二烷基磷酰基的基团；或

$R^6-R^{19}$  的每一个独立地是选自如下组的成员： $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_3-C_{12}$  环烷基或  $C_3-C_{12}$  杂环烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基，它们是未取代的或由  $NO_2$ 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、酯、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_1-C_4$  烷基硫代、 $C_1-C_4$  烷基氨基取代；或  
10

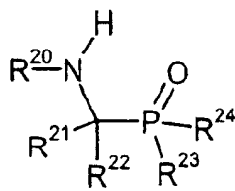
$R^6-R^{19}$  与连接它们的中间碳原子一起形成  $C_3-C_{12}$  环烷基残基、 $C_4-C_{12}$  链烷醇残基或包含氧、硫或氮原子的  $C_2-C_{13}$  杂环烷基残基；或

$R^6-R^{19}$  一起形成多环体系的残基或包含氧、硫或氮原子的多环杂环脂族环体系；

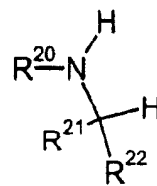
15 其中非必要地至少一个残基  $R^6-R^{19}$  包含官能团 Y，官能团 Y 能够与涂料领域中已知的官能团进一步反应或交联，例如羟基、羧酸酯或氨基。优选 Y 是羟基。

X 表示亚甲基、酮、酯基团或氧原子，或烃残基，它们可以由氰基、酯、羟基、硝基、醚或亚氨基取代。

20 其它有用的仲胺包括以下通式 (VII)-(VIII) 的那些：



(VII)



(VIII)

其中

$R^{20}$  是选自如下组的成员： $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_3-C_{12}$  环烷基或  $C_3-C_{12}$  杂环烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基，它们是未取代的或由  $NO_2$ 、  
5 卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_1-C_4$  烷基硫代和  $C_1-C_4$  烷基氨基取代；

$R^{20}$  非必要地包含官能团 Y，官能团 Y 能够与涂料领域中已知的官能团进一步反应或交联，例如羟基、羧酸酯或氨基。优选 Y 是羟基。

$R^{21}$  和  $R^{22}$  彼此独立地是选自如下组的成员：氢、卤素或氰基-、酰胺-、醚-、酯-、硫醚-、酮-、酰胺-、氨基甲酰基-、脒-或含烷基磷  
10 酰基的基团；优选

$R^{21}$  和  $R^{22}$  彼此独立地是选自如下组的成员： $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_3-C_{12}$  环烷基或  $C_3-C_{12}$  杂环烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基，它们是未取代的或由  $NO_2$ 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、 $C_1-C_4$  烷氧基、 $C_1-C_4$   
15 烷基硫代和  $C_1-C_4$  烷基氨基取代；

$R^{21}$  和  $R^{22}$  与连接它们的中间碳原子一起非必要地形成  $C_3-C_{12}$  环烷基残基、 $C_4-C_{12}$  链烷醇残基或包含氧、硫或氮原子的  $C_2-C_{13}$  杂环烷基残基；  
或

$R^{21}$  和  $R^{22}$  与连接它们的中间碳原子一起形成多环体系或包含氧、硫  
20 或氮原子的多环杂环脂族环体系；

其中  $R^{23}$  和  $R^{24}$  与连接它们的中间磷原子一起非必要地形成包含氧、硫或氮原子的  $C_2-C_{13}$  杂环烷基残基；

其中至少一个基团  $R^{20}-R^{24}$  包含官能团 Y，官能团 Y 能够与涂料领域中已知的官能团进一步反应或交联；

$R^{23}$ ， $R^{24}$  彼此独立地是选自如下组的成员： $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、  
25  $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_3-C_{12}$  环烷基或  $C_3-C_{12}$  杂环烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基，它们是未取

代的或由 NO<sub>2</sub>、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基硫代、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基氨基取代或 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 链烷醇；

R<sup>23</sup> 和 R<sup>24</sup> 与连接它们的中间磷原子一起非必要地形成包含氧、硫或氮原子的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基残基、C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 链烷醇残基或 C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> 杂环烷基残基；

5 其中至少一个残基 R<sup>23</sup>-R<sup>24</sup> 非必要地包含官能团 Y，官能团 Y 能够与涂料领域中已知的官能团进一步反应或交联，例如羟基、羧酸酯或氨基。优选 Y 是羟基。

通式 (I) 的优选仲胺是叔丁胺、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基乙酸酯、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、2, 6-二甲基-2, 6-二乙基哌啶、二乙基 1-(叔丁基氨基)-2, 2-二甲基丙基-膦酸酯、二丙基 1-(叔丁基氨基)-2, 2-二甲基丙基-膦酸酯、二丁基 1-(叔丁基氨基)-2, 2-二甲基丙基-膦酸酯、N-(叔丁基)-1-(二乙基-磷酰基)-2, 2-二甲基-1-丙胺、N-(叔丁基)-15 1-(二丙基磷酰基)-2, 2-二甲基-1-丙胺、N-(叔丁基)-2-甲基-1-苯基-1-丙胺、2, 2, 4, 6, 6-五甲基-1, 2, 5, 6-四氢嘧啶、N-[(3E)-2, 2-二苯基-1, 2-二氢-3H-吡啶-3-基亚基]-N-苯基胺、2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-哌啶酮、2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-哌啶醇、14-噁-7-氮杂二螺[5.1.5.2]十五烷、2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-噁唑烷、2, 2, 5, 5-四甲基-20 基-1-吡咯烷、3-羧基-2, 2, 5, 5-四甲基-1-吡咯烷、2, 5-二苯基-2, 5-二甲基吡咯烷、3-羧基-2, 5-二苯基-2, 5-二甲基吡咯烷、1, 1, 3, 3-四乙基异二氢吡啶、1, 1, 3, 3-四甲基异二氢吡啶、1, 1, 3, 3-四丙基异二氢吡啶。

通式 (I) 的特别优选仲胺是叔丁胺、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基乙酸酯、二乙基 1-(叔丁基氨基)-2, 2-二甲基丙基-膦酸酯、二丙基 1-(叔丁基氨基)-2, 2-二甲基丙基-膦酸酯、二丁基 1-(叔丁基氨基)-2, 2-二甲基丙基-膦酸酯、2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-哌啶酮、2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-4-哌啶醇、2, 2, 5, 5-四甲基-1-吡咯烷和 1, 1, 3, 3-四甲基异二氢吡啶。

多官能胺也可用作通式 (I) 的化合物。在本发明的上下文中，多官能胺是具有多于一个仲氨基的化合物。在反应过程中要求低粘度聚合

物的情况下，特别推荐这些性能。

合适多官能胺的一些例子是双(2,2,6,6-四甲基哌啶)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶)丁二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶)己二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶)邻苯二甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶)间苯二甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶)对苯二甲酸酯；或聚合物多官能胺如聚((6-((1,1,3,3-四甲基丁基)氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)-1,6-己烷二基-((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)) (CHIMASSORB<sup>®</sup>944, Ciba Specialty Chemicals, D-Lampertheim)。

10 进行本发明的一种方法在于在第一步骤中，将至少一种通式(I)的仲胺，至少一种氧化剂(A)和至少一种乙烯基单体(M)混合在一起。反应温度可以为约-20℃~约150℃，优选约0℃~约100℃和更优选约0℃~约50℃。反应时间可以为约1分钟~约72h，优选约5分钟~约24h，和更优选约15分钟~约12h。可以在空气中或在惰性气体气氛如氮气或氩气中，进行本发明方法的第一步骤。以约30wt%~约0.01wt%，优选约10wt%~约0.05wt%和更优选约5wt%~约0.06wt%数量引入仲胺和氧化剂，基于单体的重量计。

20 在该方法的第二步骤中，通过在约0℃~约220℃，优选约50℃~约180℃和最优选约70℃~约150℃的温度下加热第一步的混合物，进行聚合。一般在惰性气体气氛如氮气或氩气中进行本发明方法的第二步骤。反应时间可以为约10分钟~约72h，优选约30分钟~约32h，和更优选约1h~约24h。

25 进行本发明的另一种方法是在单步骤中加热如下物质的混合物：至少一种通式(I)的仲胺，至少一种氧化剂(A)和至少一种乙烯基单体(M)。温度为约0℃~约220℃，优选约50℃~约180℃和最优选约70℃~约150℃。一般在惰性气体气氛如氮气或氩气中进行聚合。反应时间为约10分钟~约72h，优选约30分钟~约32h，和更优选约1h~约24h。

30 在根据本发明的方法中，优选使用尽可能少的溶剂。如果要求有机溶剂，合适的溶剂或溶剂混合物典型地是纯烷烃，如己烷、庚烷或环烷烃，烃，如甲苯、乙苯或二甲苯，卤代烃，如氯苯，酯，如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或乙酸己酯，醚，如乙醚、二丁醚或乙二醇二甲醚，醇，如甲醇、乙醇、乙二醇，单甲基醚，酮，酰胺，亚砷

或其混合物。水也可以用于本发明的方法。

使用的聚合类型可以是本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、分散聚合或悬浮聚合，和它可以间歇、半间歇或连续进行。

非必要地，可以在聚合之前或在聚合期间向聚合介质中加入添加  
5 剂，以加速聚合。这样的添加剂是本领域公知的，例如是樟脑磺酸、  
对甲苯磺酸 2-氟-1-甲基吡啶鎓、酰化化合物如乙酸酐 (Tetrahedron  
1997, 53(45), 15225)、葡萄糖、右旋糖 (Macromolecules  
1998, 31, 7559)、抗坏血酸 (Macromolecules 1998, 341, 6531) 或如在  
US-A6, 288, 186 (第 4 栏, 8-24 行) 中报导的长寿命自由基引发剂。

10 根据本发明制备的聚合物显示低多分散性 ( $M_w/M_n$ )，该多分散性通常  
小于 2 和优选小于 1.5。

本发明的(共)聚合物的数均分子量可以为  $500-2 \cdot 10^6$ ，优选  $2000-5 \cdot 10^5$   
和更优选  $2000-2.5 \cdot 10^5$ 。

15 聚合物链的数均分子量随单体转化率线性增加，它使得能够获得  
特制的聚合物分子量。此外，可以通过改变相对于单体数量的仲胺和/  
或氧化剂数量，控制聚合物的分子量。可以形成高分子量聚合物。

本发明的进一步优点在于，在未聚合单体从(共)聚合物的脱除之  
后或在达到大约 100%的转化率之后，可以仅通过向在第一步骤中合成的  
20 聚合物中加入一部分新鲜乙烯基单体或单体混合物，而引发第二聚  
合步骤，该新鲜乙烯基单体或单体混合物可以是不同于用于第一聚合  
步骤的乙烯基单体或单体混合物。然后由在第一聚合步骤中合成的聚  
合物链引发在第二步骤中加入的乙烯基单体或单体混合物的聚合，和  
如果在第一聚合步骤中合成的聚合物链由具有一个单一生长链端的线  
性链组成，例如可以生产二嵌段共聚物。可以在各自聚合步骤期间独  
25 立地控制每个嵌段的分子量和多分散性。可以重复此方法几次和然后  
可提供对于每个嵌段受控的分子量和分子量分布的多嵌段共聚物。

获得的聚合物通常是无色的和可用于大多数情况而没有任何进一  
步的精制，用于如下物质的生产：涂料、弹性体、粘合剂、塑料和热  
塑性共混物中的增容剂。

30 如下实施例更详细地说明本发明。

#### 实施例

使用 Shodex RI74 差示折射计，由凝胶渗透色谱 (GPC) 测量分子

量。使用 1ml/min 的流量和在 THF 中制备样品。聚苯乙烯标准物用于校准。

### 实施例 1

5 在 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和过乙酸存在下苯乙烯/丙烯腈的聚合, 没有任何另外的自由基引发剂。

10 向装有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和漏斗的 250ml 四颈圆底烧瓶中, 加入 1.455g 过乙酸 (Aldrich, 35wt%,  $0.67 \cdot 10^{-2}$  mol)。然后, 通过漏斗快速加入 0.955g 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (Aldrich, 99%,  $6.75 \cdot 10^{-3}$  mol), 112.5g 苯乙烯 (1.08mol) 和 37.5g 丙烯腈 (0.707mol) 的混合物。将混合物搅拌和通过氩气鼓泡 10 分钟而脱气。由于 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO) 的形成, 反应介质快速变成粉红色。在室温下 30 分钟之后, 将混合物在回流下加热 33h。在 24 和 33h 之后将样品从反应烧瓶萃取和在真空中在 70℃ 下干燥 24h。由重量分析法确定单体转化率和由 GPC 测量聚合物的分子量。表 1 显示由 GPC 获得的结果。

表 1: GPC 的结果

时间 (h)	转化率 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
24	37.2	17940	25790	1.43
33	65.7	26660	37530	1.40

聚合物分子量随单体转化率的增加和窄多分散性与受控的工艺相一致。

20 对比例 A

在 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和过乙酸存在下, 在自由基引发剂 (过氧化苯甲酰, BPO) 存在下, 苯乙烯/丙烯腈的聚合。

25 向装有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和漏斗的 250ml 四颈圆底烧瓶中, 加入 1.455g 过乙酸 (Aldrich, 35wt%,  $0.67 \cdot 10^{-2}$  mol)。然后, 通过漏斗快速加入 0.955g 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (Aldrich, 99%,  $6.75 \cdot 10^{-3}$  mol), 1.376g BPO ( $5.68 \cdot 10^{-3}$  mol), 112.5g 苯乙烯 (1.08mol) 和 37.5g 丙烯腈 (0.707mol) 的混合物。将混合物搅拌和通过氩气鼓泡 10

分钟而脱气。由于 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)的形成,反应介质快速变成粉红色。在室温下 30 分钟后,将混合物回流 1 小时。在室温下冷却之后,将聚合物采用氯仿溶解,转移到铝袋中,在空气中干燥过夜和然后在真空中在 70℃下干燥 24h。由重量分析法确定单体转化率和由 GPC 测量聚合物的分子量。表 2 显示由 GPC 获得的结果。

表 2: GPC 的结果

时间 (h)	转化率 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
1	77.1	32450	62150	1.91

在 BPO 的存在下,聚合非常快速地进行(在 1h 之后 77%单体转化率和多分散性非常宽( $M_w/M_n=1.91$ ),如对于常规未受控聚合方法期望的那样。此外,聚合是放热的,对于大规模生产可能是危险的。

#### 实施例 2

根据本发明,在 2,2,6,6-四甲基哌啶和间氯过苯甲酸(mCPBA)存在下,在单釜工艺中聚合苯乙烯,没有任何另外的引发剂。

向装有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和漏斗的 250ml 四颈圆底烧瓶中,加入 4.684g mCPBA(Acros Organics,70-75wt%, $1.9 \cdot 10^{-2}$ mol)。然后,通过漏斗快速加入 1.342g 2,2,6,6-四甲基哌啶(Aldrich,99%, $9.5 \cdot 10^{-3}$ mol)和 93.6g 苯乙烯(0.899mol)的混合物。将混合物搅拌和通过氩气鼓泡 10 分钟而脱气。反应是轻微放热的(5-8℃)和由于 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)的形成,而快速变成橙-粉红色。在室温下 5h 之后,将混合物在 123℃下加热 44h。在 10, 20 和 44h 之后将样品从反应烧瓶萃取和在真空中在 70℃下干燥 24h。由重量分析法确定单体转化率和由 GPC 测量聚合物的分子量。表 4 显示由 GPC 获得的结果。

表 4: GPC 的结果

时间 (h)	转化率 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
10	10.3	1770	2240	1.26
20	46.0	7680	9870	1.28
44	85.0	11060	16010	1.44

聚合物分子量随单体转化率的增加和窄多分散性与受控工艺一致。

5 对比例 B

在 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和间氯过苯甲酸 (mCPBA) 存在下, 苯乙烯的聚合:

a) 在 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 间氯过苯甲酸 (mCPBA) 和过氧化苯甲酰 (BPO) 存在下, 苯乙烯的聚合

10 US-A6, 320, 007 的实施例 1 描述了在三步骤方法中, 在 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 间氯过苯甲酸 (mCPBA) 和过氧化苯甲酰 (BPO) 存在下, 苯乙烯的聚合:

-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶与 mCPBA 反应 5h, 用于形成相应的硝酰 (TEMPO);

15 -在 95℃ 下, 苯乙烯、BPO 和 TEMPO 的混合物 (如在第一步骤中制备) 反应 3.5h。在此时间期间, 不形成聚合物;

-通过增加聚合温度到 123℃ 而进行受控聚合。

如由分子量随单体转化率的线性演变和窄多分散性所示, 聚合受到控制。

20 a) 在 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶间氯过苯甲酸 (mCPBA) 和过氧化苯甲酰 (BPO) 存在下, 在单釜工艺中苯乙烯的聚合

向装有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和漏斗的 250ml 四颈圆底烧瓶中, 加入 4.684g mCPBA (Acros Organics, 70-75wt%,  $1.9 \cdot 10^{-2}$  mol)。然后, 通过漏斗快速加入 1.342g 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (Aldrich, 99%,  $9.5 \cdot 10^{-3}$  mol), 1.925g BPO ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol) 和 93.6g 苯乙烯 ( $0.899$  mol) 的混合物。将混合物搅拌和通过氩气鼓泡 10 分钟而脱



气。反应是轻微放热的(5-8℃)，由于 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)的形成，混合物快速变成橙-粉红色。在室温下 5h 之后，将混合物在 95℃ 下加热 3.5h。在此时间之后将样品从反应烧瓶萃取用于分析(GPC 和单体转化率)。然后在 123℃ 下加热聚合介质和聚合在 10h 之后终止。将聚合物在真空中在 70℃ 下干燥 24h。由重量分析法确定单体转化率和由 GPC 测量聚合物的分子量。表 3 显示由 GPC 获得的结果。

表 3 GPC 的结果

温度 (°C)	时间 (h)	转化率 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
95	3.5	60.2	11920	41800	3.50
123	10	97.7	13010	21400	1.64

当将 US-A6,320,007 的实施例 1 转变成单釜工艺(在工艺开始时加入所有的试剂)时，观察到分子量不随单体转化率而演变和宽多分散性。另外，当在 95℃ 下加热反应介质时，已经发生未受控聚合。

### 实施例 3

在 2,2,6,6-四甲基哌啶和过乙酸存在下苯乙烯与丙烯酸正丁酯的共聚

向装有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和漏斗的 500ml 四颈圆底烧瓶中，加入 0.7275g 过乙酸(Aldrich, 35wt%,  $3.35 \cdot 10^{-3}$  mol)。然后，通过漏斗快速加入 0.5239g 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(Aldrich, 99%,  $3.37 \cdot 10^{-3}$  mol)，75g 苯乙烯(0.72mol)和 75g 丙烯酸正丁酯(0.58mol)的混合物。将混合物在室温下在水浴中搅拌和通过氩气鼓泡 10 分钟而脱气。在室温下 30 分钟之后，将混合物在 110℃ 下加热 1h，和然后在 140℃ 下。在 4 和 6h 之后将样品从聚合介质中抽出用于分析。在除去残余单体之后，将聚合物在 70℃ 下在真空中干燥 24h。

在 2h 之后:  $M_n=29300$ ;  $M_w/M_n=1.80$ ; 收率=18%

在 6h 之后:  $M_n=42000$ ;  $M_w/M_n=1.97$ ; 收率=48%

聚合物分子量随单体转化率的增加是受控工艺的指示。

尽管已经在上述部分中用于说明的目的详细描述了本发明，应当理解，这样的详述仅用于该目的和其中可以由本领域技术人员进行各

---

种变化，而不背离本发明的精神和范围，本发明的精神和范围可以由权利要求限制。