

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814551.3

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330666A

[22] 申请日 1999.11.30 [21] 申请号 99814551.3

[30] 优先权

[32] 1998.12.16 [33] US [31] 60/112457

[86] 国际申请 PCT/US99/28243 1999.11.30

[87] 国际公布 WO00/35960 英 2000.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.15

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 A·A·格里德内夫 S·D·伊特尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邵红

权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 α -亚甲基- γ -丁内酯的低聚、聚合和共聚合及其产品

[57] 摘要

本发明涉及取代和非取代 α -亚甲基- γ -丁内酯的低聚、聚合和共聚合及其产品。使用钴(II)和钴(III)链转移催化剂以控制分子量,产生在形成产品中的芳族官能团。

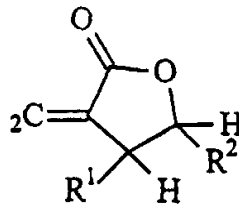
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种用于 α -亚甲基- γ -丁内酯低聚或聚合或共聚合以制备具有可控分子量和芳族官能团的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯)的方法, 其中该方法包括:

5 使 α -亚甲基- γ -丁内酯, 任选在共聚单体存在下, 和自由基引发剂及钴链转移催化剂接触,

该 α -亚甲基- γ -丁内酯具有如下结构:



II

10 其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自组(I)的H、 $-\text{CH}(\text{O})$ 、 $-\text{CN}$ 和卤素, 和组(II)的 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基; 其中当 R^1 或 R^2 选自组(II)时, R^1 和 R^2 可以任选形成环状结构;

15 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基;

其中烷基和取代烷基是 C_1 - C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团;

任选在溶剂存在下, 该方法在从约室温到约 240°C 的温度下进行。

2. 权利要求1的方法, 其中的 R^1 是甲基且 R^2 是氢。

20 3. 权利要求1的方法, 其中的 R^1 和 R^2 都是氢。

4. 权利要求1、2或3的方法, 其中的温度是约 50°C - 150°C 。

5. 权利要求1的方法, 其中的钴链转移催化剂选自钴(II)和钴(III)的螯合物或其混合物。

6. 权利要求1的方法, 其中该方法是间歇方法。

25 7. 权利要求1的方法, 其中该方法是半间歇方法。

8. 权利要求1的方法, 其中该方法是连续方法。

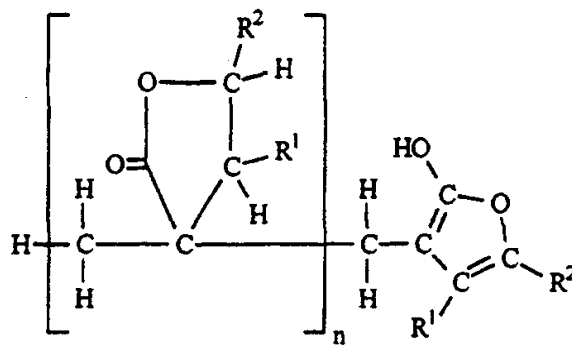
9. 权利要求1的方法, 其中的引发剂是偶氮化合物。

10. 权利要求9的方法，其中的引发剂选自偶氮枯烯；2,2'-偶氮双(2-甲基)-丁腈；2,2'-偶氮二(异丁腈)即AIBN；4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)；2-(叔-丁基偶氮)-2-氰基丙烷；1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)。

5 11. 权利要求1的方法，其中该方法在溶剂存在下进行，该溶剂选自酮例如丙酮、丁酮、戊酮和己酮；醇例如异丙醇；酰胺例如二甲基甲酰胺；芳族烃例如甲苯和二甲苯；醚例如四氢呋喃和二乙醚；乙二醇；二烷基醚例如CELLOSOLVES[®]溶剂，烷基酯或混合酯醚例如单烷基醚-单链烷酸酯；和两种或多种溶剂的混合物。

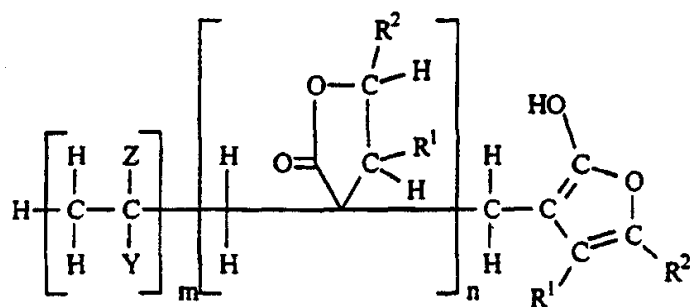
10 12. 权利要求1的方法制得的产品。

13. 一种基本上由



和

15



组成的组合物，

其中 $m=0-200$, $n=0-200$, $m+n>1$;

20 其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自组 (I) 的 H、 $-CH(O)$ 、 $-CN$ 和 卤素，和组 (II) 的 $-C(O)OR^5$ 、 $-C(O)NR^6R^7$ 、 $-CR^8(O)$ 、 $-C(O)OC(O)R^9$ 、 $-C(O)NR^{10}COR^{11}$ 、 $-OC(O)R^{12}$ 、 $-OR^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基；其中当 R^1 或 R^2 选

自组(II)时, R^1 和 R^2 可以任选形成环状结构; R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^D 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; 其中烷基和取代烷基是 C_1-C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团; 任选在溶剂存在下, 该方法在从约室温到约 240°C 的温度下进行。

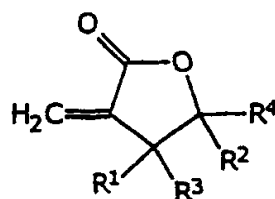
其中Y和Z各自独立地选自H、 $-\text{CH}(\text{O})$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基; 当Y或Z是 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基或取代芳基时, Y和Z可以结合成环状结构;

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; 和

其中烷基和取代烷基是 C_1-C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团。

14. 权利要求1的方法, 其中采用选自下列的共聚单体, 该共聚单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基甲基酮、4-氯代苯乙烯、4-氯代甲基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、3,4-二氯代苯乙烯, 4-溴代苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟甲基苯乙烯、4-溴甲基苯乙烯、4-苯乙烯磺酸, 4-苯乙烯磺酸的钠盐、4-苯乙烯磺酰氯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酰胺、N,N'-二甲基丙烯酰胺、双丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、丙烯酸、丙烯酸的钠盐、丙烯酸的锌盐、丙烯酰氯, [2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸2-乙氧基乙基酯、丙烯酸2-(N,N'-二甲氧基)乙酯、甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、乙酰醋酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵、氯乙烯、4-乙烯基苯甲酸、丙烯酸乙烯基酯、甲基丙烯酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、乙烯基吡啶、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、

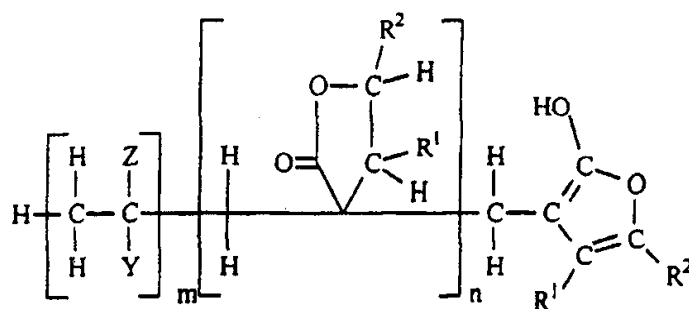
- 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯腈、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二异丙基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二异丙基甲硅烷基丙酯、丁酸异丙烯酯、醋酸异丙烯酯、苯甲酸异丙烯酯、异丙烯基氯、异丙烯基氟、异丙烯基溴、衣康酸、衣康酸酐、衣康酸二甲酯、衣康酸甲酯，N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-正丁基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、异丙烯基苯甲酸的所有异构体、二乙氧基- α -甲基苯乙烯的所有异构体、对-甲基- α -甲基苯乙烯的所有异构体、二异丙烯基苯的所有异构体、异丙烯基苯磺酸的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸甲酯、2-羟甲基丙烯酸乙酯、2-羟甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-羟甲基丙烯酸异冰片酯、2-氯代甲基丙烯酸甲酯、2-氯代甲基丙烯酸乙酯、2-氯代甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、2-氯代甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、2-氯代甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-氯代甲基丙烯酸异冰片酯、乙烯基吡咯烷酮和具有以下结构的取代 α -亚甲基- γ -丁内酯：



III

其中 R^1 和 R^2 如上述定义， R^3 和 R^3 也独立地选自和 R^1 和 R^2 相同的组。

15. 一种具有如下结构的低聚物



其中 $m=0-200$, $n=0-200$, $m+n>1$;

其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自组 (I) 的 H、 $-\text{CH}(\text{O})$ 、 $-\text{CN}$ 和卤素, 和组 (II) 的 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基; 其中当 R^1 或 R^2 选自组 (II) 时, R^1 和 R^2 可以任选形成环状结构; R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; 其中烷基和取代烷基是 C_1-C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团; 任选在溶剂存在下, 该方法在从约室温到约 240°C 的温度下进行。

其中 Y 和 Z 各自独立地选自 H、 $-\text{CH}(\text{O})$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基; 当 Y 或 Z 是 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基或取代芳基时, Y 和 Z 可以结合成环状结构;

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; 和

其中烷基和取代烷基是 C_1-C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团。

说明书

 α -亚甲基- γ -丁内酯的低聚、
聚合和共聚合及其产品

5

发明领域

本发明涉及使用钴链转移催化剂以控制分子量的取代和非取代 α -亚甲基- γ -丁内酯(MBLs)的低聚、聚合和共聚合。

发明背景

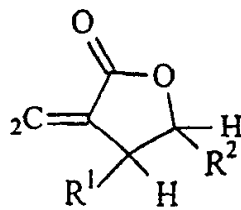
10 α -亚甲基- γ -丁内酯的自由基聚合及共聚合在M. K. Akkapeddi, Polymer, vol. 20, 1979, pp. 1215-1216, 和日本专利申请9012646中有描述。然而, 这些参考文献都没有使用催化剂且没有公开端基分析。

15 已知使用各种钴络合物(如钴胍(cobaloximes))作为链转移催化剂(CTC)以提供用于为聚合物产品提供末端双键的大单体。参见共同拥有的美国专利5, 310, 807、5, 362, 813、5, 412, 039、5, 502, 113、5, 587, 431和W0 9525765。然而, 没有显示如本发明中在催化期间芳基形成的例子。

20 利用钴链转移催化剂以控制低聚物和聚合物的分子量是已知的。美国专利5, 602, 220、5, 770, 665和5, 684, 101以及W09613527公开了这种控制方法, 但是没有教导 α -亚甲基- γ -丁内酯或在催化期间的芳基形成。共同拥有的美国专利5, 726, 263和申请号08/818, 860、09/193, 701和08/912, 593的专利申请也公开这种控制方法, 但也没有公开这个具体的单体或在催化期间的芳基形成。

发明概述

25 本发明涉及一种用于 α -亚甲基- γ -丁内酯低聚或聚合或共聚合以制备具有可控分子量和芳族官能团的聚(α -亚甲基- γ -丁内酯)的方法, 其中该方法包括使 α -亚甲基- γ -丁内酯, 任选在共聚单体存在的情况下, 与自由基引发剂及钴链转移催化剂接触, 该 α -亚甲基- γ -丁内酯具有如下结构:

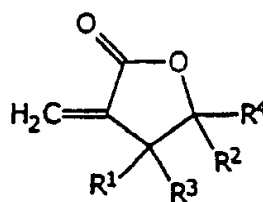


II

其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自组(I)的H、 $-CH(O)$ 、 $-CN$ 和卤素, 和组(II)的 $-C(O)OR^5$ 、 $-C(O)NR^6R^7$ 、 $-CR^8(O)$ 、 $-C(O)OC(O)R^9$ 、 $-C(O)NR^{10}COR^{11}$ 、
 5 $OC(O)R^{12}$ 、 $-OR^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基; 其中当 R^1 或 R^2 选自组(II)时, R^1 和 R^2 可以任选形成环状结构; R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^D 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; 其中烷基和取代烷基是 C_1-C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团; 任选在
 10 有溶剂存在的情况下, 该方法在从约室温到约 $240^\circ C$ 的温度下进行。

本发明进一步涉及 α -亚甲基- γ -丁内酯和选自下列的共聚单体的共低聚, 该共聚单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基甲基酮、4-氯代苯乙烯、4-氯代甲基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、3,4-二氯代苯乙烯、4-溴代苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟甲基苯乙烯、4-
 15 溴甲基苯乙烯、4-苯乙烯磺酸、4-苯乙烯磺酸的钠盐、4-苯乙烯磺酰氯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸2-羟乙基酯、丙烯酸3-羟丙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酰胺、N,N'-二甲基丙烯酰胺、双丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、丙烯酸、丙烯酸的钠盐、丙烯酸的锌盐、
 20 丙烯酰氯, [2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-(N,N'-二甲氧基)乙酯、甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、乙酰醋酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵、氯乙烯、4-乙烯基苯甲酸、丙烯酸乙
 25 烯基酯、甲基丙烯酸乙酯、氯甲酸乙烯酯、乙烯基吡啶、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯的所有异构

- 体、甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯腈、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙酯、
- 5 甲基丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二异丙基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二异丙基甲硅烷基丙酯、丁酸异丙烯酯、醋酸异丙烯酯、
- 10 苯甲酸异丙烯酯、异丙烯基氯、异丙烯基氟、异丙烯基溴、衣康酸、衣康酸酐、衣康酸二甲酯、衣康酸甲酯、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-正丁基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、异丙烯基苯甲酸的所有异构体、二乙氨基 α -甲基苯乙烯的所有异构体、对-甲基- α -甲基苯乙烯的所有异构体、二异丙烯基苯的所有异构体、
- 15 异丙烯基苯磺酸的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸甲酯、2-羟甲基丙烯酸乙酯、2-羟甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-羟甲基丙烯酸异冰片酯、2-氯代甲基丙烯酸甲酯、2-氯代甲基丙烯酸乙酯、2-氯代甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、2-氯代甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、2-
- 20 氯代甲基丙烯酸2-乙基己基酯、2-氯代甲基丙烯酸异冰片酯、乙烯基吡咯烷酮和具有以下结构的取代 α -亚甲基- γ -丁内酯：



III

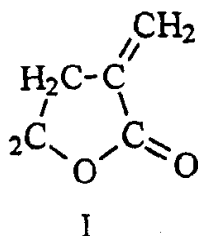
- 其中 R^1 和 R^2 如上述定义， R^3 和 R^4 也独立地选自如上述定义的组(I)和组
- 25 (II)。

本发明进一步涉及该描述方法制得的产品。

发明详述

在乙烯类单体的自由基聚合中利用催化链转移催化剂是公知的，并较好地反映在现有技术中。如美国专利5,587,431。将美国专利5,362,813、美国专利5,324,879、美国专利5,028,677和美国专利4,526,945在此引入作为参考。通过采用具有特定结构的钴络合物，该催化可有效地控制分子量(MW)。同样重要的是这些反应导致形成严格地在每个聚合物分子(超过95%)上具有一个末端双键的聚合物和低聚物，参见T. P. Davis, D. M. Haddleton, S. N. Richards. J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys. C34(1994)243。

一种新的单体 α -亚甲基- γ -丁内酯，其未取代的形式如下式I所示，

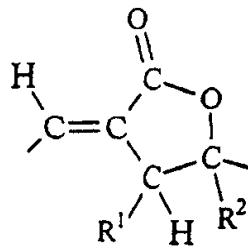


出乎意料地发现这些单体和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及它的结构类似物表现不同。如果是甲基丙烯酸酯，钴催化链转移提供具有双键的聚合物。出乎意料的是 α -亚甲基- γ -丁内酯在同样条件的聚合得出具有芳族官能团的低聚物，由在质子NMR光谱的7.1-7.4ppm的响应指示，但是没有孤立的双键。NMR数据暗示钴催化剂除了从增长自由基中规则地抽出氢之外，还引起低聚物和聚合物的异构化。因此得到的低聚物具有芳族官能团但是没有孤立的双键。

因此，钴链转移催化剂不仅仅提供如此处实施例展示的在 α -亚甲基- γ -丁内酯聚合中的分子量控制，也提供不寻常的官能化，也即该聚合物产品的芳族官能化。

到目前为止，由于它的高成本， α -亚甲基- γ -丁内酯的广泛应用受到限制。近年来，由于开发了具有工业化吸引力的 α -亚甲基- γ -丁内酯的合成路线，对利用 α -亚甲基- γ -丁内酯制备的聚合物的兴趣增加。如本文所述， α -亚甲基- γ -丁内酯可相对容易地由自由基机理进行聚合和共聚合，得到具有相对较高玻璃转化温度 T_g 的聚合物。该均聚物具有大约200℃的 T_g 。

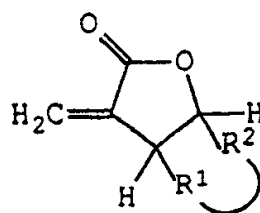
α -亚甲基- γ -丁内酯具有如下通式：



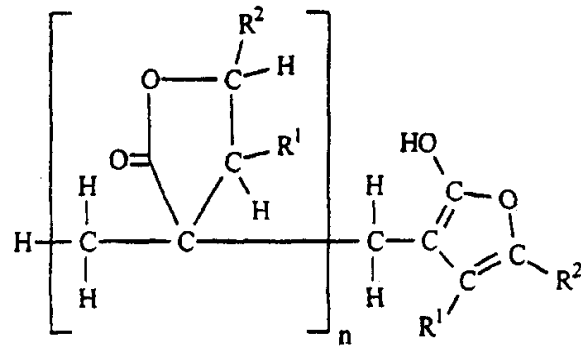
其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自组(I)的H、 $-\text{CH}(\text{O})$ 、 $-\text{CN}$ 和卤素, 和组(II)的 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、取代烷基、芳基和取代芳基; 其中当 R^1 或 R^2 选自组(II)时, R^1 和 R^2 可以任选地形成环状结构;

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基; 其中烷基和取代烷基是 C_1 - C_{12} , 在取代烷基或取代芳基上的取代基不包含实质上会影响自由基聚合的官能团(如所知的作为自由基链终止剂的基团例如硫醇或硝基氧化物)。

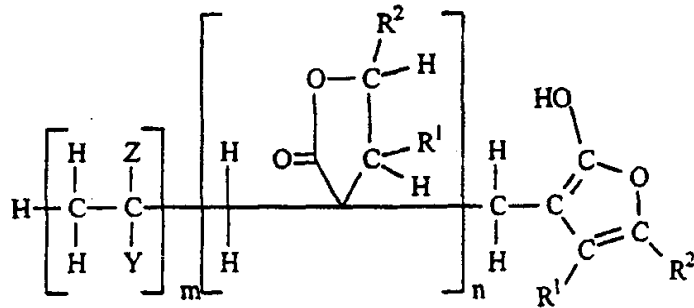
优选 R^1 是甲基, R^2 是氢, 最优选 R^1 和 R^2 都是氢。当 R^1 和 R^2 的至少一个是上述组II中的取代基之一时, R^1 和 R^2 也可形成环状结构。可以下面的结构式对此进行说明:



α -亚甲基- γ -丁内酯可均低聚和均聚。它的均低聚产品是基本上由



和



5

组成的混合物，

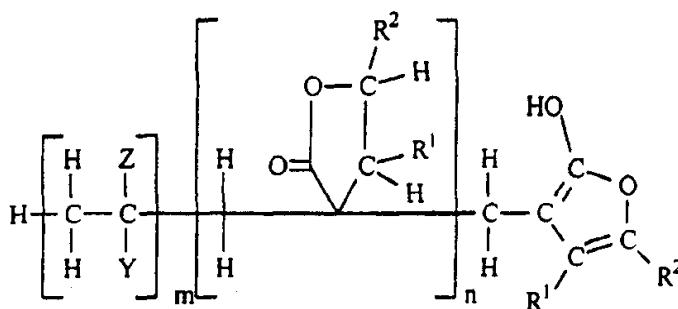
其中 $m=0-200$ ， $n=0-200$ ， $m+n>1$ ；

其中Y和Z各自独立地选自H、 $-\text{CH}(\text{O})$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、
 10 烷基、取代烷基、芳基和取代芳基；当Y或Z是 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{CR}^8(\text{O})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10}\text{COR}^{11}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $-\text{OR}^{13}$ 、烷基、
 取代烷基、芳基或取代芳基时，Y和Z可以结合成环状结构；

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 是氢、烷基、芳基、取代烷基或
 取代芳基； R^{13} 是烷基、芳基、取代烷基或取代芳基；和

15 其中烷基和取代烷基是 C_1-C_{12} ，在取代烷基或取代芳基上的取代基
 不包含实质上会影响自由基聚合的官能团(如所知的作为自由基链终止
 剂的基团例如硫醇或硝基氧化物)。对于结构的叙述并不意味着暗示任
 何有关单体沿低聚物主链的排列。

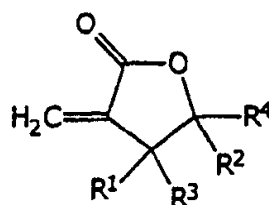
20 α -亚甲基- γ -丁内酯也可以和许多单体和共聚单体进行共低聚和共
 聚合。这些共低聚物可能产出包含大于10%具有以下结构式的产品：



其中 $m=0-200$, $n=0-200$, $m+n>1$, 其中Y和Z以及它们的取代基如同上述定义。对于结构的叙述并不意味着暗示任何有关单体沿低聚物主链的排列。

5 优选的共聚单体是：丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基甲基酮、4-氯代苯乙烯、4-氯代甲基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、3,4-二氯代苯乙烯、4-溴代苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟甲基苯乙烯、4-溴甲基苯乙烯、4-苯乙烯磺酸、4-苯乙烯磺酸的钠盐、4-苯乙烯磺酰氯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸2-羟乙酯、
 10 丙烯酸3-羟丙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酰胺、N,N'-二甲基丙烯酰胺、双丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、丙烯酸、丙烯酸的钠盐、丙烯酸的锌盐、
 15 丙烯酰氯, [2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸2-乙氧基乙基酯、丙烯酸2-(N,N'-二甲氨基)乙酯、甲基丙烯酰氯、甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、乙酰醋酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵、氯乙烯、4-乙烯基苯甲酸、丙烯酸乙
 20 烯酯、甲基丙烯酸乙酯、氯甲酸乙烯酯、乙烯基吡啶、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯腈、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二异丙

基甲基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二异丙基甲硅烷基丙酯、丁酸异丙烯酯、醋酸异丙烯酯、苯甲酸异丙烯酯、异丙烯基氯、异丙烯基氟、异丙烯基溴、衣康酸、衣康酸酐、衣康酸二甲酯、衣康酸甲酯，N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-正丁基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、异丙烯基苯甲酸的所有异构体、二乙氧基 α -甲基苯乙烯的所有异构体、对-甲基 α -甲基苯乙烯的所有异构体、二异丙烯基苯的所有异构体、异丙烯基苯磺酸的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸甲酯、2-羟甲基丙烯酸乙酯、2-羟甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、2-羟甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-羟甲基丙烯酸异冰片酯、2-氯代甲基丙烯酸甲酯、2-氯代甲基丙烯酸乙酯、2-氯代甲基丙烯酸丙酯的所有异构体、2-氯代甲基丙烯酸丁酯的所有异构体、2-氯代甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-氯代甲基丙烯酸异冰片酯、乙烯基吡咯烷酮和具有以下结构的取代 α -亚甲基- γ -丁内酯：

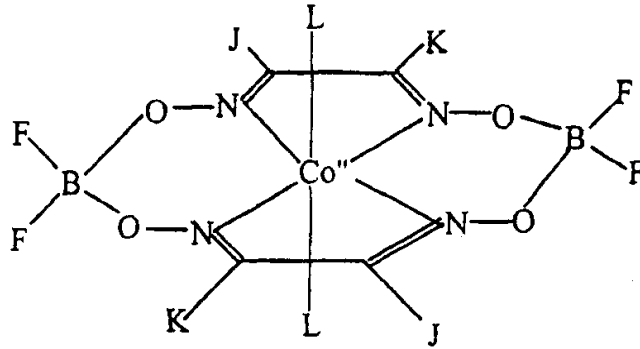


III

其中 R^1 和 R^2 如上述定义， R^3 和 R^4 也独立地选自如上述定义的组(I)和组(II)。

用于制造本发明材料的优选金属链转移催化剂是钴(II)和钴(III)的螯合物。这样的钴化合物例子在美国专利4,680,352、4,694,054、5,324,879、公开于1987年6月18日的W087/03605、美国专利5,362,826和美国专利5,264,530中公开。其他有用的钴化合物(钴的卟啉络合物，酞菁，四偶氮卟啉和钴胍)分别公开于Enikolopov, N. S.等，前苏联专利664,434(1978)；Golikov, I.等，前苏联专利856,096(1979)；Belgovskii I. M., 前苏联专利871,378(1979)；和Belgovskii, I. M.,

等前苏联专利1,306,085 (1986)。这些催化剂在接近于扩散控制的速率下操作,在ppm的浓度下有效。这些钴(II)和钴(III)链转移催化剂的例子包括,但是不局限于由以下结构式表示的化合物:



5

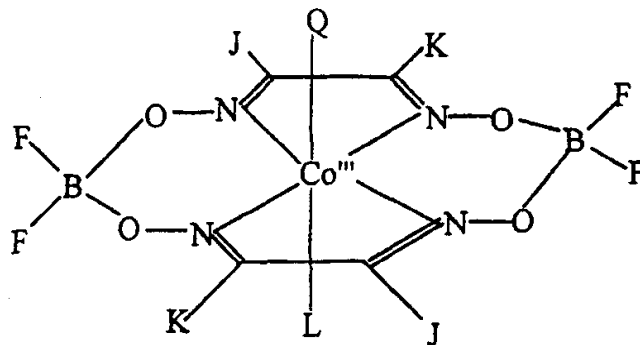
Co(II) (DPG-BF₂)₂, 其中 J=K=Ph, L=配体

Co(II) (DMG-BF₂)₂, 其中 J=K=Me, L=配体

Co(II) (EMG-BF₂)₂, 其中 J=Me, K=Et, L=配体

Co(II) (DEG-BF₂)₂, 其中 J=K=Et, L=配体

10 Co(II) (CHG-BF₂)₂, 其中 J=K=-(CH₂)₄-, L=配体



QCo(III) (DPG-BF₂)₂, 其中 J=K=Ph, R=烷基, L=配体

QCo(III) (DMG-BF₂)₂, 其中 J=K=Me, R=烷基, L=配体

15 QCo(III) (EMG-BF₂)₂, 其中 J=Me, K=Et, R=烷基, L=配体

QCo(III) (DEG-BF₂)₂, 其中 J=K=Et, R=烷基, L=配体

QCo(III) (CHG-BF₂)₂, 其中 J=K=-(CH₂)₄-, R=烷基, L=配体

QCo(III) (DMG-BF₂)₂, 其中 J=K=Me, R=卤素, L=配体

L可以是许多另外的在配位化学中通常所知的中性配位体。例子包括水、胺、氮和磷。这些催化剂还可以包括许多卟啉分子的钴络合物例如四苯基卟啉、四茴香基卟啉、四(2,4,6-三甲苯基)卟啉及其他取代卟啉物质。Q是有机基团(如烷基或取代烷基)。优选的Q基团是
5 异丙基、1-氟乙基和1-甲酯基乙基。

此处指定的链转移催化剂COBF代表双-[(1,2-二R*-乙烷二肟基(oximato)) (2-)O: O'-四氟代二硼酸(borato) (2-)-N'N''N'''N'''']
(A) (B)钴(III), 其中R*是烷基、芳基或取代芳基, A是烷基或取代烷基配位体或酸配位体(如氯代、溴代), B是路易斯碱(如水、吡啶、
10 咪唑、磷以及它们的衍生物)。优选R*是甲基, A是异丙基, B是水。

也可以通常将产生碳-中心自由基且足够温和不至于破坏金属螯合物链转移催化剂的引发剂用于制备聚合物。合适的引发剂是具有必要的溶解性和适当的半衰期的偶氮化合物, 包括偶氮枯烯; 2,2'-偶氮双(2-甲基)-丁腈; 2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN); 4,4'-偶氮二(4-氟戊
15 酸); 2-(叔-丁基偶氮)-2-氟基丙烷; 1,1'偶氮二(环己烷-1-腈)及其他本领域熟知的化合物。

使用上述金属链转移催化剂的聚合方法, 合适地在从约室温到约240℃或更高的温度范围内进行, 优选约50℃到150℃。由本发明的方法制备的聚合物通常在由标准溶液聚合方法的聚合反应中制备, 但也可以由乳液、悬浮或本体聚合方法制备。聚合过程可以间歇、半间歇或连续法(CSTR)进行。当以间歇法进行时, 反应器通常加入金属链转移催化剂、单体、任选的溶剂。然后向该混合物中加入所需量的引发剂, 通常使单体对引发剂比例是5 - 1000。然后将该混合物加热必要的时间, 通常从约30分钟到约12小时。在间歇方法中, 该反应可以在
25 压力下进行以避免单体回流。

如上所述, 聚合可以在没有或者有任何适合于自由基聚合的介质或溶剂存在下进行, 该介质或溶剂包括但不限于, 酮例如丙酮、丁酮、戊酮和己酮; 醇例如异丙醇; 酰胺例如二甲基甲酰胺; 芳族烃例如甲苯和二甲苯; 醚例如四氢呋喃和二乙醚; 乙二醇; 二烷基醚例如
30 CELLOSOLVES®溶剂, 烷基酯或混合酯醚例如单烷基醚-单链烷酸酯; 和两种或多种溶剂的混合物。

由本发明制备的低聚物、聚合物和/或共聚物不仅可用作非金属链

转移剂，但也可用作生产接枝共聚物、无水的分散聚合物、嵌段共聚物、微凝胶、星形聚合物、支化聚合物和梯形聚合物的有用组分或中间体。

5 可以采用公知的合成方法将在聚(α -亚甲基- γ -丁内酯)和含有 α -亚甲基- γ -丁内酯的共聚物中形成的芳族基进一步转变成氨基、硝基、磺基及其他基团。一般参见J. March, "高等有机化学: 反应、机理和结构", 第4版, Wiley Interscience, 纽约, 1992, p.641。这样的聚合物可用作增容剂、表面活性剂、分散剂、乳化剂和液晶、粘合剂、嵌段共聚物和接枝共聚物合成中的构成嵌段。

10 由本方法制备的低聚物、高分子化合物和聚合物可用于很多种涂料树脂和模塑树脂。聚合物, 例如在本发明中生产的聚合物可在例如用作颜料分散剂的结构聚合物中获得应用。其他潜在的用途可以包括在纤维、薄膜、薄片、复合材料、多层涂层, 可光聚合的材料、光致抗蚀剂、表面活性剂、分散剂、粘合剂、增粘剂、偶合剂等铸塑、吹塑、纺丝或喷涂应用。利用可用特性的最终产品可以包括例如汽车和建筑涂料或末道漆, 包括高固含量, 含水的或溶剂基末道漆。

实施例

20 用于以下实施例的冷冻-泵-解冻循环在D. F. Shriver等, "对空气敏感化合物的操作"第二版, Wiley Interscience, 1986中有描述。

采用QE300核磁共振波谱仪(通用电气公司, Fremont, CA 94539)在300MHz频率测定 ^1H -NMR光谱。

25 K^+ IDS质谱是产生以几乎没有碎裂的 $[\text{M}]\text{K}^+$ 形式存在的假分子离子的电离法。完整的有机分子被快速加热解吸。在气体阶段有机分子被钾附着物离子化。钾离子从包含 K_2O 的硅铝酸盐基料产生。所有这些实验在Finnegan型号为4615 GC/MS四极质谱仪(Finnegan MAT(美国), San Jose, CA)上进行。一个电子轰击源在 200°C 和小于 1×10^{-6} 托压力下使用。

30 采用尺寸排阻色谱法(SEC)以苯乙烯为标准测定MW和DP, 在WISP712色谱仪上以100A、500A、1000A和5000A phenogel柱(Waters Corp. Marlborough, MA)进行测定。

除非另作说明, 在以下实施例中的所有反应物百分比是体积百分

比，除非另作说明在以下实施例中采用的所有化合物和试剂来自 Aldrich Chemical Co. Milwaukee WI.

定义

- 5 VAZO-67[®] (2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈) (DuPont Co., Wilmington, DE)
 VAZO-88[®] (1, 1'-偶氮二(环己烷-1-腈) (DuPont Co., Wilmington, DE)
 AIBN 2, 2'-偶氮二(异丁腈)
 TAPCo 四茴香基卟啉-钴
 HPCo 血-卟啉-IX-钴四甲基酯

10

比较例A

不采用Co CTC

α -亚甲基- γ -丁内酯溶于1, 2-二氯乙烷中的50%脱气溶液并含有 3.25 g/l作为引发剂的AIBN在60℃保持2小时。在聚合期间白色聚合物从溶液中沉淀出来。收集并在高真空下干燥聚合物。聚(α -亚甲基- γ -
 15 丁内酯)的质子NMR光谱检测到一些剩余单体(6.07和5.74ppm)或没有芳族物质。尺寸排阻色谱法(SEC)显示产品的数均分子量, $M_n = 101,000$, 重均分子量 $M_w = 210,000$ 。

实施例1

采用Co CTC

20 α -亚甲基- γ -丁内酯溶于1, 2-二氯乙烷中的50%脱气溶液并含有 3.25 g/l作为引发剂的AIBN和0.05g/l作为链转移剂的TAPCo在60℃保持8小时。在高真空下蒸发反应混合物得到粘性液体。质子NMR光谱没有检测到剩余单体, 但显示相当数量的芳族物质, 由7.15、7.38和7.4ppm 响应指示。SEC显示产品的数均分子量 $M_n < 3500$ 。

25

实施例2

采用更高浓度Co CTC

α -亚甲基- γ -丁内酯溶于1, 2-二氯乙烷中的50%脱气溶液并含有 3.25 g/l作为引发剂的AIBN和0.01g/l作为链转移剂的TAPCo在60℃保
 30 持到完全聚合, 即当反应不再产生热为止。在高真空下蒸发反应混合物得到粘性液体。质子NMR光谱没有检测到剩余单体, 但显示具有质子信号在7.3-7.7 ppm区域的芳族物质。SEC指示数均聚合度 $DP_n = 38$ 。NMR

5 信号的比较表明在聚合物中芳族质子 (>7.1 ppm) 和脂肪族的 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 质子 (4.2-5.0 ppm) 的比例为1: 14。该比例随着DPn减少而增加, 说明每聚合物链的芳族质子数目可能是常数。因为Co CTC终止了自由基的增长, 但是没有形成乙烯类质子, 可以得出结论芳基位于聚合物的末端。

实施例3

含有Co CTC的 α -亚甲基- γ -丁内酯和丙烯酸甲酯的共聚合

10 包含17% α -亚甲基- γ -丁内酯和33%丙烯酸甲酯的脱气1,2-二氯乙烷溶液含有3g/l作为引发剂的VAZO[®]-88以及0.02 g/l作为链转移剂的COBF在90℃下保持8小时。在高真空下蒸发反应混合物得到透明聚合物。聚合物的质子NMR光谱没有检测到剩余单体或其他的乙烯类物质, 但检测到一些具有质子信号在7.1-7.4ppm区域的芳族物质。聚合物的K⁺IDS分析表明70%的聚合物产品中每个链包含一个 α -亚甲基- γ -丁内酯
15 单元。

比较例B

没有Co CTC的 α -亚甲基- γ -丁内酯和丙烯酸甲酯的共聚合

20 包含17% α -亚甲基- γ -丁内酯和33%丙烯酸甲酯的脱气1,2-二氯乙烷溶液含有3g/l作为引发剂的VAZO[®]-88如上述实施例3在90℃下保持8小时。没有采用Co链转移催化剂。得到在芳族质子区域没有显著信号的高分子量(大于40,000道尔顿)的聚合物。

实施例4

含有Co CTC的 α -亚甲基- γ -丁内酯和甲基偏氯乙烯的共聚合

25 包含12% α -亚甲基- γ -丁内酯, 37%甲基偏氯乙烯的脱气1,2-二氯乙烷溶液含有4.5g/l作为引发剂的VAZO[®]-67以及0.02g/l作为链转移催化剂的HPCo在70℃下保持8小时。在高真空下过滤, 蒸发该反应混合物得到粘性液体。质子NMR光谱没有检测到剩余单体或其他的乙烯类物质,
30 但检测到一些具有质子信号在7.1-7.5ppm区域的芳族物质。K⁺IDS分析显示产品主要由偏氯乙烯/ α -亚甲基- γ -丁内酯二聚物组成。

比较例C没有Co CTC的 α -亚甲基- γ -丁内酯和甲基偏氯乙烯的共聚合

- 5 包含12% α -亚甲基- γ -丁内酯，37%甲基偏氯乙烯的脱气1,2-二氯乙烷溶液含有4.5g/l作为引发剂的VAZO[®]-67如上述实施例4在70℃下保持8小时。没有采用Co链转移催化剂。得到在芳族质子区域没有显著信号的高分子量(大于40,000道尔顿)的聚合物。