



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01818817.6

[43] 公开日 2004年2月11日

[11] 公开号 CN 1474832A

[22] 申请日 2001.10.23 [21] 申请号 01818817.6

[30] 优先权

[32] 2000.11.13 [33] US [31] 09/709,354

[86] 国际申请 PCT/EP01/12226 2001.10.23

[87] 国际公布 WO02/38618 德 2002.5.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.13

[71] 申请人 罗麦斯添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 M·舍勒尔 J·M·博林格

D·库泊 L·S·逊勒瑞

R·伍德鲁弗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书5页 说明书26页

[54] 发明名称 用于连续制备聚合物组合物的工艺  
及其用途

[57] 摘要

本发明涉及用于制备聚合物组合物的方法，其中烯属不饱和单体利用包含可转移原子团的引发剂和一种或多种包含至少一种过渡金属的催化剂在可与所述一种或多种金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下聚合，该方法特征在于聚合用连续方法进行。

1.用于制备聚合物组合物的方法,其中烯属不饱和单体利用包含可转移原子团的引发剂和一种或多种包含至少一种过渡金属的催化剂在可与所述一种或多种金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下聚合,特征在于用连续法进行聚合。

2.根据权利要求1的方法,特征在于催化剂是反应器材料的一种组分或包含全部的反应器材料。

3.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于用铜作催化剂,聚合组合物中氧化数(I)和(II)的铜的总浓度 $\leq 200$ ppm,相对于组合物总重。

4.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于具有氧化数(I)和(II)的铜在组合物中的总浓度 $\leq 150$  ppm,优选 $\leq 100$  ppm,相对组合物的总重。

5.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于金属铜在聚合反应组合物中用作具有氧化数(I)和(II)的铜的来源。

6.根据权利要求5的方法,特征在于铜片,铜线,铜箔,铜屑,铜金属网,铜辫,铜纺织品和/或铜粉用作铜源。

7.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于使用至少一种包含N原子的螯合物配体。

8.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于使用包含Cl,Br,I,SCN和/或N<sub>3</sub>的引发剂。

9.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于聚合反应在溶液中进行。

10.根据一个前述权利要求的方法,特征在于矿物油和/或合成油用作溶剂。

11.根据权利要求10的方法,特征在于溶剂以相对液体组合物的总重5-95 wt%的比例使用。

12.根据权利要求11的方法,特征在于溶剂以相对液体组合物的总

重10-60 wt%的比例使用。

13.包括如下步骤的方法，其中：

a)通过一个或多个前述权利要求的方法聚合烯属不饱和单体，

b)将a)中所得的含金属反应产物加到单体接收器中，和

c)计量加入到含烯属不饱和单体的组合物中，由此引发进一步的ATRP聚合，

其中c)中的聚合以间歇或连续法实施。

14.包括如下步骤的方法，其中：

a)用包含可转移原子团的引发剂和一种或多种包含至少一种过渡金属的催化剂，在可与金属催化剂形成配位化合物的配体存在下，以间歇法聚合烯属不饱和单体，

b)将a)中所得的含金属反应产物加到单体接收器中，和

c)计量加入到含烯属不饱和单体的组合物中，由此引发进一步的ATRP聚合，

其中c)中的聚合以间歇或连续法实施。

15.根据一个或多个前述权利要求的方法，特征在于烯属不饱和单体包含相对于烯属不饱和单体总重50-100wt%的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物，



其中R表示氢或甲基，R<sup>1</sup>表示具有8-40，优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团，R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地表示氢或具有结构式-COOR'的基团，其中R'表示氢或具有8-40，优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团。

16.根据一个或多个前述权利要求的方法，特征在于聚合包含至少50 wt%一种或多种具有结构式(II)的(甲基)丙烯酸酯的单体组合物



其中

R表示氢或甲基和R<sup>1</sup>表示具有8-40,优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团。

17.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于聚合包含以下物质的单体组合物:

a)60-100 wt% 一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物



其中R表示氢或甲基,R<sup>1</sup>表示具有8-40,优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地表示氢或具有结构式-COOR'的基团,其中R'表示氢或具有8-40,优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团,

b)0-40 wt% 一种或多种具有结构式(III)的(甲基)丙烯酸酯



其中R表示氢或甲基和R<sup>4</sup>表示具有1-7个碳原子的直链或支化烷基基团,

c)0-40 wt% 的一种或多种具有结构式(IV)的(甲基)丙烯酸酯



其中R表示氢或甲基和R<sup>5</sup>表示被OH基团取代的具有2-20个碳原子的烷基基团,或具有结构式(V)的烷氧基化基团



其中R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>独立地表示氢或甲基,R<sup>8</sup>表示氢或具有1-40个碳原子的烷基基团,和n表示整数1-60,

d)0-40wt% 一种或多种具有结构式(VI)的(甲基)丙烯酸酯



其中R表示氢或甲基, X表示氧或具有结构式-NH-或-NR<sup>10</sup>-的氨基基团,其中R<sup>10</sup>表示具有1-40个碳原子的烷基基团,和R<sup>9</sup>表示被至少一个-NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>基团取代的具有2-20,优选2-6个碳原子的直链或支化烷基基团,其中R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>相互独立地表示氢,具有1-20,优选1-6个碳原子的烷基基团,或其中R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>包括氮原子和可能的其它氮或氧原子一起形成可以任选地被C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基取代的5-元或6-元环, 和

e)0-40 wt% 一种或多种共聚单体,其中每种情况下的wt% 值是基于烯属不饱和单体的总重。

18.根据一个前述权利要求的方法,特征在于苯乙烯,(甲基)丙烯酸酯衍生物和/或分散单体用作共聚单体。

19.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于合成出重均分子量≥7 000 g/mol的聚合物。

20.根据一个或多个前述权利要求的方法,特征在于通过在根据一个或多个前述权利要求的方法中合成的一种聚合物中计量加入第二种单体混合物和若需要加入另一单体混合物得到具有非统计结构的共聚

物，优选二嵌段、三嵌段或梯度聚合物。

21.合成聚合物的方法，特征在于聚合物从根据一个或多个前述方法得到的聚合物溶液中分离出来。

## 用于连续制备聚合物组合物的工艺及其用途

本发明涉及用于制备聚合物组合物的工艺,其中烯属不饱和单体利用包含可转移原子团的引发剂和一种或多种包含至少一种过渡金属的催化剂在可与金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下而聚合。

自由基聚合反应是用于合成各种聚合物,如PMMA和聚苯乙烯的重要的商业工艺。其缺点在于,聚合物的组成,分子量和分子量分布相对难以控制。

解决该问题的一种方案通过所谓的ATRP工艺(=原子转移自由基聚合反应)而提供。假设该工艺包含“活性”自由基聚合反应,但对机理的描述不理解为限定性的。在该工艺中,过渡金属化合物与包含可转移原子团的化合物反应。在这些条件下,可转移原子团转移至过渡金属化合物,这样金属被氧化。在该反应中形成了加到烯属基团上的自由基。但是原子团至过渡金属化合物的转移是可逆的,因此该原子团转移回到正生长的聚合物链,这样形成受控聚合反应体系。因此可以控制聚合物的组成,分子量和分子量分布。

该反应步骤例如描述于J-S.Wang等人的J.Am.Chem.Soc.,Vol.117, pp.5614-5615(1995), 和 Matyjaszewski 的 Macromolecule,Vol.28, pp.7901-7910(1995)。另外,国际专利申请WO 96/30421, WO97/47661, WO 97/18247,WO 98/20050,WO 98/40415和WO 99/10387公开了对前述ATRP的改进。

上述机理是无可争辩的。WO 97/47661例如描述,聚合反应通过插入作用,而不是通过游离基机理进行。但这种差异与本发明无关,因为在公开于WO 97/47661的反应步骤中,使用了也用于ATRP的化合物。

单体,过渡金属催化剂,配体和引发剂根据所需的聚合物溶液而选择。根据假设,过渡金属/配体配合物和可转移原子团之间的反应的高速率常数和自由基的低平衡浓度一样对窄分子量分布是必要的。如果

自由基浓度太高,会发生导致宽分子量分布的典型的终止反应。交换速率例如取决于可转移原子团,过渡金属,配体和过渡金属化合物的阴离子。本领域熟练技术人员可在,例如,国际专利申请WO98/40415中找到对选择这些组份有价值的建议。

但已知的ATRP聚合反应工艺的缺点极大地受限于本身极性或易溶于极性介质的单体。当然,从文献中还已知偶尔使用非极性质子惰性烃如苯,甲苯,二甲苯,环己烷和己烷,但用这些溶剂合成的聚合物具有明显较大的多分散性。这种作用例如描述于WO 98/40415。

该文件还公开了利用金属铜聚合极性单体如甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯的可能性,但分子量分布比在使用 $\text{Cu}^0/\text{CuBr}$ 或 $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2$ 的混合物时明显更加不利。

在Pol.Preprint(ACS,Div.Pol.Chem).,1999,40(2),432中,M.J.Ziegler等人另外叙述,如果所述工艺在本体中发生,甲基丙烯酸叔丁酯的聚合反应难以控制。分子量和多分散性都可通过使用约20-25 wt%的极性溶剂而提高。当然,由于包含具有至少8个碳原子的烷基或杂烷基基团的烯属不饱和酯化合物在极性溶剂中的溶解度有限,难以利用已知的ATRP工艺聚合包含至少50 wt%包含具有至少8个碳原子的烷基或杂烷基链的烯属不饱和酯化合物的烯属不饱和单体混合物。另外,根据用途,这些大量的极性溶剂必须在合成聚合物之后从组合物中分离。

从已知的ATRP法对大规模的工业应用仅有有限的适合性的事实,我们可以看出该方法的另一缺点。首先,特别是由于热控制和反应组合物的相互混合,聚合反应批料规模不能任意增加。另外,每一批聚合反应物料之后反应产物必须从反应器中除去,若需要还对反应器进行清洁并将新的起始物组合物加到反应器中。由该ATRP法每单位时间实现的最大聚合物产率因而相对较小。

但从工业观点出发,要求聚合工艺简单并且原则上可任意地调整,且每单位时间聚合物产率尽可能高。同时,应能简单便宜地实施该聚合工艺。必须避免中间步骤,如清空和可能的清洁反应器。

考虑到已有技术,本发明的一个目的就是提供用于制备聚合物组



合物的方法，该方法可简单且原则上可任意调整，且每单位时间聚合物产率尽可能高。特别地，可以简单便宜地实施该方法来制备聚合物组合物，而无需任何中间步骤如清空和清洁反应器。

本发明的另一个目的是提供用于制备聚合物组合物的方法，其中包含在组合物中的聚合物的组成中包含至少50 wt%的包含具有至少8个碳原子的烷基或杂烷基链的(甲基)丙烯酸酯。

本发明的另一目的是包含在组合物中的聚合物预期具有窄分子量分布。尤其是，预期可以避免使用较复杂的工艺如阴离子聚合反应以制备该聚合物混合物。

还可看出本发明的另一目的是提供用于制备聚合物组合物的方法，以通过简单的方式方法来合成具有非统计结构的共聚物，特别是合成两嵌段、三嵌段和梯度共聚物。

本发明的另一目的是提供一种由此可得到具有较高或高分子量的聚合物的聚合反应工艺。

另一目的是提供一种可便宜地进行并大规模工业应用的工艺。另外，该工艺应该有可能简单易行地使用市售组分。

这些目的通过一种制备具有权利要求1的所有特征的聚合物组合物的方法而实现，没有明确提及但可从本文在介绍中所讨论的关系中显然得出或推断的其它目的也是如此。对本发明工艺的有利改进在引用权利要求1的从属权利要求中受到保护。

使用引言中所提及类型的方法借助连续ATRP方法聚合烯属不饱和和单体，就使得能够用一种不能直接预见的方式提供制备聚合物组合物的方法，可以简单且基本任意地进行调整，并且每单位时间有较高的聚合物产率。为此，烯属不饱和和单体利用包含可转移原子团的引发剂和一种或多种包含至少一种过渡金属的催化剂在存在可与一种或多种金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下而聚合。这种合成方式尤其可便宜地实现，这特别适于连续工业生产。

同时，几种其它优点可通过本发明工艺而实现。其中，它们包括：  
=>本发明的方法无需任何中间步骤如清空和清洁反应器。

=>特别适合于制备结构中含有至少50wt%包含具有至少8个碳原子的烷基或杂烷基链的(甲基)丙烯酸酯的聚合物组合物。

=>聚合物在通过此工艺制备的聚合物组合物中以窄分子量分布为特征。

=>本发明工艺能够出色地控制包含在组合物中的聚合物的分子量。

=>聚合反应可在压力,温度和溶剂方面以较少问题进行,甚至在中等温度下在某些情况下获得可接受的结果。

=>高产率可利用本发明工艺而实现。

=>本发明工艺具有非常少的副反应。

=>该工艺可便宜地进行。对此应该注意,仅使用非常低浓度的催化剂。

=>另外,如果金属铜用作铜源,它可没有问题地从反应混合物中去除,且该催化剂可在另外的反应中再利用而无需纯化。

=>具有预定组成和定制结构的聚合物可利用本发明的工艺而合成。特别地,通过本发明的方法可以简单的方式得到非统计结构的共聚物,特别是两嵌段、三嵌段和梯度共聚物。

=>按照该方式得到的聚合物组合物可用于许多用途而无需分离存在于溶液中的铜催化剂。

=>利用本发明工艺,有可能将单体与本身可用作配体的不饱和酯化合物共聚。特别惊人的一个发现是,可在这些条件下得到窄分子量分布。

根据本发明,聚合的是烯属不饱和单体。烯属不饱和单体是本领域熟练技术人员通常所熟悉的。该类单体包括所有包含至少一个烯属双键的有机化合物。

根据本发明,烯属不饱和单体优选包含相对于烯属不饱和单体总重50-100wt%,优选60-100wt%的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物,



其中R表示氢或甲基,R<sup>1</sup>表示具有8-40,优选10-40个碳原子,尤其合适地10-24个碳原子的直链或支化烷基基团,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地表示氢或具有结构式-COOR'的基团,其中R'表示氢或具有8-40,优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团。所述烷基基团可以是直链,环状或支化的。

根据结构式(I)的这些化合物包括(甲基)丙烯酸酯,马来酸酯和富马酸酯,分别包含至少一个具有8-40,优选10-40个碳原子的醇基团。

为此,优选的是具有结构式(II)的(甲基)丙烯酸酯



其中

R表示氢或甲基和R<sup>1</sup>表示具有8-40,优选10-40个碳原子的直链或支化烷基基团。

术语(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及两者的混合物。这些单体是已知的。除了别的,它们包括衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸辛基酯,(甲基)丙烯酸壬基酯,(甲基)丙烯酸异辛基酯,(甲基)丙烯酸异壬基酯,(甲基)丙烯酸2-叔-丁基庚基酯,(甲基)丙烯酸3-异丙基庚基酯,(甲基)丙烯酸癸基酯,(甲基)丙烯酸十一烷基酯,(甲基)丙烯酸5-甲基十一烷基酯,(甲基)丙烯酸十二烷基酯,(甲基)丙烯酸2-甲基十二烷基酯,(甲基)丙烯酸十三烷基酯,(甲基)丙烯酸5-甲基十三烷基酯,(甲基)丙烯酸十四烷基酯,(甲基)丙烯酸十五烷基酯,(甲基)丙烯酸十六烷基酯,(甲基)丙烯酸2-甲基十六烷基酯,(甲基)丙烯酸十七烷基酯,(甲基)丙烯酸5-异丙基十七烷基酯,(甲基)丙烯酸4-叔-丁基十八烷基酯,(甲基)丙烯酸5-乙基十八烷基

酯,(甲基)丙烯酸3-异丙基十八烷基酯,(甲基)丙烯酸十八烷基酯,(甲基)丙烯酸十九烷基酯,(甲基)丙烯酸二十烷基酯,(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯,(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯,(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四基酯;衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸油基酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯,如(甲基)丙烯酸3-乙烯基-2-丁基环己基酯和(甲基)丙烯酸冰片基酯。

具有长链醇基团的酯化合物可例如,通过(甲基)丙烯酸酯,富马酸酯,马来酸酯和/或相应的酸与长链脂肪醇的反应而得到,在该反应中,一般得到具有各种链长醇基团的酯如(甲基)丙烯酸酯的混合物。除了别的,这些脂肪醇包括Monsanto的Oxo Alcohol®7911,Oxo Alcohol®7900和Oxo Alcohol®1100;ICI的Alphanol®79;Condea的Nafol®1620,Alfol®610和Alfol®810;Ethyl Corporation的Epal®610和Epal®810;Shell AG的Linevol®79, Linevol®911和Dobanol®25L;Condea Augusta, Miland的Lial®125;Henkel KGaA的Dehydad®和Lorol®以及Uaine Kuhlmann的Linopol®7-11和Acropol®91。

除了衍生自具有8-40个碳原子的醇的称作组分a)的烯属不饱和酯化合物,单体混合物也可包含可与前述酯化合物共聚的其它的烯属不饱和单体。除了别的,这些单体包括

b)0-40 wt%,尤其0.5-20 wt%的一种或多种具有结构式(III)的(甲基)丙烯酸酯



其中R表示氢或甲基和R<sup>4</sup>表示具有1-7个碳原子的直链或支化烷基基团,

c)0-40 wt%,尤其0.5-20 wt%一种或多种具有结构式(IV)的(甲基)丙烯酸酯



其中R表示氢或甲基和R<sup>5</sup>表示具有2-20,尤其2-6个碳原子的被OH基团取代的烷基基团,或是具有结构式(V)的烷氧基化基团



其中R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>独立地表示氢或甲基,R<sup>8</sup>表示氢或具有1-40个碳原子的烷基基团,和n表示整数1-60,

d)0-40 wt%,尤其0.5-20 wt% 一种或多种具有结构式(VI)的(甲基)丙烯酸酯



其中R表示氢或甲基,X表示氧或具有结构式-NH-或-NR<sup>10</sup>的氨基基团,其中R<sup>10</sup>表示具有1-40个碳原子的烷基基团,和R<sup>9</sup>表示具有2-20,优选2-6个碳原子的被至少一个-NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>基团取代的直链或支化烷基基团,其中R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>相互独立地表示氢,具有1-20,优选1-6的烷基基团,或其中R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>包括氮原子和可能的其它的氮或氧原子一起形成可以任选地被C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基取代的5-元或6-元环,和

e)0-40 wt%,尤其0.5-20 wt% 一种或多种共聚单体,其中每种情况下的wt%值是指烯属不饱和单体的总重。

除了别的,组分b)的例子包括

衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸甲基酯,(甲基)丙烯酸乙基酯,(甲基)丙烯酸正丙基酯,(甲基)丙烯酸异丙基酯,(甲基)丙烯

酸正丁基酯,(甲基)丙烯酸叔-丁酯,(甲基)丙烯酸戊基酯,(甲基)丙烯酸己基酯和(甲基)丙烯酸庚基酯;

(甲基)丙烯酸环烷基酯如(甲基)丙烯酸环戊基酯和(甲基)丙烯酸环己基酯;

衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸2-丙炔基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基酯和(甲基)丙烯酸乙烯基酯。

根据结构式(IV)的(甲基)丙烯酸酯是本领域熟练技术人员已知的。除了别的,它们包括(甲基)丙烯酸羟基烷基酯如甲基丙烯酸3-羟丙基酯,甲基丙烯酸3,4-二羟基丁酯,甲基丙烯酸2-羟乙基酯,甲基丙烯酸2-羟丙基酯,甲基丙烯酸2,5-二甲基-1,6-己烷二醇酯,甲基丙烯酸1,10-癸烷二醇酯,甲基丙烯酸1,2-丙烷二醇酯;(甲基)丙烯酸的聚氧基亚乙基和聚氧基亚丙基衍生物,如(甲基)丙烯酸三甘醇酯,(甲基)丙烯酸四甘醇酯和(甲基)丙烯酸四丙二醇酯。

除了别的,根据结构式(VI)的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酰胺(组分d)包括

(甲基)丙烯酸的酰胺,如

N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺,

N-(二乙基膦酰基)甲基丙烯酰胺,

1-甲基丙烯酰基酰氨基-2-甲基-2-丙醇,

N-(3-二丁基氨基丙基)甲基丙烯酰胺,

N-叔-丁基-N-(二乙基膦酰基)甲基丙烯酰胺,

N,N-二(2-二乙基氨基乙基)甲基丙烯酰胺,

4-甲基丙烯酰基酰氨基-4-甲基-2-戊醇,

N-(甲氧基甲基)甲基丙烯酰胺,

N-(2-羟基乙基)甲基丙烯酰胺,

N-乙酰基甲基丙烯酰胺,

N-(二甲基氨基乙基)甲基丙烯酰胺,

N-甲基-N-苯基甲基丙烯酰胺,

N,N-二乙基甲基丙烯酰胺

N-甲基甲基丙烯酰胺,

N,N-二甲基甲基丙烯酰胺,

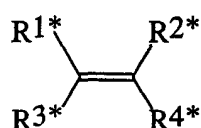
N-异丙基甲基丙烯酰胺;

甲基丙烯酸氨基烷基酯,如三(2-甲基丙烯酰氧基乙基)胺,甲基丙烯酸N-甲基甲酰氨基乙酯,甲基丙烯酸2-脲基乙酯;

杂环(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸2-(1-咪唑基)乙酯,(甲基)丙烯酸2-(4-吗啉基)乙酯和1-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)-2-吡咯烷酮。

组分e)尤其包括可与具有结构式(I),(II),(III),(IV)和/或(VI)的烯属不饱和酯化合物共聚的烯属不饱和单体。

但根据本发明尤其适用作共聚反应的共聚单体的是对应于以下结构式的化合物:



其中 $\text{R}^{1*}$ 和 $\text{R}^{2*}$ 独立地选自氢,卤素,CN,可被1-(2n+1)个卤素原子取代的具有1-20,优选1-6和尤其优选1-4个碳原子的直链或支化烷基基团,其中n是烷基基团的碳原子数(例如, $\text{CF}_3$ ),可被1-(2n-1)个卤素原子,优选氯取代的具有2-10,优选2-6和尤其优选2-4个碳原子的 $\alpha,\beta$ -不饱和直链或支化链烯基或炔基基团,其中n是烷基基团的碳原子数,例如 $\text{CH}_2=\text{CCl}$ -,可被1-(2n-1)个卤素原子,优选氯取代的具有3-8个碳原子的环烷基基团,其中n是环烷基基团的碳原子数; $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$ , $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$ , $\text{Y}^*\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$ , $\text{SOR}^{5*}$ , $\text{SO}_2\text{R}^{5*}$ , $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$ , $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$ , $\text{PR}^{5*}_2$ , $\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$ , $\text{Y}^*\text{PR}^{5*}_2$ , $\text{Y}^*\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$ ,可被其它的 $\text{R}^{8*}$ ,芳基或杂环基基团季化的 $\text{NR}^{8*}_2$ ,其中 $\text{Y}^*$ 可以是 $\text{NR}^{8*}$ ,S或O,优选O; $\text{R}^{5*}$ 是具有1-20个碳原子的烷基基团,具有1-20个碳原子的烷基硫代基团, $\text{OR}^{15}$ ( $\text{R}^{15}$ 是氢或碱金属),具有1-20个碳原子的烷氧基基团,芳基氧基或杂环基氧基基团; $\text{R}^{6*}$ 和 $\text{R}^{7*}$ 独立地是氢或具有1-20个碳原子的烷基基团,或 $\text{R}^{6*}$ 和

$R^{7*}$ 可共同形成具有2-7,优选2-5个碳原子的亚烷基基团,其中它们形成3-元至8-元环,优选3-元至6-元环,和 $R^{8*}$ 是氢,具有1-20个碳原子的直链或支化烷基基团或芳基基团;

$R^{3*}$ 和 $R^{4*}$ 独立地选自氢,卤素(优选氟或氯),具有1-6个碳原子的烷基基团和 $COOR^{9*}$ ,其中 $R^{9*}$ 是氢,碱金属或具有1-40个碳原子的烷基基团,或 $R^{1*}$ 和 $R^{3*}$ 可共同形成可被 $1-2n'$ 个卤素原子或 $C_1-C_4$ 烷基基团取代的具有结构式 $(CH_2)_n$ 的基团,或可形成结构式 $C(=O)Y^*-C(=O)$ 的基团,其中 $n'$ 是2-6,优选3或4和 $Y^*$ 定义如上;和其中基团 $R^{1*}, R^{2*}, R^{3*}$ 和 $R^{4*}$ 中至少2个是氢或卤素。

组分e)尤其包括可与具有结构式(I)的酯化合物共聚的烯属不饱和单体。除了别的,它们包括(甲基)丙烯酸酯的腈和其它的含氮甲基丙烯酸酯,如

甲基丙烯酰基酰氨基乙腈,2-甲基丙烯酰基氧基乙基甲基氰酰胺,甲基丙烯酸氰基甲酯;

甲基丙烯酸芳基酯,如甲基丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苯酯,其中每个芳基基团可未被取代或最高四次被取代;

含羰基的甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸2-羧基乙基酯,甲基丙烯酸羧基甲酯,甲基丙烯酸噁唑烷基乙酯,

N-(甲基丙烯酰基氧基)甲酰胺,

甲基丙烯酸丙酮基酯,

N-甲基丙烯酰基吗啉,

N-甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮;

二甲基丙烯酸二醇酯,如甲基丙烯酸1,4-丁烷二醇酯,

甲基丙烯酸2-丁氧基乙基酯,

甲基丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲酯,

甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯,

醚醇的甲基丙烯酸酯,如

甲基丙烯酸四氢糠基酯,

甲基丙烯酸乙烯基氧基乙氧基乙酯,



甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯,  
甲基丙烯酸1-丁氧基丙酯,  
甲基丙烯酸1-甲基-(2-乙氧基氧基)乙酯,  
甲基丙烯酸环己基氧基甲酯,  
甲基丙烯酸甲氧基甲氧基乙酯,  
甲基丙烯酸苜基氧基甲酯,  
甲基丙烯酸糠基酯,  
甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯,  
甲基丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲酯,  
甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯,  
甲基丙烯酸烯丙基氧基甲酯,  
甲基丙烯酸1-乙氧基丁酯,  
甲基丙烯酸甲氧基甲酯,  
甲基丙烯酸1-乙氧基乙酯,  
甲基丙烯酸乙氧基甲酯;

卤化醇的甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸2,3-二溴丙酯,丙烯酸4-溴苯酯,甲基丙烯酸1,3-二氯-2-丙酯,甲基丙烯酸2-溴乙酯,甲基丙烯酸2-碘乙酯,甲基丙烯酸氯甲酯;甲基丙烯酸环氧烷基酯,如甲基丙烯酸2,3-环氧丁酯,甲基丙烯酸3,4-环氧丁酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯;

包含磷,硼和/或硅的甲基丙烯酸酯,如

甲基丙烯酸2-(二甲基磷酸根合)丙酯,甲基丙烯酸2-(亚乙基亚磷酸根合)丙酯,甲基丙烯酸二甲基膦基甲酯,甲基丙烯酸二甲基膦酰基乙酯,二乙基甲基丙烯酰基膦酸酯,二丙基甲基丙烯酰基膦酸酯;

含硫的甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸乙基亚硫酰基乙酯,甲基丙烯酸4-硫代氰酸根合丁酯,甲基丙烯酸乙基磺酰基乙酯,甲基丙烯酸硫氰酸根合甲酯,甲基丙烯酸甲基亚硫酰基甲酯,二(甲基丙烯酰基氧基乙基)硫;三甲基丙烯酸酯,如三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯;

乙烯基卤,如氯乙烯,氟乙烯,偏二氯乙烯和偏二氟乙烯;乙烯基酯,如乙酸乙烯酯;

苯乙烯,在侧链中具有烷基取代基的取代苯乙烯,如 $\alpha$ -甲基苯乙烯和 $\alpha$ -乙基苯乙烯,在环上具有烷基取代基的取代苯乙烯,如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤化苯乙烯如单氯苯乙烯,二氯苯乙烯,三溴苯乙烯和四溴苯乙烯;

杂环乙烯基化合物,如2-乙烯基吡啶,3-乙烯基吡啶,2-甲基-5-乙烯基吡啶,3-乙基-4-乙烯基吡啶,2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶,乙烯基咪啶,乙烯基哌啶,9-乙烯基吡嗪,3-乙烯基吡嗪,4-乙烯基吡嗪,1-乙烯基咪唑,2-甲基-1-乙烯基咪唑,N-乙烯基吡咯烷酮,2-乙烯基吡咯烷酮,N-乙烯基吡咯烷,3-乙烯基吡咯烷,N-乙烯基己内酰胺,N-乙烯基丁内酰胺,乙烯基二氧戊环,乙烯基呋喃,乙烯基噻吩,乙烯基二硫戊环(thiolane),乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑,乙烯基噁唑和氢化乙烯基噁唑;

乙烯基醚和异戊二烯基醚;

马来酸和马来酸衍生物,如马来酸的单酯和二酯,其中醇基团具有1-9个碳原子,马来酸酐,甲基马来酸酐,马来酰亚胺,甲基马来酰亚胺;

富马酸和富马酸衍生物,如富马酸的单酯和二酯,其中醇基团具有1-9个碳原子;二烯如二乙烯基苯。

除了苯乙烯,特别优选的共聚单体是具有分散作用的单体,如以上提及的杂环乙烯基化合物。这些单体在以下称作分散单体。

以上提及的烯属不饱和单体可单独或作为混合物使用。也可在聚合反应过程中改变单体组成,这样得到适当确定的结构如嵌段共聚物。

在本发明工艺的优选实施方案中,相对烯属不饱和单体的总重至少70%重量的烯属不饱和单体,尤其优选超过80 wt%的烯属不饱和单体是具有包含至少6个碳原子的烷基或杂烷基链的(甲基)丙烯酸酯,马来酸酯和/或富马酸酯。

根据本发明,聚合用连续法实施。连续法的聚合工艺是本领域熟练技术人员所熟悉的,常称作“连续聚合工艺”。根据本发明,连续法的聚合工艺指的是在一种聚合工艺中,起始混合物在一个开放体系中连续加到反应器中,同时一定量的包含聚合物的反应产物混合物从体系中除去。

在本发明的范围中，优选每单位时间加到开放体系中的起始混合物的量与每单位时间除去的产物混合物的量相当，以保证进行反应的量随时间保持为常量。然而，也可以使每单位时间起始混合物的加入量大于或小于每单位时间产物混合物的除去量。

在本发明的范围中，反应混合物在反应器中的平均停留时间可通过每单位时间反应混合物的体积与除去速率之比率，或换言之与除去的产物混合物的量之比率来控制。反应混合物的体积、除去速率和平均停留时间之间相应的关系是本领域熟练技术人员已知的。例如，反应混合物不随时间变化的体积 $V_R$ 和不随时间变化的除去速率的情况 $\Delta V_E/\Delta t_E$ 表述为

$$\bar{t}_{\text{停留}} = \frac{V_R}{\Delta V_E / \Delta t_E}$$

其中 $\bar{t}_{\text{停留}}$ ：指的是反应混合物在反应器中的平均停留时间。

本发明的方法原则上可以在设计上能够同时加入起始混合物和除去产物混合物的反应器中实施。适合的反应器是本领域熟练技术人员所熟知的。例如包括流动管、串联的搅拌罐及连续的搅拌罐反应器。与之相比有简单的搅拌罐（间歇式反应器、搅拌罐反应器），该类反应器尽管允许引入起始混合物但并不能同时除去产物混合物。

其中可用于本发明的流动反应器包括所谓的连续活塞流反应器（CPFR），如连续管状反应器，可能带有下游计量装置，带有带式反应器的两组分混合器、挤出式反应器和塔式反应器和连续线性流动反应器。

在本发明的范围内，串联由系列连接的反应器组成。例子包括塔式串联、搅拌罐串联和带有下游塔式反应器的搅拌罐。

与“间歇式反应器”对比，连续搅拌罐装有一个进口和一个出口，这使得可以同时加入起始混合物和除去产物混合物。对于可用于本发明的反应器类型的进一步信息，可参考技术文献公开的内容，特别是Hans-Georg Elias中，“大分子”，第2卷，“技术：原材料-工业合成-聚合物-用途”，第5版，Basel, Heidelberg, New york; H üthig and Wepf;

1992, P109和参见H. Gerrens的“聚合反应器的选择”, Chem-Ing. Techn. 52(1980)477.

在本发明一个特别优选的实施方案中, 反应器是流动管。

实施聚合所用的催化剂包含至少一种过渡金属。为此可以用可与引发剂,或与包含可转移原子团的聚合物链形成氧化还原周期的任何过渡金属化合物。在这些周期中, 可转移原子团和催化剂可逆地形成一种化合物,其中过渡金属的氧化数升高或降低。根据假设, 自由基在该过程中被释放和被捕集, 因此自由基浓度保持非常低。但另外可能的是, 烯属不饱和单体在Y-X或Y(M)<sub>z</sub>-X键中的插入通过将过渡金属化合物加成到可转移原子团上而变得可能或得到帮助,其中Y表示要形成自由基的芯部分子, X代表可转移原子或可转移原子团,M表示单体和z表示聚合度。

用于此的过渡金属优选Cu, Fe, Cr, Co, Ni, Sm, Mn, Mo, Ag, Zn, Pd, Pt, Re, Rh, Ir, In, Yd和/或Ru, 可以用适合的氧化数。这些金属可单独使用也可作为混合物使用。根据假设, 这些金属催化聚合反应的氧化还原周期,其中例如Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>或Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>氧化还原对是活性的。因此,将金属化合物以卤化物如氯化物或溴化物,醇盐,氢氧化物,氧化物,硫酸盐,磷酸盐,或六氟磷酸盐,三氟甲烷硫酸盐的形式加入反应混合物。优选的金属化合物包括Cu<sub>2</sub>O, CuBr, CuCl, CuI, CuN<sub>3</sub>, CuSCN, CuCN, CuNO<sub>2</sub>, CuNO<sub>3</sub>, CuBF<sub>4</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO), Cu(CF<sub>3</sub>COO), FeBr, RuBr<sub>2</sub>, CrCl<sub>2</sub>和NiBr<sub>2</sub>。

但也可使用具有较高氧化数的化合物,如CuBr<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuO, CrCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和FeBr<sub>3</sub>。在这些情况下, 反应可利用标准的自由基源,如AIBN而引发。在这种情况下, 过渡金属化合物首先被还原, 因为它们与产生自标准自由基源的自由基反应。这种工艺是反向ATRP,例如由Wang和Matyjaszewski描述于Macromolecule(1995), Vol.28, pp.7572-7573。

另外,过渡金属可以具有氧化数零的金属,尤其与本文上述化合物的混合物的形式用于催化,例如描述于国际专利申请WO 98/40415。在

这些情况下,可以增加转化的反应速率。根据假设,催化活性过渡金属化合物的浓度因此通过使具有高氧化数的过渡金属与金属过渡金属成比例而增加。

在本发明的范围内,聚合反应在铜作为催化剂的存在下发生特别有利。关于此,在本发明这一实施方式的意义上对本发明重要的是在聚合反应过程中作为氧化数(I)和(II),优选氧化数(+1)的氧化铜存在于聚合反应组合物中的铜的浓度。具有氧化数(+2)的铜是否也可实际存在,而且如果这样,它与聚合反应进程是否相关对本发明的这一实施方式本身并不重要。但利用所采用的测定方法,具有氧化数(+2)的铜的浓度与具有氧化数(+1)的铜一起被平衡。具有氧化数(0)的铜在聚合反应组合物中的浓度可远高于值200 ppm,没有上限,只要具有氧化数(I)和(II)的铜的浓度足够低。

结合用于本发明的单体,甚至非常低浓度的具有氧化数(I)和(II)的铜也惊人地得到具有较窄分布的聚合物。在这种情况下,具有数(I)和(II)的氧化铜在组合物中的浓度可以优选最高200 ppm,特别最高150 ppm和尤其优选最高100 ppm,相对总组合物的重量。铜的浓度(ppm)是指基于总组合物的重量计的Cu(I)和Cu(II)重量之和。根据具体的聚合反应组合物,用于催化ATRP所需的氧化铜的最低浓度可在适当确定的范围内变化。一般来说,至少5-10 ppm是有利的。超过10 ppm,适当地20ppm和更多的浓度是优选的。非常合适的范围包括10-200 ppm,优选20-200 ppm和非常优选50-200 ppm。对于大多数场合,50-100 ppm的范围被认为是最佳的。

对本发明较长链的某些单体的ATRP有益的氧化铜可由各种来源产生。

在该工艺的第一特别优选的变型中,本发明工艺特征在于金属铜在聚合反应组合物中用作具有氧化数(I)和(II)的铜的来源。

金属铜可以任何所需形式加入反应混合物。优选的铜源特别包括铜片,铜线,铜箔,铜屑,铜金属网,铜辫,铜纺织品和/或铜粉以及铜尘。关于此,可容易再次从聚合物组合物中分离的来源,如铜片,铜线,铜箔和铜

辨相对不太容易分离的来源,如铜粉或铜尘是优选的。

在本发明一个特别有利的实施方案中,催化剂是反应器材料的一种组分或者形成全部的反应器材料。在一个最优选的实施方案中,反应器是一种铜质流动管。

在本发明方法的另一个特定的变型中,一种铜盐在聚合反应组合物中用作氧化数(I)和(II)的铜源。根据本发明用作铜源的优选金属化合物包括卤化物如氯化物或溴化物,醇盐,氢氧化物,氧化物,磷酸盐或六氟磷酸盐,三氟甲烷硫酸盐。优选的金属化合物包括 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuN}_3$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{CuNO}_2$ ,  $\text{CuNO}_3$ ,  $\text{CuBF}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ 和/或 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ 。

在本发明一个特别优选的实施方案中,铜卤化物,特别是适合的是铜(I)氯化物用作铜盐。

为了确定根据本发明相关的具有氧化数(I)和(II)的铜的量(浓度),以下方法可例如根据铜源的性质而采用。

如果金属铜被选作铜源,金属铜源可在聚合反应结束时从组合物中去除,例如从批料中萃取或通过过滤分离。剩余的聚合物组合物中的铜浓度可通过ICP光谱学(原子发射光谱)之类的技术而确定,如果需要在已进行本身已知的蒸煮步骤之后。这样,确定了在聚合反应过程中由铜源(氧化)释放的铜(I)+铜(II)的量和因此的浓度。

如果铜化合物(铜盐)被选作来源,确定起始重量是足够的并据此推导出存在于该体系中的铜的最大量。

以上提及的单体利用包含可转移原子团的引发剂而聚合。一般来说,这些引发剂可描述为结构式 $\text{Y}-(\text{X})_m$ ,其中Y和X具有前面所述的含义,和m表示1-10的整数,取决于基团Y的官能度。如果 $m>1$ ,各种可转移原子基团X可具有不同的含义。如果引发剂的官能度 $>2$ ,得到星型聚合物。优选的可转移原子或原子团是卤素,如Cl,Br和/或I。

如上所述,假设基团Y形成用作引发剂分子的自由基,其中该自由基加成到烯属不饱和单体上。因此基团Y优选具有可稳定该自由基

的取代基。除了别的，这些取代基包括-CN,-COR和-CO<sub>2</sub>R,其中R在每种情况下表示烷基或芳基基团,或芳基和/或杂芳基基团。

烷基基团是具有1-40个碳原子的饱和或不饱和,支化或直链烃基团,如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,2-甲基丁基,戊烯基,环己基,庚基,2-甲基庚烯基,3-甲基庚基,辛基,壬基,3-乙基壬基,癸基,十一基,4-丙烯基十一基,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,鲸蜡基二十烷基,二十二烷基和/或二十烷基三十四基。

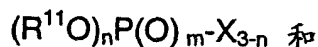
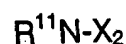
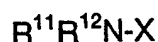
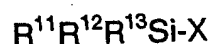
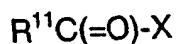
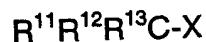
芳基基团是在芳族环中具有6-14个碳原子的环状芳族基团。这些基团可被取代。取代基的例子是具有1-6个碳原子的直链和支化烷基基团,如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,2-甲基丁基或己基;环烷基基团如环戊基和环己基;芳族基团如苯基或萘基;氨基基团,醚基团,酯基团以及卤化物。

芳族基团的例子包括苯基,二甲苯基,甲苯甲酰,萘基或联苯基。

术语“杂芳基”表示杂芳族环体系,其中至少一个CH基团被N取代或两个相邻的CH基团被S,O或NH取代,如也可包含以上提及的取代基的噻吩,呋喃,吡咯,噻唑,咪唑,吡啶,嘧啶和苯并[a]呋喃基团。

根据本发明可以使用的引发剂可以是包含一个或多个可在聚合反应条件下通过自由基机理转移的原子或原子团的任何化合物。

合适的引发剂包括具有以下结构式的那些:



其中X选自Cl,Br,I,OR<sup>10</sup>[其中R<sup>10</sup>表示具有1-20个碳原子的烷基基团,其中每个氢原子独立地被卤化物,优选氟化物或氯化物取代,具有2-20个碳原子的链烯基,优选乙烯基,具有2-10个碳原子的炔基,优选乙炔基,可被1-10个卤素原子或具有1-4个碳原子的烷基基团取代的苯基,或芳烷基(芳基-取代的烷基,其中芳基基团是苯基或取代的苯基和烷基基团表示具有1-6个碳原子的烷基,如苄基)];SR<sup>14</sup>,SeR<sup>14</sup>,OC(=O)R<sup>14</sup>,OP(=O)R<sup>14</sup>,OP(=O)(OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>,OP(=O)OR<sup>14</sup>,O-N(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>,S-C(=S)N(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>,CN,NC,SCN,CNS,OCN,CNO和N<sub>3</sub>,其中R<sup>14</sup>表示芳基基团或具有1-20,优选1-9个碳原子的直链或支化烷基基团,其中两个R<sup>14</sup>基团(如果存在)可共同形成5,6或7元杂环;和R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>独立地选自氢,卤素,具有1-20,优选1-10和尤其优选1-6个碳原子的烷基基团,具有3-8个碳原子的环烷基基团,R<sup>8\*</sup><sub>3</sub>Si,C(=Y\*)R<sup>5\*</sup>,C(=Y\*)NR<sup>6\*</sup>R<sup>7\*</sup>,其中Y\*,R<sup>5\*</sup>,R<sup>6\*</sup>和R<sup>7\*</sup>定义如上,COCl,OH,(优选基团R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>中的一个为OH),CN,具有2-20个碳原子,优选2-6个碳原子的链烯基或炔基基团和尤其优选烯丙基或乙烯基,环氧烷基,缩水甘油基,被环氧烷基或缩水甘油基,芳基,杂环基,芳烷基,链烯基(芳基取代的链烯基,其中芳基定义如上和链烯基是被一个或两个C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基基团和/或卤素原子,优选被氟取代的乙烯基)取代的具有2-6个碳原子的亚烷基或亚链烯基基团,具有1-6个碳原子的烷基基团,其中一个至所有的氢原子,优选一个氢原子被卤素(如果一个或多个氢原子被替换,优选氟或氯,和如果一个氢原子被替换,优选氟,氯,或溴)取代,被1-3个取代基(优选1个)取代的具有1-6个碳原子的烷基基团,所述取代基选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基,芳基,杂环基,C(=Y\*)R<sup>5\*</sup>(其中R<sup>5\*</sup>定义如上),C(=Y\*)NR<sup>6\*</sup>N<sup>7\*</sup>(其中R<sup>6\*</sup>和R<sup>7\*</sup>定义如上),环氧烷基和缩水甘油基;(优选不超过2个的基团R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>是氢,和尤其优选最多一个基团R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>是氢);m=0或1;和m表示0,1或2。

尤其优选的引发剂包括苄基卤化物,如对氯甲基苯乙烯,α-二氯二甲苯,α,α-二氯二甲苯,α,α-二溴二甲苯和六(α-溴甲基)苯,苄基氯,苄基溴,1-溴-1-苯基乙烷和1-氯-1-苯基乙烷;在α-位上被卤化的羧酸衍生物,如2-溴丙酸丙基酯,2-氯丙酸甲基酯,2-氯丙酸乙基酯,2-溴丙酸甲基



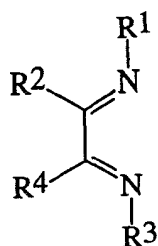
酯,2-溴异丁酸乙基酯;甲苯磺酰卤如对甲苯磺酰氯;烷基卤如四氯甲烷,三溴甲烷,1-乙烯基乙基氯化物,1-乙烯基乙基溴化物;和磷酸酯的卤素衍生物,如二甲基磷酰氯。

引发剂一般以 $10^{-4}$  mol/L-3 mol/L,优选 $10^{-3}$  mol/L- $10^{-1}$  mol/L和尤其优选 $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L- $5 \cdot 10^{-1}$  mol/L的浓度使用,但这些值不理解为限定性的。根据引发剂与单体的比率,得到聚合物的分子量,如果整个单体反应的话。优选该比率是 $10^{-4}$ :1至0.5:1,尤其优选 $1 \cdot 10^{-3}$ :1至 $5 \cdot 10^{-2}$ :1。

聚合反应在可与一种或多种金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下发生。除了其它作用,这些配体用于增加过渡金属化合物的溶解度。配体的进一步重要的功能在于防止形成稳定的有机金属化合物。这是尤其重要的,因为这些稳定的化合物在所选反应条件下不聚合。进一步设想,该配体有助于夺取可转移原子团。

这些配体本身是已知的且例如描述于国际专利申请WO 97/18247和WO 98/40415。这些化合物一般包含一个或多个可用于键接金属原子的氮,氧,磷和/或硫原子。这些配体中的许多可一般表示为结构式 $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ ,其中 $R^{16}$ 和 $R^{17}$ 独立地表示H,可以任选地被取代的 $C_1-C_{20}$ 烷基,芳基,杂环基。除了别的,这些取代基包括烷氧基基团和烷基氨基基团。 $R^{16}$ 和 $R^{17}$ 可以任选地形成饱和,不饱和或杂环环。 $Z$ 表示O,S,NH, $NR^{19}$ 或 $PR^{19}$ ,其中 $R^{19}$ 具有与 $R^{16}$ 相同的含义。 $R^{18}$ 独立地表示具有1-40个C原子,优选2-4个C原子二价基团,它可以是直链,支化或环状的,如亚甲基,亚乙基,亚丙基或亚丁基基团。烷基和芳基的含义以上已进行解释。杂环基团是具有4-12个碳原子的环状基团,其中该环的一个或多个 $CH_2$ 基团被杂原子基团,如O,S,NH和/或NR替换,其中基团R具有与 $R^{16}$ 相同的含义。

其它类型的合适配体可表示为结构式



(VII)

其中 $R^1, R^2, R^3$ 和 $R^4$ 独立地表示 $H, C_1-C_{20}$ 烷基,芳基,杂环基和/或杂芳基基团,其中基团 $R^1$ 和 $R^2$ 或相应地 $R^3$ 和 $R^4$ 可共同形成饱和或不饱和环。

在这一点上,优选的配体是包含N原子的螯合物配体。

除了别的,优选的配体包括三苯基磷烷,2,2-双吡啶,烷基-2,2-双吡啶,如4,4-二-(5-壬基)-2,2-双吡啶,4,4-二-(5-庚基)-2,2-双吡啶,三(2-氨基乙基)胺(TREN), $N, N, N', N', N''$ -五甲基二亚乙基三胺,1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺和/或四甲基亚乙基二胺。进一步优选的配体例如描述于国际专利申请WO 97/47661。配体可单独或作为混合物使用。

这些配体可现场与铜金属或铜化合物形成配位化合物,或它们可首先合成为配位化合物并随后加入反应混合物。

配体与过渡金属铜的比率取决于配体的配位基数和铜的配位数。一般来说,摩尔比是100:1-0.1:1,合适地10:1-0.1:1,优选6:1-0.1:1和尤其优选3:1-0.5:1,但这些值不理解为限定性的。

单体,铜催化剂,配体和引发剂根据所需聚合物溶液而选择。根据假设,铜-配体配合物和可转移原子团之间的高反应速率常数对窄分子量分布是必要的。如果该反应速率常数太低,自由基的浓度变得太高,因此出现导致宽分子量分布的典型的终止反应。交换速率例如取决于可转移原子团,过渡金属和配体。

本发明工艺可作为本体聚合反应而无溶剂地进行。本体聚合反应导致非常良好的结果。在该工艺的优选实施方案中,使用非极性溶剂。当然,具有氧化数(I)和(II)的铜的浓度不能超过本文以上规定的值。

非极性溶剂包括烃溶剂,例子是芳族溶剂如甲苯,苯和二甲苯,和饱和烃如环己烷,庚烷,辛烷,壬烷,癸烷,十二烷,它们也可以为支化形式。这些溶剂可单独以及作为混合物使用。尤其优选的溶剂是矿物油和合成油以及其混合物。其中,矿物油是尤其优选的。

矿物油本身是已知的且可购得。它们一般通过蒸馏和/或精制和如

果需要进一步纯化和炼冶工艺得自石油或粗油,其中术语矿物油尤其指粗油或石油的较高沸点的级分。一般来说,矿物油在5000 Pa下的沸点高于200°C,优选高于300°C。也可通过页岩油的低温碳化,烟煤的焦化,在排出空气情况下的褐煤蒸馏以及烟煤或褐煤的氢化而合成。小比例的矿物油另外由源自植物(如西蒙得木油,菜油)或动物(如牛脚油)的原料得到。因此,矿物油包含各种比例的芳族,环状,支化和直链烃,取决于来源。

一般来说,粗油或矿物油中区别为石蜡基,环烷烃和芳族级分。其中术语石蜡基级分表示相对长链或高度支化的异烷烃,和环烷烃级分表示环烷烃。另外,根据其来源和炼冶工艺,矿物油包含不同的比例的正烷烃,具有低支化度的异烷烃,所谓的单甲基-支化石蜡,和具有杂原子,尤其O,N和/或S并因此具有极性性能的化合物。正烷烃在优选的矿物油中的比例低于3 wt%,包含O,N和/或S的化合物的比例低于6 wt%。芳族化合物和单甲基-支化石蜡的比例一般分别是0-30 wt%。根据一个有益的方面,矿物油主要包含环烷和石蜡基烷烃,它们一般来说包含超过13,优选超过18和尤其优选超过20个碳原子。这些化合物的比例一般 $\geq 60$  wt%,优选 $\geq 80$  wt%,但这些值不理解为限定性的。

使用常规技术如脲分离和硅胶液体色谱对尤其优选的矿物油进行的分析表明,例如,以下组成,其中百分数值是指正在使用的具体矿物油的总重:

具有约18-31个C原子的正烷烃:

0.7-1.0%,

具有18-31个C原子的低支化的烷烃:

1.0-8.0%,

具有14-32个原子的芳族化合物:

0.4-10.7%,

具有20-32个C原子的异烷烃和环烷烃:

60.7-82.4%,

极性化合物:

0.1-0.8%

损失:

6.9-19.4%。

对矿物油分析的有价值的信息以及对具有不同组成的矿物油的列举可例如在Ullmanns工业化学百科全书(第五版CD-ROM,1997,关键词“润滑剂和相关产品”)中找到。

除了别的,合成油包括有机酯,有机醚如硅氧烷油,和合成烃,尤其聚烯烃。它们通常比矿物油多少更加昂贵,但在以下性能方面具有优点。进一步的说明可在基础油型的5 API分类(API:美国石油协会)中找到,其中这些基础油可尤其优选用作溶剂。

这些溶剂在过滤之前或过程中,优选以相对混合物总重1-99 wt%,尤其优选5-95 wt%和最优选10-60 wt%的比例使用。

聚合反应可在正常压力,减压或过压的压力下进行。聚合反应温度也并不重要。但一般来说,该值是-20至200℃,优选0-130<sup>0</sup>C和尤其优选60-120<sup>0</sup>C,但这些值不理解为限定性的。

利用本工艺,可以一种简单的方式得到具有预定结构的聚合物。这些可能性来自该聚合反应工艺的“活性”特性。除了别的,这些结构包括嵌段共聚物如两嵌段和三嵌段共聚物,梯度共聚物,星型聚合物,高度支化聚合物,具有反应性端基团的聚合物和接枝共聚物。根据本发明优选具有非统计结构的共聚物,特别是二嵌段、三嵌段或梯度共聚物,例如,可通过将第二种单体混合物并且若需要再配另一种单体混合物计量到事先在本发明方法中合成的聚合物中而得到该类共聚物。

在本发明的范围内,有利的方法包括下面的步骤:

- a)根据本发明烯属不饱和单体用连续法聚合,
- b)将a)所得的含金属反应产物加到单体接收器中,和
- c)计量到含烯属不饱和单体的组合物中,由此引发进一步的ATRP聚合。

c)中的聚合以间歇或连续法实施。

另一有利的方法包括下面的步骤:

a)用含有可转移原子团的引发剂和一种或多种包含至少一种过渡金属的催化剂,在可与金属催化剂形成配位化合物的配体存在下,以间歇法聚合烯属不饱和单体,

c)计量到含烯属不饱和单体的组合物中,由此引发进一步的ATRP聚合,

其中c)中的聚合以间歇或连续法实施。

在本发明范围内合成的聚合物一般具有分子量1,000-1,000,000 g/mol,优选 $7 \times 10^3$ - $500 \times 10^3$  g/mol,特别优选地 $7 \times 10^3$ - $300 \times 10^3$  g/mol;但这些值不理解为限定性的。这些值是指该组合物中的多分散聚合物的重均分子量。

ATRP与常规自由基聚合反应工艺相比的特殊优点在于,可以合成出具有窄分子量分布的聚合物。以下内容不理解为限定性的,通过本发明工艺得到的聚合物具有多分散性(表示为 $M_w/M_n$ )1-12,优选1-4.5,特别优选1-3和最优选1.05-2。

如按照本发明常见的低浓度催化剂一般在预期场合中不造成影响,因此无需分离催化剂。

对于其中甚至本发明低浓度可造成影响的特殊场合,溶解的铜可通过固体-液体分离方法而分离。色谱,离心和过滤是用于此技术的例子。

优选催化剂通过过滤而去除。为此,过渡金属的氧化数在聚合反应之后升高。过渡金属的氧化导致催化剂溶解度降低,其程度取决于一种或多种配体的选择,因此过渡金属可在介电常数 $\leq 4$ ,优选 $\leq 3$ 和尤其优选 $\leq 2.5$ 的溶剂,尤其矿物油的存在下过滤分离。

过渡金属的氧化可使用已知的氧化剂如氧, $H_2O_2$ 或臭氧而实现。优选催化剂用大气氧进行氧化。无需对过渡金属或过渡金属化合物完全氧化。在许多情况下足够的是,将该组合物与大气氧接触几分钟以保证过渡金属化合物充分沉淀。

过滤本身是已知的且例如描述于Ullmann's工业化学百科全书(第五版,关键词“过滤”)。优选该组合物在压差0.1-50巴,优选1-10巴和尤其

优选1.5-2.5巴下使用具有筛尺寸 $0.01\mu\text{m}$ -1 mm,优选 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 和尤其优选 $10\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 的过滤器纯化。这些值要理解为参考点,因为纯化还取决于溶剂的粘度和沉淀物的颗粒尺寸。

过滤在类似于聚合反应的温度范围内进行,其上限范围取决于聚合物的溶解度。下限由溶液的粘度决定。

如此合成的聚(甲基)丙烯酸酯组合物可例如用作润滑油中的添加剂而无需纯化。另外,聚合物可从组合物中分离。为此,聚合物可通过沉淀从组合物中分离。

以下通过实施例和对比实施例更详细描述本发明,但本发明不理解为局限于这些实施例。

#### 起始物

称量出所要使用的DPMA(甲基丙烯酸十二烷基十五烷基酯),允许纯度98%。EBiB(2-溴异丁酸乙酯)和PMDETA(五甲基二亚乙基三胺)得自Aldrich,而且与MMA(甲基丙烯酸甲酯)(Rohm & Haas)一起作为起始部分称出,假设纯度100%。所用的石蜡油是由Petro Canada制造的100N油。

#### 实施例1:

将长度2m、厚7mm的卷绕铜管和(管壁直径2mm)浸入一可加热的水浴中用于连续ATRP反应。借助计量泵,将500ml包含425ml重量比为0.85:0.15的甲基丙烯酸十二烷基十五烷基酯(DPMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的一种混合物、75ml的100N油、10mmol的五甲基二亚乙基三胺(PMEDTA)及10.25mmol的2-溴异丁酸乙酯(EBiB)加到该管中。这对应于80,000g/mol的目标分子量。调节计量速率以便保证在加热到90℃的铜管中的停留时间为3小时45分钟-4小时。所得聚合物颜色浅绿,通过铜管之后将其连续直接收集。定期对反应产物进行GPC分析,所得值示于表1。理论和实验的Mn值一致性很好以及窄的分子量分布证明发生了一种可控的聚合工艺。转化率为98%。

表1: 为加工时间函数的连续ATRP法的Mn和PDI值(单体混合物在反应器中的停留时间保持恒定为大约4小时)。

样品	时间[h]	Mn[g/mol]	PDI
1-1	1	46,500	1.72
1-2	3	45,900	1.5
1-3	4	52,700	1.47
1-4	27	88,400	1.42

### 实施例2:

将长度2m、厚7mm的卷绕铜管(管壁直径2mm)浸入一可加热的水浴中用于连续ATRP反应。借助计量泵,将50.0ml包含42.5ml重量比为0.85:0.15的甲基丙烯酸十二烷基十五烷基酯(DPMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的一种混合物、75ml的100N油、10mmol的五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)及10.25mmol的2-溴异丁酸乙酯(EBiB)加到该管中。这对应于8,000g/mol的目标分子量。

在铜管中大约45分钟的流动时间后,以此方式实施的连续法的反应产物直接加到450ml包含382.5ml重量比为0.85:0.15的甲基丙烯酸十二烷基十五烷基酯(DPMA)和甲基丙烯酸甲酯与67.5ml的100N油的一种混合物,之后在90℃的水浴中进行进一步聚合。

第一个反应步骤中连续合成的聚合物的GPC分析显示Mn值为14,000, Mw/Mn值为1.16, 转化率为95%。第二个反应步骤即间歇聚合的GPC结果总结于表2。这些数值再一次证明发生了可控的聚合。转化率为98%。因此,向单体接收器中加入少量连续合成的聚合物(含铜物料与单体接收器的体积比=0.1:1)就足以实施ATRP法。

表2: ATRP间歇法的Mn和PDI值,该法通过加入连续合成的ATRP产物而催化。

样品	时间[h]	Mn[g/mol]	PDI
2-1	4	25,400	1.17
2-2	10	122,000	1.32

在本发明范围内,术语“单体接收器”可以指一种含有一种或多种单体以及任选的其它组分的反应容器或装置。加入适当的物料或物料混合物后可以发生反应,例如聚合反应。但是术语“单体接收器”

---

也可以在容器方面使用，仅用于暂时接收物料或物料混合物，例如用于中间存放反应混合物。