

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 63/82

C08G 69/10 C08G 69/14

C08G 77/08 C08G 85/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98115097.7

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1149247C

[22] 申请日 1998.5.22 [21] 申请号 98115097.7

[30] 优先权

[32] 1997.5.22 [33] JP [31] 132342/1997

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 升忠仁 清野真二 林贵臣

高木卯三治

审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

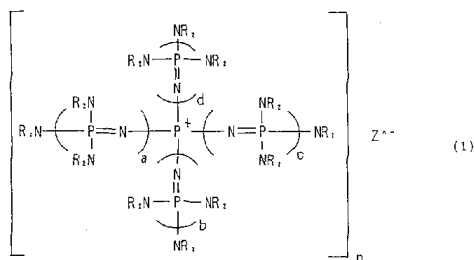
代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 聚合物的制备方法

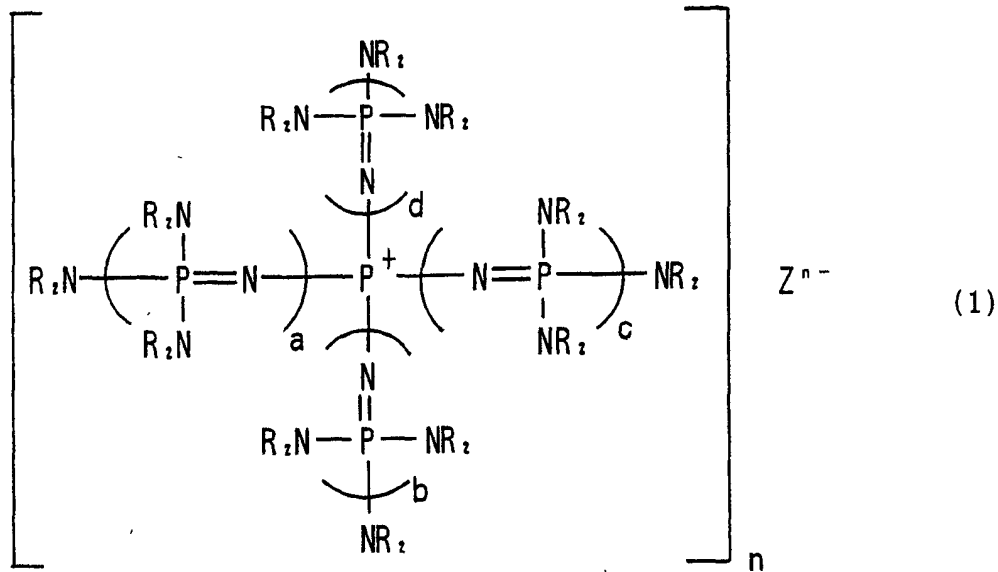
[57] 摘要

本发明公开一种聚合物的制法，包括在化学式(1)表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐的存在下或在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物的存在下进行 4~10 元可开环聚合的环状单体的开环聚合反应。式(1)中，n、Z<sup>n+</sup>、a、b、c、d 和 R' s 含义如说明书所述。本发明方法可以在一种引发剂的存在下通过 4~10 元可开环聚合的环状单体的开环聚合反应来制备聚合物，其中该引发剂在制备和加工过程中不会产生任何特殊问题并且完全不含金属组分和无残余气味。



ISSN 1008-4274

- 1、一种聚合物的制备方法，其包括在由化学式(1)表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐的存在下或在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物的存在下进行选自内酯、内酰胺、交酯、环状碳酸酯、 $\alpha$ -氨基酸 N-羧酸酐、环状磷酸酯、环状磷酯、六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷的4~10元可开环聚合的环状单体的开环聚合反应，



其中，

$n$  是 1~8 的整数，并且表示磷腈鎓阳离子的数目，

- 10  $\text{Z}^{n-}$  是通过从最多具有 8 个活性氢原子的活性氢化合物释放  $n$  个质子而得到的  $n$  价活性氢化合物的阴离子，

$a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  各自独立地表示 3 或小于 3 的正整数或表示 0，并且它们同时不全为 0，

- 15  $R$  是相同的或不同的具有 1~10 个碳原子的烃，并且位于每个相同氮原子上的二个  $R$  可以偶合在一起以形成环状结构。

2、根据权利要求 1 的方法，其中 4~10 元可开环聚合的环状单体选自内酯、交酯、环状碳酸酯、 $\alpha$ -氨基酸 N-羧酸酐和环状硅氧烷。

3、根据权利要求 1 的方法，其中 4~10 元可开环聚合的环状单体选自内酯和交酯。

- 20 4、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式(1)表示的活性氢

化合物的磷腈鎓盐中  $n$  是 1~3 的整数。

5、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  独立地表示 2 或小于 2 的正整数或表示 0。

5        6、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  独立地表示 (1,1,1,1)、(0,1,1,1) 和 (0,0,1,1) 的配合值，而不考虑  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  的顺序。

7、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐中  $R$  是相同的或不同的具有 1~10 个碳原子的脂族烃基  
10 团。

8、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐中  $R$  是相同的或不同的具有 1~3 个碳原子的脂族烃基  
团。

9、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性氢  
15 化合物的磷腈鎓盐中位于每个相同氮原子上的  $R$  可以偶合在一起以形成一种环结构；并且所形成的包括氮原子在内的环状氨基基团是一种在环中具有 4~6 个碳原子的环状仲氨基基团。

10、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性  
20 氢化合物的磷腈鎓盐中位于每个相同氮原子上的  $R$  可以偶合在一起以形成一种环结构；并且所形成的包括氮原子在内的环状氨基基团是吡咯烷-1-基、哌啶-1-基、吗啉-4-基基团。

11、根据权利要求 1~3 之一的方法，其中在化学式 (1) 表示的活性  
25 氢化合物的磷腈鎓盐中提供  $Z^n$  的活性氢化合物或在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物的存在下进行的开环聚合反应中存在的活性氢化合物是一种选自水、具有 1~6 个碳原子的羧酸、具有 1~10 个碳原子的醇类、具有 2~10 个碳原子和 2~4 个羟基的多元醇、具有 6~8 个碳原子的芳族羟基化合物具有 2~10 个碳原子和 2~3 个仲氨基基团的多元胺、具有 4~  
30 10 个碳原子的饱和环状仲胺、具有 4~10 个碳原子和 2~3 个仲氨基基团的环状多胺、具有 4~7 元环的环状酰胺、和具有末端活性氢原子的选自聚氧化烯、聚酯、聚酰胺、聚交酯、多肽和聚硅氧烷以及它们的共聚物的活

性氢化合物。

12、根据权利要求1的方法，其中通过使用二个或多个4~10-元可开环聚合的环状单体来制备该聚合物。

13、根据权利要求1的方法，其中通过使用至少一个4~10元可开环聚合的环状单体和一种氧化烯化合物来制备该聚合物。

14、根据权利要求1的方法，其中通过使用至少一个4~10元可开环聚合的环状单体和环氧丙烷或环氧乙烷来制备该聚合物。

15、根据权利要求1的方法，其中通过连续使用至少一个4~10元可开环聚合的环状单体和一种氧化烯化合物来制备该聚合物。

16、根据权利要求1~3之一的方法，其中每摩尔4~10元可开环聚合的环状单体中活性氢化合物的磷腈鎓盐的含量是 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ 摩尔。

17、根据权利要求1~3之一的方法，其中，当在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物存在下进行开环聚合反应时，每摩尔活性氢化合物的磷腈鎓盐中活性氢化合物的含量是 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ 摩尔。

## 聚合物的制备方法

5 本发明涉及一种通过 4~10 元环状单体的开环聚合反应制备聚合物的方法。这样的聚合物在制备树脂材料和纤维方面是重要的。

阴离子聚合反应或亲核聚合反应是众所周知的进行可开环聚合的环状单体的开环聚合反应的方法之一。通常使用的聚合反应引发剂是碱金属或碱土金属、它们的化合物、其它金属化合物和胺类〔T.Saegusa,《开环聚合反应(1)》(Ring-opening Polymerization (1)),由 Kagaku Dojin 出版(1971),第 2.3.3 章;《聚合物功能性材料系列(2)》(Polymer Functional Material Series (2)),《聚合物的合成和反应(2)》(Synthesis and Reation of Polymer (2)),由日本聚合物协会(Polymer Society of Japan)主编,由 Kyoritsu Shuppan 公司出版(1991),第 1.2 章〕。

15 然而,在一些情况下,通过使用包括这些金属的引发剂得到的聚合物的物理性能和热稳定性明显地受到残余金属组分的损害。因此这些聚合物的制备方法需要一种特殊的方法或复杂的步骤用于充分除去这些金属组分。另一方面,非金属的胺引发剂在不充分的聚合反应活性和残余胺气味方面仍然存在问题。

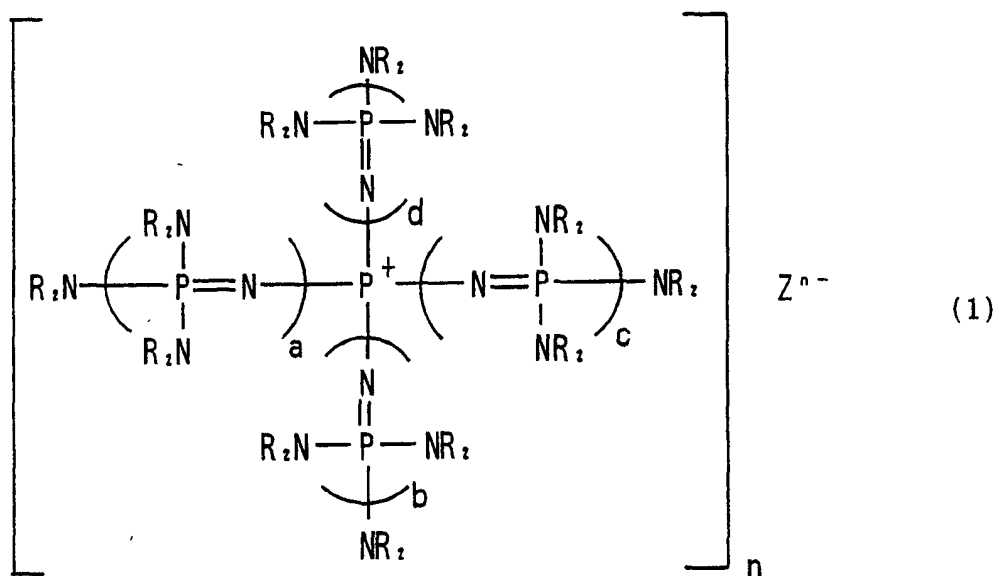
20 另外,在非金属磷腈化合物的存在下进行的内酰胺或环状硅氧烷的聚合反应是已知的(美国专利 5,399,662; Macromol.Rapid Commun.,16,449-453 (1995); Macromol.Symp.,107,331-340 (1996))。磷腈化合物具有非常强的碱性,并且在这些方法中可以作为一种有效的引发剂。然而,对于制备磷腈化合物需要复杂的步骤。另外,在制备磷腈化合物时,为了给磷腈化合物提供强的碱性性能,必须使用更强的碱性化合物例如氨基化钠。在工业生产中这些物质是非常不能令人满意的。而且,在处理磷腈化合物时,由于磷腈化合物的强碱性性能,在空气中通常出现二氧化碳产生的恶化作用。

25 本发明的目的是提供一种通过使用一种引发剂有效制备聚合物的方法,其中该引发剂在制备或加工过程中不会产生任何特殊问题并且完全不含金属组分和无残余气味,在聚合物的制备中进行 4~10 元可开环聚合的环状单体的

开环聚合反应。

为了实现上述目的，通过广泛的研究，本发明人已经发现，4~10元可开环聚合的环状单体在活性氢化合物的磷腈鎓盐的存在下或在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物的存在下可以非常有效地进行开环聚合反应。因此完成了本发明。

本发明的一方面是提供一种聚合物的制备方法，其包括在由化学式(1)表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐的存在下或在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物的存在下进行4~10元可开环聚合的环状单体的开环聚合反应。



其中，

- 10 n 是 1~8 的整数，并且表示磷腈鎓阳离子的数目，  
Z<sup>n-</sup>是通过从最多具有 8 个活性氢原子的活性氢化合物中释放 n 个质子而得到的 n 价活性氢化合物的阴离子，
- a、b、c 和 d 各自独立地表示 3 或小于 3 的正整数或表示 0，并且它们同时不全为 0，
- 15 R 是相同的或不同的具有 1~10 个碳原子的烃，并且位于每个相同氮原子上的二个 R 可以偶合在一起以形成环状结构。

在本发明中由化学式(1)表示的活性氢化合物的磷腈鎓盐的磷腈鎓阳离子是通过其中正电荷位于中心磷原子上的极限结构表现的。然而，可以存在许多其它极限结构，并且实际上电荷并不局限在整个分子上。

- 20 本发明的方法可以在一种引发剂的存在下通过 4~10 元可开环聚合的环

状单体的开环聚合反应来制备聚合物，其中该引发剂在制备和加工过程中不会产生任何特殊问题并且完全不含金属组分和无残余气味。

在本发明中，术语“4~10元可开环聚合的环状单体”表示4~10元内酯、内酰胺、交酯（ $\alpha$ -羟基羧酸的环状二聚物）、环状碳酸酯、 $\alpha$ -氨基酸 N-羧酸酐、环状磷酸酯、环状磷酯和环状硅氧烷。同样可以使用具有其它环结构的5 多环化合物，只要可开环聚合基团具有一个4~10元环。

特殊的环状单体例如包括内酯，如 $\beta$ -丙醇酸内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\delta$ -己内酯、1,4-二恶烷-2-酮、 $\epsilon$ -己内酯、6,8-二氧杂二环[3.2.1]辛-7-酮和2-氧杂二环[2.2.2]辛-3-酮；内酰胺，如 $\beta$ -丙醇酸内酰胺、 $\gamma$ -丁内酰胺、 $\delta$ -戊内酰胺、 $\epsilon$ -己内酰胺、2-氮杂二环[2.2.1]庚-3-酮和8-氧杂-6-氮杂二环[3.2.1]辛-7-酮；交酯，如乙交酯和丙交酯；环状碳酸酯，如碳酸亚乙酯和5,5-二甲基-1,3-二恶烷-2-酮、 $\alpha$ -氨基酸-N-羧酸酐，如L-丙氨酸 N-羧酸酐、DL-2-氨基硬脂酸 N-羧酸酐和 $\gamma$ -苄基 L-谷氨酸 N-羧酸酐；环状磷酸酯，如2-乙氧基-2-氧代-1,3,2-二恶正磷和2-甲氧基-2-氧代-1,3,2-二恶正磷；环状磷酯，如2-甲基-2-氧代-1,3,2-二恶正磷和2-乙基-2-氧代-1,3,2-二恶正磷；和环状硅氧烷，如六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷。只要任何其它的4~10元环状化合物可以在本发明的方法中进行开环聚合反应，那么同样可以使用这些化合物。15

可以优选使用的环状化合物是内酯，如丙醇酸内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\delta$ -己内酯、1,4-二恶烷-2-酮、 $\gamma$ -己内酯、6,8-二氧杂二环[3.2.1]辛-7-酮和2-氧杂二环[2.2.2]辛-3-酮；交酯，如乙交酯和丙交酯；环状碳酸酯，如碳酸亚乙酯和5,5-二甲基-1,3-二恶烷-2-酮； $\alpha$ -氨基酸 N-羧酸酐，如L-丙氨酸 N-羧酸酐、DL-2-氨基硬脂酸 N-羧酸酐和 $\gamma$ -苄基 L-谷氨酸 N-羧酸酐；和环状硅氧烷，如六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷。此外，在这些化合物中更优选的是内酯和交酯。20

这些4~10元可开环聚合的环状单体也可以与其它的可开环聚合的单体一起使用。因此，通过结合使用二种或二种以上4~10元可开环聚合的环状单体可以制备共聚物。此外，通过结合使用至少一种4~10元可开环聚合环状单体和一种氧化烯的化合物可以制备另一种共聚物。25

可以结合使用的氧化烯化合物的例子例如包括环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯、氧化环己烯、表氯醇、表溴醇、甲基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚和其它的环氧化合物。在这30

些化合物中, 优选使用环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和氧化苯乙烯, 更优选的是环氧丙烷和环氧乙烷, 并且环氧丙烷是最优选的。

当结合使用时, 可以结合使用二种或二种以上 4~10 元可开环聚合环状单体或单个或多个 4~10 元可开环聚合的环状单体和单个或多个氧化烯化合物。可以采用同时使用的方法、依次使用的方法或依次和重复使用的方法。

当通过使用二种或二种以上单体同时进行聚合反应时, 可以得到具有相对高的混乱度的共聚物, 虽然该混乱度随这些单体的反应性之间的差异而变化。当依次聚合二种或二种以上单体时, 可以得到包括二个或二个以上嵌段的嵌段共聚物。当重复进行这样的依次聚合反应时可以得到更复杂的嵌段共聚物。

特别地, 优选通过依次使用至少一个 4~10 元可开环聚合环状单体和一个氧化烯化合物来制备嵌段共聚物。在这样的共聚物中使用的氧化烯化合物优选是环氧丙烷和环氧乙烷、更优选的是环氧丙烷。

在本发明的化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈盐中符号 a、b、c 和 d 独立地表示 3 或小于 3 的正整数或表示 0, 并且它们不同时全为 0。优选地, 它们独立地是 2 或小于 2 的正整数或 0, 更优选的配合值是 (2,1,1,1)、(1,1,1,1)、(0,1,1,1)、(0,0,1,1) 和 (0,0,0,1) (不考虑 a、b、c 和 d 的顺序), 最优选的配合值是 (1,1,1,1)、(0,1,1,1) 和 (0,0,1,1)。

在本发明的化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈盐中 R's 是相同的或不同的具有 1~10 个碳原子的脂族或芳族烃基团。R 特别是选自脂族和芳族的烃基团, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、烯丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、2-丁烯基、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、异戊基、叔戊基、3-甲基-2-丁基、新戊基、正己基、4-甲基-2-戊基、环戊基、环己基、1-庚基、3-庚基、1-辛基、2-辛基、2-乙基-1-己基、1,1-二甲基-3,3-二甲基丁基 (俗名: 叔辛基)、壬基、癸基、苯基、4-甲基苯基、苄基、1-苯乙基和 2-苯乙基。在这些基团中, 优选使用具有 1~10 个碳原子的脂族烃基团; 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、叔戊基和 1,1-二甲基-3,3-二甲基丁基; 更优选的是具有 1~3 个碳原子的脂族烃基团如甲基、乙基、正丙基和异丙基; 最优选的是甲基和乙基。

在化学式(1)表示的活性氢化合物的磷腈盐中位于每个相同氮原子上的 R's 可以偶合在一起以形成一种环结构;并且所形成的包括氮原子在内的

环状氨基基团是环状仲氨基基团。环状仲氨基基团在环中优选可以包括 4~6 个碳原子, 结果形成 5~7 元环。

环状仲氨基基团的例子例如是吡咯烷-1-基、哌啶-1-基、吗啉-4-基基团和甲基-或乙基-取代的这些基团。在它们中, 优选使用未取代的吡咯烷-1-基、哌啶-1-基和吗啉-4-基基团。在化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈  
5 脲盐中的部分和全部氮原子可以形成这样的环状结构。

在本发明的化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷腈脲盐中提供  $Z^{n-}$  (其是活性氢化合物的  $n$  价阴离子) 的活性氢化合物或在活性氢化合物和活性氢化合物的磷腈脲盐的存在下进行的开环聚合反应中存在的活性氢化合物是最大具有 8 个活性氢原子的有机化合物和包括一种在氧原子或氮原子上具有一个活性氢原子的活性氢化合物。  
10

在一个氧原子上具有一个活性氢原子的活性氢化合物的例子例如包括水; 具有 1~20 个碳原子的羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、己酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、苯乙酸、二氢肉桂酸、环己烷羧酸、苯甲酸、对-甲基苯甲酸和萘-2-羧酸; 具有 2~20 个碳原子和 2~6 个羧基的多元羧酸,  
15 例如草酸、丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、己二酸、衣康酸、丁烷四羧酸、苯二甲酸、间苯二酸、对苯二酸、偏苯三酸和 1,2,4,5-苯四酸; 氨基甲酸, 例如  $N,N$ -二乙基氨基甲酸、吡咯烷酮- $N$ -羧酸、苯胺- $N$ -羧酸和 2,4-甲苯二氨基- $N,N'$ -二羧酸; 具有 1~20 个碳原子的醇类, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异戊醇、叔戊醇、正辛醇、月桂醇、鲸蜡醇、环戊醇、环己醇、烯丙醇、巴豆醇、甲基乙烯甲醇、苜醇、1-苯乙醇、三苯甲醇和肉桂醇; 具有 2~20 个碳原子和 2~8 个羟基的多元醇,  
20 例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、二甘油、季戊四醇和二季戊四醇; 糖类和其衍生物, 例如葡萄糖、山梨糖醇、右旋糖、果糖和蔗糖; 和具有 6~20 个碳原子和 1~3 个羟基基团的芳族羟基化合物, 例如苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、茴香醚、2-萘酚、萘-2,6-二醇和双苯酚-A。

在氮原子上具有一个活性氢原子的活性氢化合物的例子例如是具有 1~20 个碳原子的脂族或芳族伯胺, 例如甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、仲丁胺、叔丁胺、环己胺、苜胺、 $\beta$ -苯基乙胺、苯胺、邻甲苯胺、间  
30

甲苯胺和对甲苯胺；具有 2~20 个碳原子的脂族或芳族仲胺，例如二甲胺、甲基乙胺、二乙胺、二正丙胺、乙基正丁胺、甲基仲丁胺、二苯胺、二环己胺、N-甲基苯胺和二苯胺；具有 2~20 个碳原子的和 2~3 个伯胺基团或仲氨基基团的多元胺，例如乙二胺、二(2-氨基乙基)胺、1,6-己二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、三(2-氨基乙基)胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺和二(2-甲基氨基乙基)胺；具有 4~20 个碳原子的饱和环状仲胺，例如吡咯烷、哌啶、吗啉和 1,2,3,4-四氢喹啉；具有 4~20 个碳原子的不饱和的环状仲胺，例如 3-吡咯啉、吡咯、呋啉、咪唑、咪唑、吡唑和嘌呤；具有 4~20 个碳原子和 2~3 个仲氨基基团的环状多元胺，例如哌嗪、吡嗪和 1,4,7-三氮杂环壬烷；具有 2~20 个碳原子的不取代的或 N-单取代的酸酰胺，例如乙酰胺、丙酰胺、N-甲基丙酰胺、N-甲基苯甲酰胺和 N-乙基硬脂酰胺；4~7 元环状酰胺，例如 $\beta$ -丙内酰胺、2-吡咯烷酮、 $\delta$ -戊内酰胺和 $\epsilon$ -己内酰胺；和具有 4~10 个碳原子的二羧酸酰亚胺，例如琥珀酰亚胺、马来酰亚胺和苯二甲酰亚胺。

可以在本发明中使用的其它活性氢化合物包括具有具有末端活性氢原子的聚合物，其选自聚亚烷基氧化物，例如可以通过开环聚合反应或其它方法由亚烷基氧化物、内酯、内酰胺、交酯、环状碳酸酯、 $\alpha$ -氨基酸 N-羧酸酐、环状磷酸酯、环状磷酯和环状硅氧烷制备的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷，聚酯、聚酰胺、聚交酯、聚碳酸酯、多肽、聚磷酸酯和聚硅氧烷，以及它们的共聚物。

上述活性氢化合物包括具有二个或二个以上活性氢原子的化合物。这些活性氢原子可以被全部或部分消除以获得形成磷腈盐的阴离子。在后一种情况下，一些活性氢原子保留在化合物中。然而，由于快速完成平衡，所以可以从化合物中所有的活性氢原子位置开始进行聚合反应，并且甚至从在该体系中共同存在的不会形成磷腈盐的活性氢化合物中的活性氢原子的任何位置。

在本发明的化学式(1)表示的活性氢化合物的磷腈盐中符号 n 是 1~8 的整数，优选是 1~3 的整数。

在本发明中，在化学式(1)表示的磷腈盐中提供  $Z^n$  (其是活性氢化合物的 n 价阴离子)的活性氢化合物可以与在活性氢化合物的磷腈盐和活性氢化合物的存在下进行的开环聚合反应中存在的活性氢化合物相同，或者可以是不同的。此外，活性氢化合物可以单独使用或者作为混合物同时使用。

可以优选使用的活性氢化合物的例子包括, 例如, 水; 具有 1 ~ 6 个碳原子的羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸和己酸; 具有 1 ~ 10 个碳原子的醇类, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异戊醇、叔戊醇和正辛醇; 具有 2 ~ 10 个碳原子和 2 ~ 4 个羟基基团的多元醇, 例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油和季戊四醇; 具有 6 ~ 8 个碳原子的芳族羟基化合物, 例如苯酚、甲苯酚、二甲苯酚和茴香醚; 具有 2 ~ 10 个碳原子和 2 ~ 3 个仲氨基基团的多元胺, 例如 N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺和二(2-甲基氨基乙基)胺; 具有 4 ~ 10 个碳原子的饱和环状仲胺, 例如吡咯烷、哌啶、吗啉和 1,2,3,4-四氢喹啉; 具有 4 ~ 10 个碳原子和 2 ~ 3 个仲氨基基团的环状多元胺, 例如哌嗪、吡嗪和 1,4,7-三氮杂环壬烷; 4 ~ 7 元环状酰胺, 例如β-丙内酰胺、2-吡咯烷酮、δ-戊内酰胺和ε-己内酰胺; 和具有末端活性氢原子的聚合物, 其选自聚氧化烯, 例如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷, 聚酯、聚酰胺、聚交酯、多肽、聚硅氧烷, 以及它们的共聚物。

15 在本发明中, 例如可以通过下面描述的方法制备化学式 (1) 表示的活性氢原子的磷腈盐。

(1) 1 当量的五氯化磷与 3 当量的双取代的胺  $R_2NH$  反应, 并进一步与 1 当量的氨反应, 接着用一种碱处理产物以得到化学式 (2) 表示的 2,2,2-三(双取代的氨基)- $2\lambda^5$ -磷腈。

20



25 (2) 使化学式 (2) 表示的磷腈化合物与双(双取代的氨基)磷酰氯 {  $(R_2N)_2P(O)Cl$  } 反应以得到双(双取代的氨基)[三(双取代的氨基)正磷基亚氨基]氧化磷。用磷酰氯氯化所得到的氧化磷, 并且连续地与氨进行反应, 之后用一种碱处理以得到化学式 (3) 表示的 2,2,4,4-五个(双取代的氨基)- $2\lambda^5, 4\lambda^5$ -磷腈。

30



5

(3) 用化学式 (3) 表示的磷脒化合物代替在 (2) 中使用的由化学式 (2) 表示的磷脒化合物, 并且按照与 (2) 相同的步骤进行反应以得到在化学式 (4) 表示的化合物中  $q=3$  的低聚磷脒。

10



15

其中,  $q$  是 0 和 1~3 的整数,  $q=2$  表示双取代的胺,  $q=1$  表示化学式 (2) 的化合物,  $q=2$  表示化学式 (3) 的化合物和  $q=3$  表示在 (3) 中得到的低聚磷脒。

(4) 可以通过五氯化磷与 4 当量的  $q$  和/或 R 不同的化学式 (4) 的化合物连续反应或通过五氯化磷与 4 当量的  $q$  和/或 R 相同的化学式 (4) 的化合物同时反应来制备相对于化学式 (1) 中  $n=1$  和  $Z^n=\text{Cl}^-$  的氯化磷脒鎓。

20

(5) 为了用所希望的活性氢化合物的阴离子代替氯化磷脒鎓的氯离子, 使用相应的活性氢化合物的碱金属或碱土金属盐处理氯化磷脒。另外, 当活性氢化合物是水时, 也就是说,  $n=1$  和  $Z^n=\text{OH}^-$  时, 可以使用羟基类的离子交换树脂。因此, 一般可以得到由化学式 (1) 表示的常规的活性氢化合物的磷脒鎓盐。

25

另外, 在一些情况下, 可以得到其它类的活性氢化合物的磷脒鎓盐, 例如通过其它类的活性氢化合物与磷脒盐例如氢氧化磷脒鎓或甲氧基磷脒鎓。

在本发明中, 在上述化学式 (1) 表示的活性氢化合物的磷脒鎓盐的存在下或在所述的活性氢化合物的磷脒鎓盐和活性氢化合物的存在下聚合 4~10 元可开环聚合的环状单体。在聚合反应中使用的活性氢化合物的磷脒鎓盐的含量通常是每摩尔所述的环状单体  $1 \times 10^{-10} \sim 3 \times 10^{-1}$  摩尔, 优选是  $1 \times$

30

$10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$  摩尔。

另外，当在活性氢化合物的磷腈鎓盐和活性氢化合物的存在下进行开环聚合反应时，其中，共同存在的活性氢化合物的含量通常是每摩尔活性氢化合物的磷腈鎓盐 0 以上  $\sim 1 \times 10^6$  摩尔或更小，优选是每摩尔活性氢化合物的磷腈鎓盐  $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$  摩尔。

对本发明的方法中开环聚合反应的形式没有特殊的限制，只要可以有效将 4~10-元可开环聚合的环状单体引入与活性氢化合物的磷腈鎓盐接触，并且也可以与活性氢化合物（如果使用的话）接触，并且进一步由一种氧化烯化合物（如果结合使用的话）接触。可以采用将这些材料与溶剂（如果使用的话）同时加入的间歇方法或者连续或周期加入原料的方法。开环聚合反应的温度随单体的种类、活性氢化合物的磷腈鎓盐的种类和含量和活性氢化合物（如果同时存在的话）的种类和含量而不同。该温度通常是  $0 \sim 300$  °C，优选是  $20 \sim 250$  °C。

开环聚合反应的压力通常是 3.0MPa（绝对压力，以下相同）或更小，优选是  $0.01 \sim 1.5$  MPa, 更优选是  $0.1 \sim 1.0$  MPa。

开环聚合反应的反应时间随单体的种类、活性氢化合物的磷腈鎓盐的种类和含量和活性氢化合物（如果存在的话）的种类和含量以及反应的温度而不同。该反应时间通常是 100 小时或更小，优选是  $0.1 \sim 50$  小时。

在本发明的方法中，开环聚合反应可以在熔融态的单体中进行，而且，如果需要的话，可以使用合适的溶剂。

因此得到的聚合物可以原封未动地作为原材料使用，如果使用溶剂时，仅需要除去溶剂。在其它的情况下，可以使用酸处理所得到的聚合物以用在聚合物的末端残余的磷腈鎓阳离子取代质子并且所得到的磷腈鎓盐可以通过吸附或通过使用常规溶剂洗涤而除去。

下面将进一步详细地说明本发明。然而，应该明白该实施方案并不是对本发明的限定，而仅仅是为了帮助理解本发明。

#### 实施例 1

在 100 毫升的反应容器中，加入 17.1 克（150 毫摩尔）的  $\epsilon$ -己内酯和 301 毫克（0.390 毫摩尔）的活性氢化合物的磷腈鎓盐，四个 [三（二甲基氨基）正磷基亚基氨基]甲氧基磷  $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}\}$ 。在搅拌下，在氮气氛

下, 将该混合物加热至 180°C 以进行聚合反应 10 小时。所得到的液体具有高的粘度, 并且当温度降低至室温时固化。根据气相色谱分析法,  $\epsilon$ -己内酯完全被消耗。这样得到 17.4 克的聚合物。使用聚环氧乙烷作为参照, 通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物的数均分子量是 9700。

5 对比实施例 1

进行与实施例 1 相同的步骤, 但是, 不使用四个[三(二甲基氨基)正磷基亚基氨基]甲氧基磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-\}$ 。根据气相色谱分析法, 在理论上 $\epsilon$ -己内酯几乎被复原, 并且没有发现聚合反应。

实施例 2~4

10 使用在表 1 中表示的单体和活性氢化合物的磷脒鎓盐。这些原材料的摩尔量同样表示在实施例 1 中。反应进行的时间示于表 1 中。其它步骤与实施例 1 中进行的一样。结果列于表 1 中。

实施例 5

15 在与真空管线连接的反应容器中, 制备 100 毫升 44.5 克 (150 毫摩尔) 八甲基环四硅氧烷在甲苯中的溶液, 并且冷却至 10°C。在该溶液中加入 301 毫克 (0.390 毫摩尔) 四个[三(二甲基氨基)正磷基亚基氨基]甲氧基磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-\}$ , 并搅拌几分钟。在加入少量氯代三甲基硅烷之后, 将反应混合物浓缩至一定程度, 并倒入 300 毫升甲醇中。过滤所产生的沉淀, 并在减压下干燥。这样得到 25.3 克聚合物, 其数均分子量是 98300。

20 实施例 6

在 100 毫升的反应容器中, 加入 15.3 克 (150 毫摩尔) 的 1,3-二恶烷-2-酮和 300 毫克 (0.389 毫摩尔) 四个[三(二甲基氨基)正磷基亚基氨基]甲氧基磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-\}$ , 并在氮气氛下加热至 160°C 同时搅拌, 并且聚合 10 小时。在反应过程中发现少量泡沫。这样得到 13.1 克的聚合物, 其数均分子量是 3510。

25 实施例 7

30 在 100 毫升反应容器中, 加入 17.3 克 (150 毫摩尔) 的丙氨酸-N-羧酸酐和 312 毫克 (0.391 毫摩尔) 四个[三(二甲基氨基)正磷基亚基氨基]异丙氧基磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-\}$ , 并在氮气氛下加热至 160°C 同时搅拌, 并且聚合 10 小时。这样得到 10.1 克的聚合物, 其数均分子量是 3720。

### 实施例 8

以 1: 0.008 的摩尔比使乙二醇和四个[三(二甲基氨基)正磷基亚氨基]氢氧化磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{OH}\}$ 一起加热脱水并且作为引发剂使用。聚合环氧丙烷, 并且制备数均分子量为 783 和羟值为 143 (毫克 KOH/克聚合物) 的聚合物。不用除去所得到的聚环氧丙烷上的催化剂或进行其它的后处理, 取出 7.83 克 (10.0 毫摩尔) 的原封未动的聚合物进行进一步的聚合反应。在这部分聚合物中, 在整个末端-OH 基团上应该存在 0.08 毫摩尔的末端-O<sup>-</sup> (磷腈鎓)<sup>+</sup>基团。

将 14.4 克 (100 毫摩尔) 的丙交酯加入 7.83 克的聚合物中, 并在 180°C 下进行聚合反应 10 小时。粘度逐渐地升高, 得到一种在室温下几乎不能流动的高粘性产物。丙交酯完全被消耗, 并且产物的数均分子量是 2185。

这样得到的聚合物是一种聚丙交酯•聚环氧丙烷•聚丙交酯的嵌段共聚物。

### 实施例 9

在与真空管线连接的反应容器中加入通过在 100 克四氢呋喃 (以下简称为 THF) 中溶解 7.05 克 (9.11 毫摩尔) 的四个[三(二甲基氨基)正磷基亚氨基]氯化磷 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{Cl}\}$ 得到的溶液。在另一个与真空管线连接的反应容器中, 加入 1.03 克 (9.10 毫摩尔)  $\epsilon$ -己内酰胺在 30 毫升 THF 中的溶液。在冰水冷却下, 通过使用注射器在后一种溶液中加入 10 毫升 1.0N 正丁基锂在正己烷中的溶液, 并且搅拌 30 分钟。然后, 使用注射器将所有的己内酰胺的锂盐加入上述氯化磷腈鎓溶液中。在室温下搅拌混合物 1 小时, 并且连续地在减压下浓缩至 30 毫升。在所得到的浓缩物中加入约 30 毫升的正庚烷并且搅拌。分离出以白色沉淀形式存在的氯化锂。借助于玻璃过滤器除去沉淀物。在减压下将滤液浓缩至 50 毫升。

因此得到 $\epsilon$ -己内酰胺的磷腈鎓盐溶液。

另一方面, 在氮气氛下, 在反应器中加入 11.3 克 (100 毫摩尔) 的 $\epsilon$ -己内酰胺, 并且加入 5.0 毫升 (0.91 毫摩尔) 的上面所得到的 $\epsilon$ -己内酰胺的磷腈鎓盐溶液。通过逐渐升高温度而蒸馏掉溶剂, 最后在 180°C 下进行聚合反应 5 小时。所得到的聚合物在室温下呈固态, 其数均分子量是 9526。

### 实施例 10

制备一种 0.912 克 (5.00 毫摩尔) 的二乙二醇的二钾盐和 50 克二乙二醇二

甲基醚的混合物。在该混合物中，加入 7.91 克 (10.2 毫摩尔) 的四个 [三 (二甲基氨基) 正磷基亚基氨基] 氧化磷  $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{Cl}^-\}$ ，并且加热到 80 °C 同时搅拌 3 小时。之后，在减压下浓缩混合物至干燥。在这样得到的固体中，加入 30 毫升的 THF，并且在 60 °C 下搅拌 2 小时。过滤掉不溶解的物质，并且在减压下蒸发滤液至干燥。因此，作为固体得到二乙二醇的二磷腈盐，化学式 (1) 中  $n=2$  的一种化合物，也就是说二乙二醇的双 {四个 [三 (二甲基氨基) 正磷基亚基氨基] 磷} 盐。产量是 7.70 克。

在 17.1 克 (150 毫摩尔) 的  $\epsilon$ -己内酯中加入 0.317 克 (0.200 毫摩尔) 的二磷腈盐，在氮气氛下，在 180 °C 下进行聚合反应 5 小时。所得到的聚合物在室温下呈固体，其数均分子量是 10500。

#### 实施例 11

在 100 毫升的反应容器中，加入 22.8 克 (200 毫摩尔) 的  $\epsilon$ -己内酯、295 毫克 (0.390 毫摩尔) 的活性氢化合物的磷腈盐 (也就是说四个 [三 (二甲基氨基) 正磷基亚基氨基] 氢氧化磷  $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{OH}^-\}$ ) 和 70.2 毫克 (3.90 毫摩尔) 的作为活性氢化合物的水，并且在氮气氛下，在搅拌下，在 180 °C 下进行聚合 5 小时。所得到的反应混合物是具有高粘度的液体，并且在室温下固化。根据气相色谱分析， $\epsilon$ -己内酯完全被消耗。得到 23.1 克的聚合物，使用聚环氧乙烷作为参照，通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物数均分子量是 5200。

#### 实施例 12~19

进行与实施例 11 中描述的步骤相同的步骤，但是，使用在表 2 中所示的活性氢化合物的磷腈盐和共同存在的活性氢化合物，并且这些化合物的含量分别与实施例 11 中使用的摩尔含量相同。结果列于表 2 中。

#### 实施例 20

在 300 毫升的压力反应容器中，加入 3.1 克 (50.1 毫摩尔) 的乙二醇和 151 毫克 (0.200 毫摩尔) 的四个 [三 (二甲基氨基) 正磷基亚基氨基] 氢氧化磷  $\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+\text{OH}^-\}$ ，并且在氮气氛下，通过在 120 °C 下加热而脱水。在冷却之后，加入 115 克 (1.01 摩尔)  $\epsilon$ -己内酯，并且在氮气氛下通过加热至 180 °C 来进行聚合 20 小时。(第一步骤)。在冷却之后，取出少量的反应混合物，并用于气相色谱分析。根据该分析， $\epsilon$ -己内酯完全被消耗。使用聚

环氧乙烷作为参照，通过凝胶渗透色谱法测定的这样得到的聚( $\epsilon$ -己内酯)的数均分子量是 2320。

在压力反应容器中的反应混合物中，进一步加入 72.1 克 (500 毫摩尔)的丙交酯，并且重新加热至 180 °C。在该温度下进行聚合反应 12 小时。(第二步骤)。在冷却之后，释放压力反应容器，并且得到 187 克的聚合物。通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物的数均分子量是 3520。

这样得到的聚合物是一种聚丙交酯•聚 $\epsilon$ -己内酯•聚丙交酯类的嵌段共聚物。

#### 实施例 21

10 通过进行与实施例 20 中的第一步骤相同的步骤制备聚 $\epsilon$ -己内酯。在实施例 20 的第二步骤中，用 58.1 克 (1.00 毫摩尔)的环氧丙烷代替丙交酯。逐渐将反应混合物加热至 80 °C，并且在该温度下进行聚合反应 10 小时。最大反应压力是 0.4MPa。通入氮气以释放残余的压力。在冷却之后，得到 173 克聚合物。该聚合物是一种聚(环氧丙烷)•聚 $\epsilon$ -己内酯•聚(环氧丙烷)类的嵌段共聚物，  
15 通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物的数均分子量是 3410。

#### 实施例 22

进行与实施例 20 中第一步骤相同的步骤，但是，用 58.1 克 (1.00 摩尔)的环氧丙烷代替 $\epsilon$ -己内酯，并且在 80 °C 下进行聚合反应 10 小时。最大反应压力是 0.4MPa。在冷却之后，在压力反应容器中额外地加入 114.1 克 (1.00 摩  
20 尔)的 $\epsilon$ -己内酯，并且在 180 °C 下进行聚合反应 20 小时。这样得到 170 克聚合物。该聚合物是一种聚 $\epsilon$ -己内酯•聚环氧丙烷•聚 $\epsilon$ -己内酯类的嵌段共聚物，通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物的数均分子量是 3480。

在这些实施例中得到的任何聚合物均没有特殊的气味。

表 1

实施例	环状单体	活性氢的磷腈鎓盐	聚合反时 间(小时)	聚合物的 产量(克)	数均分子量
1	$\epsilon$ -己内酯	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-$	10	17.4	9700
2	$\delta$ -戊内酯	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{OH}^-$	5	15.3	5800
3	丙交酯	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{EtO}^-$	5	21.8	3300
4	乙交酯	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-$	5	17.5	2900

注: Me . . . 甲基基团

Et . . . 乙基基团

表 2

实施例	活性氢化合物的磷腈鎓盐	共存的活性氢化合物	数均分子量
11	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{OH}^-$	水	5200
12	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+[\text{N}(\text{n-Octyl})\text{Me}], \text{MeO}^-$	三羟甲基丙烷	1800
13	$[(\text{O} \text{---} \text{N})_3\text{P}=\text{N}]_3\text{P}^+(\text{NEt}_2), \text{PhO}^-$	苯酚	5400
14	$[(\text{O} \text{---} \text{N})_3\text{P}=\text{N}]_2\text{P}^+(\text{NMe}_2)_2, \text{MeO}^-$	丙三醇	1700
15	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-$	正辛醇	5500
16	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-$	N,N'-二甲基乙二胺	2800
17	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-$	哌啶	6700
18	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-$	哌嗪	4500
19	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+, \text{MeO}^-$	聚乙醇酸(Mn 2300)	7800

5

注: Me . . . 甲基基团

n-Oct . . . 正辛基基团

Et . . . 乙基基团

Ph . . . 苯基基团