[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 6/02 (2006.01)
C08F 8/26 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810822.1

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379766C

[22] 申请日 2002.4.23 [21] 申请号 02810822.1

[30] 优先权

[32] 2001. 5.29 [33] US [31] 09/865,519

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004445 2002.4.23

[87] 国际公布 WO2002/096958 德 2002.12.5

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.28

[73] 专利权人 罗麦斯添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 S·罗斯 J·M·博林格

M·舍雷尔

[56] 参考文献

WO9954365A 1999.10.28

DE2315480A 1973.10.11

CN1259932A 2000.7.12

EP1081165A 2001.3.7

审查员 谢志赟

[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 4 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

用于生产具有减少的卤素含量的聚合物组合物的方法,减卤素聚合物组合物和其用途

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备具有减少的活性卤素含量的聚合物组合物的方法，其中烯属不饱和单体使用包含可转移卤素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该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。 在聚合反应之后，包含在聚合物中的活性卤素原子被至少部分去除，其中聚合物组合物在聚合反应之后与至少一种有机氮化合物在非极性溶剂的存在下反应。 本发明还涉及具有减少的活性卤素含量的聚合物组合物和所述组合物作为润滑油的添加剂的应用。

1.一种用于制备具有减少的活性卤素含量的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卤素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该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且存在于聚合物中的活性卤素原子在聚合反应之后被至少部分去除,特征在于聚合物组合物与至少一种有机氮化合物在非极性溶剂的存在下在聚合反应之后反应。

2.根据权利要求 1 所要求的方法,特征在于非极性溶剂的用量是基于反应混合物总重的 5-95％重量。

3.根据权利要求 1 或 2 所要求的方法,特征在于所用的非极性溶剂是矿物油和/或合成油。

4.根据权利要求 3 所要求的方法,特征在于所用的矿物油包含 0.5-30％重量芳族组分,15-40％重量环烷基组分,35-80％重量石蜡组分,最高 3％重量正烷烃和 0.05-5％重量极性化合物,在每种情况下基于矿物油的总重。

5.根据权利要求 1 或 2 所要求的方法,特征在于一种或多种杂环,芳族氮化合物作为有机氮化合物使用。

6.根据权利要求 5 所要求的方法,特征在于包含一个或多个吡啶基团的化合物用作有机氮化合物。

7.根据权利要求 1 或 2 所要求的方法,特征在于一种或多种脂族氮化合物用作有机氮化合物。

8.根据权利要求 7 所要求的方法,特征在于包含一个或多个胺基团的化合物用作有机氮化合物。

9.根据权利要求 8 所要求的方法,特征在于其氮原子上键接有至少一个甲基基团的胺化合物用作有机氮化合物。

10. 根据权利要求 9 所要求的方法，特征在于六甲基三亚乙基四胺,PMDETA 或 TMEDA 用作有机氮化合物。

11.根据权利要求 1 或 2 所要求的方法,特征在于有机氮化合物基于

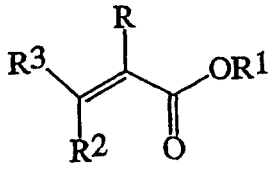
用于聚合反应的含卤引发剂计以过量使用。

12.根据权利要求 11 所要求的方法,特征在于有机氮化合物与活性卤素的摩尔比是 0.5:1-10:1。

13.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于聚合物组合物在温度 20-2000^{0}C 下在聚合反应之后反应。

14.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于聚合物组合物与有机氮化合物在聚合反应之后反应至少 1 小时。

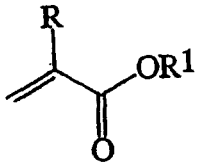
15.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于包含基于烯属不饱和单体总重计 50-100 % 重量的一种或多种结构式(I)烯属不饱和酯化合物的烯属不饱和单体被聚合



(I),

其中 R 是氢或甲基,R^1 是具有 8-40 个碳原子的线性或支化烷基基团,R^2 和 R^3 分别相互独立地是氢或具有结构式-COOR'的基团,其中 R' 是氢或具有 8-40 个碳原子的线性或支化烷基基团。

16.根据权利要求 1 或 2 所要求的方法,特征在于包含至少 50 % 重量一种或多种具有结构式(II)的(甲基)丙烯酸酯的单体组合物被聚合



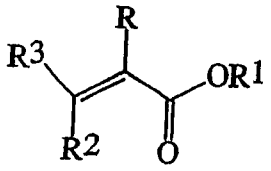
(II),

其中

R 是氢或甲基和 R^1 是具有 8-40 个碳原子的线性或支化烷基基团。

17.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于聚合包含以下物质的单体组合物:

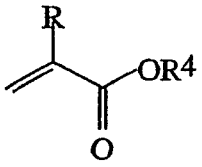
a)60-100 % 重量的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物



(I),

其中 R 是氢或甲基,R^1是具有 8-40 个碳原子的线性或支化烷基基团,R^2和 R^3分别相互独立地是氢或具有结构式-COOR'的基团,其中 R'是氢或具有 8-40 个碳原子的线性或支化烷基基团,

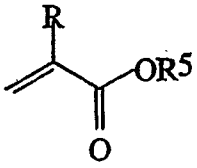
b)0-40％重量的一种或多种具有结构式(III)的(甲基)丙烯酸酯



(III),

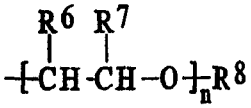
其中 R 是氢或甲基和 R^4是具有 1-7 个碳原子的线性或支化烷基基团,

c)0-40％重量的一种或多种具有结构式(IV)的(甲基)丙烯酸酯



(IV),

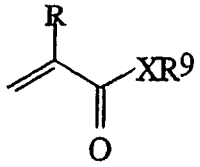
其中 R 是氢或甲基和 R^5是被 OH 基团取代和具有 2-20 个碳原子的烷基基团或是具有结构式(V)的烷氧基化基团



(V),

其中 R^6和 R^7分别相互独立地是氢或甲基,R^8是氢或具有 1-40 个碳原子的烷基基团和 n 是整数 1-60,

d)0-40％重量的一种或多种具有结构式(VI)的(甲基)丙烯酸酯



(VI),

其中R是氢或甲基,X是氧或具有结构式-NH-或-NR^{10}-的氨基基团,其中R^{10}是具有1-40个碳原子的烷基基团,和R^9是被至少一个-$NR^{11}R^{12}$基团取代和具有2-20个碳原子的线性或支化烷基基团,其中R^{11}和R^{12}分别相互独立地是氢或具有1-20个碳原子的烷基基团,或R^{11}和R^{12}与氮原子和可能其它的氮或氧原子一起形成必要时可被C_1-C_6-烷基取代的5-或6-元环,和

e)0-40%重量的一种或多种共聚单体,其中%重量在每种情况下基于烯属不饱和单体的总重。

18.根据权利要求17所要求的方法,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.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于金属铜,Cu_2O,CuBr,CuCl,CuI,CuN_3,CuSCN,CuCN,$CuNO_2$,$CuNO_3$,$CuBF_4$,$Cu(CH_3COO)$或$Cu(CF_3COO)$用作催化剂。

20.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于使用至少一种包含N原子的螯合配体。

21.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于使用具有Cl,Br和/或I作为可转移卤素的引发剂。

22.根据权利要求1或2所要求的方法,特征在于催化剂和由聚合物中消去的卤素化合物通过固液分离而分离出。

23.通过根据权利要求1-22任一项所要求的方法而得到的聚合物组合物作为润滑油的添加剂的用途。

用于生产具有减少的卤素含量的聚合物组合物的方法,减卤素聚合物组合物和其用途

本发明涉及一种用于制备具有减少的活性卤素含量的聚合物组合物的方法,其中烯属不饱和单体事先利用包含可转移卤素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该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。本发明还涉及具有减少的活性卤素含量的聚合物组合物和这些聚合物组合物的应用。

自由基聚合反应是一种用于制备各种聚合物,例如 PMMA 和聚苯乙烯的重要商业方法。缺点在于,聚合物的结构,分子量和分子分布相对难以控制。

一种解决这些问题的方案通过 ATRP(=原子转移自由基聚合反应)方法而提供。这被假设成一种"活性"自由基聚合反应,但这种对机理的描述不构成限定。在该方法中,过渡金属化合物与具有可转移原子团的化合物反应。可转移原子团在该反应中转移至过渡金属化合物,导致金属氧化。该反应形成一种加到烯属基团上的自由基。但原子团至过渡金属化合物的转移是可逆的,这样原子团转移回到正生长的聚合物链,因此形成受控聚合反应体系。因此,聚合物的结构,分子量和分子量分布可得到控制。

这种反应,例如由 J-S.Wang, 等人描述于 J.Am.Chem.Soc.,vol.117,p.5614-5615(1995),和由 Matyjaszewski 描述于大分子,vol.28,p.7901-7910(1995)。另外,专利申请 WO 96/30421,WO 97/47661,WO 97/18247,WO 98/40415 和 WO 99/10387 公开了上述 ATRP 的变型。

上述机理不是没有争议。例如,WO 97/47661 叙述,该聚合反应是通过插入而非通过自由基机理发生。但该差异与本发明无关,因为公开于 WO 97/47661 的反应步骤使用了也用于 ATRP 的化合物。

但已知的ATRP聚合反应方法的优点主要局限于,单体自身是极性的或在极性介质中具有良好的溶解度。尽管非极性质子惰性烃如苯,甲苯,二甲苯,环己烷和己烷的偶尔使用同样从文献中得知,但使用这些溶剂制成的聚合物具有明显较高的多分散性。该作用,例如,描述于 WO 98/40415。

可通过 ATRP 方法得到的聚合物通常包含作为活性链端使得可实现窄分子量分布的卤素原子。但这些通常都存在于链端的卤素存在缺点。因此,这些卤素成分可在聚合物降解时释放。尤其在与例如存在于泵,发动机等中的金属接触时,释放的卤素促进腐蚀,导致泵,发动机等的破坏。另外,卤素导致在进一步处理聚合物时出现问题,其中尤其是燃烧可得到高度毒性二噁英。

与其相关的问题和一种用于从通过 ATRP 方法得到的聚合物中去除卤素的方法,例如,描述于 WO 99/54365。该文件描述了一种方法,其中活性卤素通过将具有卤素原子作为活性链端的 ATRP 聚合物在聚合反应之后与含有具有有限 ATRP 聚合能力的双键的化合物反应而转化成双键。含有具有有限聚合能力的双键的化合物被加成到 ATRP 聚合物的活性端上并将活性卤素原子消除以形成双键。作为具有有限聚合能力的化合物的例子,具体提及 1,1-二甲基乙烯,l,l-二苯基乙烯,乙酸乙烯酯,乙酸异戊烯基酯,α-甲基苯乙烯,1,1-二烷氧基烯烃,衣康酸二甲基酯和二异丁烯。

但在非极性溶剂,例如矿物油中,该方法的使用未导致理想的消除在活性链端上的活性卤素原子和形成端双键。相反,活性卤素在聚合物中保持不变。

但工业上需要可在非极性溶剂中进行的制备在活性链端具有减少的活性卤素含量的 ATRP 聚合物组合物的方法。这些方法对于制备聚合物产物,例如用于非极性溶剂的矿物油添加剂特别有利,因为可以省略否则成为必需的溶剂更换步骤。相反,所需组合物可直接制备。

M.Bednarek, T.Biedroni, P.Kubisa 的出版物"通过丙烯酸叔-丁酯与聚(氧乙烯)大引发剂的原子转移自由基聚合反应而合成嵌段共聚

物"Macromol.Rapid Commun.20,59-65(1999)描述了丙烯酸叔-丁酯使用聚氧乙烯大引发剂的 ATRP 本体聚合反应。所用的催化剂是 CuBr,和五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)用作配体。在该聚合反应过程中,在活性链端上的活性卤素在副反应中被替换为氢。作者没有排除 PMDETA 在置换反应中的参与(65 页,第一段)。该出版物没有公开一种用于目标去除 ATRP 聚合物活性链端上的活性卤素和形成具有端双键的聚合物的方法。

鉴于已有技术,本发明的一个目的是提供一种用于制备具有减少的卤素含量的聚合物组合物的方法,其中在活性链端上的活性卤素基本上被去除。

进一步目的是提供一种实施便宜且可工业规模使用的方法。另外,该方法应该能够使用市售组分简单和容易地进行。

另外,聚合物组合物的分子量分布的加宽应该在反应中避免。

另外,本发明的一个目的是提供一种用于制备具有减少的卤素含量的聚合物组合物的方法,其中避免了存在于组合物中的聚合物的降解。

进一步目的是找到具有优异的性能范围使得它们可用作润滑油的理想添加剂的聚合物组合物。

这尤其意味着,存在于组合物中的聚合物应该具有低氧化敏感度和高耐剪切应力性。

尤其是,存在于聚合物组合物中的聚合物应该具有窄分子量分布和基本上是无卤素的。

这些以及没有特意提及但可容易从介绍性讨论中得出或推出的其它目的通过这样一种用于制备聚合物组合物的方法而实现,即提供一种用于制备具有减少的活性卤素含量的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卤素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该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且存在于聚合物中的活性卤素原子在聚合反应之后被至少部分去除,特征在于聚合物组合物与至少一种有机氮化合物在非极性溶剂的存在下在聚合反应之后反应。本发明方法的有利的改进在下面的描述中进一步叙述。对于聚合物组合物和其用途,尤其通过本方法制成的聚合物溶液的优选用途,在下面也进行详细的描述。

聚合物组合物与至少一种有机氮化合物在非极性溶剂存在下在聚

合反应之后的反应使得可以按照一种意外的方式提供用于制备聚合物组合物的方法,这样聚合物的活性卤素含量的下降可直接在非极性溶剂中实现。

在此,烯属不饱和单体利用具有可转移卤素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该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。该制备方法可尤其便宜地进行并因此具有工业价值。

同时,系列其它的优点可利用本发明方法而实现。这些包括:

聚合物在通过该方法制成的聚合物组合物中的窄分布。

本发明方法能够优异地控制存在于组合物中的聚合物的分子量。

聚合反应的进行在压力,温度和溶剂方面不成问题;甚至在温和温度下,在特殊情况下获得可接受的结果。

本发明方法较少有副反应。

方法可便宜地进行。

聚合物在该方法中仅不太明显地降解(如果有的话)。

利用本发明的方法可实现高产率。

与有机氮化合物的反应基本上形成双键。这些可能够用于进一步聚合物-类似反应。

利用本发明方法可制成具有预定组成和目标结构的聚合物。

可通过本发明方法得到的聚合物组合物对于氧化降解和对于剪切应力是相对稳定的。

通过 ATRP 方法得到的聚合物与有机氮化合物的减卤反应在存在非极性溶剂的情况下进行。

这些溶剂包括烃溶剂,例如芳族溶剂如甲苯,苯和二甲苯,饱和烃如环己烷,庚烷,辛烷,壬烷,癸烷,十二烷,它们也可是支化的。这些溶剂可单独或作为混合物使用。尤其优选的溶剂是矿物油和合成油以及其混合物。其中,矿物油是非常尤其优选的。矿物油是本身已知的和是市售的。它们一般通过蒸馏和/或精制和,如果合适,进一步纯化和炼制方法得自石油或粗油;术语矿物油包括,尤其是,粗油或石油的相对高沸点级分。

一般来说,矿物油在 5000 Pa 下的沸点超过 200^{0}C,优选超过 300^{0}C。它同样可通过页岩油的低温碳化,黑煤的焦化,褐煤在不存在空气的情况下的蒸馏和黑煤或褐煤的氢化而得到。矿物油另外一少部分由植物源(如西蒙得木,油菜籽)或动物源(如蹄油)的原料制成。因此,矿物油根据其来源具有变化比例的芳族,环状,支化和线性烃。

一般来说,粗油或矿物油中的石蜡基,环烷基和芳族组分存在区别,其中术语石蜡基组分是指相对长链或强支化的异烷烃和术语环烷基组分是指环烷烃。另外,矿物油根据来源和它们所进行的精制方法而具有变化比例的正烷烃,称作单甲基支化石蜡的具有低支化度的异烷烃,和包含对极性性能有贡献的杂原子,尤其是 O,N 和/或 S 的化合物。正烷烃在优选的矿物油中的比例低于 3% 重量,和含 O-,N-和/或 S 的化合物的比例低于 6% 重量。芳族化物和单甲基支化石蜡的比例一般在每种情况下是 0-30% 重量。在一种对本发明有价值的形式中,矿物油主要包含一般具有超过 13,优选超过 18 和尤其优选超过 20 个碳原子的环烷基和石蜡基烷烃。这些化合物的比例一般≥60% 重量,优选≥80% 重量,但这不构成限定。

通过常规方法如脲分离和在硅胶上的液体色谱对尤其优选的矿物油进行的分析显示出例如以下成分,其中百分数基于在每种情况下使用的矿物油的总重:

具有约 18-31 个碳原子的正烷烃:

0.7-1.0%,

具有 18-31 个碳原子的低支化烷烃:

1.0-8.0%,

具有 14-32 个碳原子的芳族化物:

0.4-10.7%,

具有 20-32 个碳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%.

有关矿物油分析的有价值信息和对具有不同的组成的矿物油的列举可例如在 Ullmanns 工业化学百科全书,CD-ROM 第五版,1997,关键词"润滑剂和相关产物"中找到。

合成油尤其是有机酯,有机醚,如硅氧烷油,和合成烃,尤其是聚烯烃。它们通常稍微比矿物来源的油更昂贵,但在其性能方面具有优点。为了说明,可以参考 5 API 类基础油(API:美国石油协会),其中这些基础油是尤其优选的溶剂。

这些溶剂在反应之前或过程中优选以基于混合物总重 1-99% 重量,尤其优选 5-95% 重量和尤其优选 10-60% 重量的量被引入以降低聚合物的卤素含量。该组合物也可在与有机氮化合物反应的过程中包含极性溶剂,但这些物质的量受到以下要求的限制:这些溶剂必须没有对减卤反应的不可接受的不利影响。

根据本发明,作为活性中心存在于聚合物中的活性卤素至少部分被消除。在此,术语"活性卤素"是指键接到在链端上的反应性中心上的卤素。反应性中心甚至在起始使用的单体的完全"活性"自由基聚合反应(ATRP)之后也保持不变和因此使得其它单体的加成成为可能。每种聚合物优选起始具有一个活性卤素,但也可考虑每个聚合物链超过一个的活性卤素。包含活性卤素的活性链端优选通过消去而转化成双键。

就本发明而言,有机氮化合物用于降低聚合物的活性卤素含量。有机氮化合物是本身已知的。除了一个或多个氮原子,它们具有烷基,环烷基或芳基基团,其中氮原子也可是环状基团的成分。

优选的是可键接金属原子或用作配体的有机氮化合物。这些化合物稍后在本文中描述为配体。可用作配体的这些有机氮化合物尤其描述于 WO 97/18247,WO 98/40415 和 WO 97/47661。

这些化合物尤其包括杂环,芳族氮化合物。这些是包含具有 4-12 个碳原子的环状基团和其中芳族环的一个或多个 CH 基团被氮原子替代的芳族化合物。

它们包括尤其是包含一个或多个吡咯,咪唑,吲哚,喹啉,异喹啉,嘧啶或吡啶基团的化合物。这些化合物的例子是 2,2-二吡啶和烷基-2,2-二吡啶如 4,4-二(5-壬基)-2,2-二吡啶,4,4-二(5-庚基)-2,2-二吡啶。

另外优选的是具有脂族基团的有机氮化合物。这些是除了氮原子还具有饱和或不饱和烷基基团或环烷基基团的化合物。

这些有机氮化合物许多可一般表示为结构式 R^{31}-Z-(R^{33}-Z)m-R^{32},其中 R^{31} 和 R^{32} 分别相互独立地是 H,C_1-C_{20}-烷基,芳基,杂环基,它们可被取代,和 m 是整数 0-10,优选 1-3。这些取代基尤其包括烷氧基基团和烷基氨基基团。如果需要,R^{31} 和 R^{32} 可形成饱和,不饱和或杂环环。特别优选的是 R^{31} 和 R^{32} 分别是氢,甲基,乙基或丙基,其中优选甲基。Z 是 NH 或 NR^{34},其中 R^{34} 定义如 R^{31}。R^{34} 尤其优选是氢,甲基,乙基或丙基,其中优选甲基。R^{33} 分别相互独立地是具有 1-40 个碳原子,优选 2-4 个碳原子的二价基团,可以是线性,支化或环状的,例如亚甲基,亚乙基,亚丙基,亚丁基或环亚己基基团。

烷基基团是具有 1-40 个碳原子的饱和或不饱和,支化或线性烃基团,例如,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,十一烷基,4-丙烯基十一烷基,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,鲸蜡基二十烷基,二十二烷基和/或二十烷基三十四烷基。

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。这些基团可以是取代的。取代基是例如具有 1-6 个碳原子的线性和支化烷基基团,例如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,2-甲基丁基或己基;环烷基基团,例如环戊基和环己基;芳族基团,如苯基或萘基;氨基基团,醚基团,酯基团和卤化物。

杂环基基团是具有 4-12 个碳原子的环状基团,其中环的一个或多个 CH_2 基团被杂原子团如 O,S,NH 和/或 NR 取代,其中基团 R 定义如 R^{31}。

优选的脂族氮化合物是三(2-氨基乙基)胺(TREN),三丁基胺,N,N-

二苯基-1,4-亚苯基二胺,$C_{13}H_{27}$-NH_2, N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA), 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(TMEDA),二亚乙基三胺(DETA)。

另外,特殊优选的是其氮原子上键接有至少一个甲基基团的有机氮化合物,如六甲基三亚乙基四胺,PMDETA 或 TMEDA。

这些化合物可单独或作为混合物使用。其量取决于组合物的活性卤素含量。有机氮化合物与活性卤素的摩尔比优选为 0.5:1-10:1,有利地 0.5:1-4:1,尤其是 1.25:1-4:1。

特别惊人的是,活性卤素含量的下降可利用可在聚合反应过程中作为配体被引入的有机氮化合物而实现,虽然这种交换导致终止反应。因此,有机氮化合物的比例优选在聚合反应完成之后增加至以上指定的量。

根据设想,含金属的催化剂和优选包含氮的配体同样必须在反应过程中存在。

但已经尤其惊人地发现,如果优选用作配体的有机氮相对金属过量存在,导致聚合物中的活性卤素含量下降的反应中的转化率可增加,但这无意于限定。

包含活性卤素的聚合物与有机氮化合物的反应可在大气压,低于大气压或超大气压下进行。反应温度同样并不重要。但它一般是-20^{0}C 至 200^{0}C,优选 20^{0}C-200^{0}C 和尤其优选 90-150^{0}C,但这无意于限定。反应的持续时间取决于上述参数。活性卤素含量的明显下降通常在 1 小时之后观察到,但这无意于限定。如果要实现非常完全的置换,有时可能需要较长的反应时间且可以是 2-48 小时。

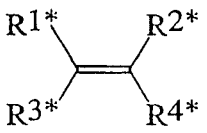
根据本发明的反应的特色在于,它导致存在于聚合物中的至少一部分活性卤素原子被消去。该数据基于聚合物的活性卤素含量,即活性卤素在反应之前和之后的含量,其中术语"部分"能够表示含量下降,例如,5%,在每种情况下基于活性卤素的起始含量。

在本发明方法的优选的实施方案中,活性卤素含量的下降基本上更大,这样活性卤素含量优选减至活性卤素起始含量的 60% 重量,尤其

优选30%重量和非常尤其优选5%重量,但这无意于限定。

可通过本发明方法得到的聚合物优选具有低于或等于1000 ppm,有利地低于或等于600 ppm,尤其是低于或等于200 ppm和尤其优选低于或等于100 ppm的活性卤素含量,基于组合物的总重。

就本发明而言,任何自由基可聚合单体可用作单体。但特别适用于本发明的聚合反应的单体是对应于以下结构式的那些:



其中R^{1*}和R^{2*}独立地选自氢,卤素,CN,可被1至(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个碳原子的线性和支化烷基基团(例如CF_3),其中n是烷基基团中的碳原子的数目,可被1至(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α,β-不饱和线性和支化链烯基和炔基基团,其中n是烷基基团中的碳原子的数目,例如$CH_2=CCl-$,可被1至(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是环烷基基团中的碳原子的数目;$C(=Y^*)R^{5*}$,$C(Y^*)NR^{6*}R^{7*}$,$Y^*C(=Y^*)R^{5*}$,SOR^{5*},SO_2R^{5*},OSO_2R^{5*},$NR^{8*}SO_2R^{5*}$,PR^{5*}_2,$P(=Y^*)R^{5*}_2$,$Y^*PR^{5*}_2$,$Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$,NR^{8*}_2,它们可利用其它的R^{8*},芳基或杂环基基团季化,其中Y*可以是NR^{8*},S或O,优选O;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,OR^{15}(R^{15}是氢或碱金属),具有1-20个碳原子的烷氧基,芳基氧基或杂环基氧基;R^{6*}和R^{7*}分别相互独立地是氢或具有1-20个碳原子的烷基基团,或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,因此形成3-至8-元,优选3-至6-元环,和R^{8*}是氢或具有1-20个碳原子的线性或支化烷基或芳基基团;

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至2n'个卤素原子或C_1-C_4烷基基团

取代的具有结构式$(CH_2)n'$的基团或具有结构式 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;和基团 R^{1*},R^{2*},R^{3*}和 R^{4*}至少 2 个是氢或卤素。

这些单体尤其包括乙烯基卤化物如氯乙烯,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,在侧链上具有烷基取代基的取代苯乙烯,如α-甲基苯乙烯和 α-乙基苯乙烯,在环上具有烷基取代基的取代的苯乙烯,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,乙烯基嘧啶,乙烯基哌啶,9-乙烯基咔唑,3-乙烯基咔唑,4-乙烯基咔唑,1-乙烯基咪唑,2-甲基-l-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,乙烯基氧杂戊环,乙烯基呋喃,乙烯基噻吩,乙烯基硫醇烷(vinylthiolane),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;马来酸衍生物如马来酸酐,甲基马来酸酐,马来酰亚胺,甲基马来酰亚胺;二烯如二乙烯基苯;和(甲基)丙烯酸酯。

优选的单体是(甲基)丙烯酸酯。措辞(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯和两者的混合物。这些单体多数是已知的。它们包括,尤其,衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸戊基酯,(甲基)丙烯酸己基酯,(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸庚基酯,(甲基)丙烯酸 2-叔-丁基-庚基酯,(甲基)丙烯酸辛基酯,(甲基)丙烯酸 3-异丙基庚基酯,(甲基)丙烯酸壬基酯,(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烷基酯;衍生自不饱和醇的酯,如(甲基)丙烯酸油基酯,(甲基)丙烯酸 2-丙炔基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基酯,(甲基)丙烯酸乙烯基酯等;(甲基)丙烯酸的酰胺和腈,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,甲基丙烯酰基酰氨基乙腈,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-(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-乙酰基(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-甲基甲酰氨基乙基酯,(甲基)丙烯酸 3-二乙基氨基丙基酯,(甲基)丙烯酸 4-二丙基氨基丁基酯,(甲基)丙烯酸 2-脲基乙基酯;其它的含氮的(甲基)丙烯酸酯,如 N-((甲基)丙烯酰基氧基乙基)二异丁基酮亚胺,2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基甲基氰酰胺,(甲基)丙烯酸氰基甲基酯;(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,其中芳基基团可分别未取代或带有最高四个取代基;含羰基的甲基丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸 2-羧基乙基酯,N-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)-2-吡咯烷酮,N-(3-甲基丙烯酰基氧基丙基)-2-吡咯烷酮,(甲基)丙烯酸羧基甲基酯,N-甲基丙烯酰基吗啉,(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-2-吡咯烷酮;(甲基)丙烯酸环烷基酯,如(甲基)丙烯酸 3-乙烯基环己基酯,(甲基)丙烯酸冰片基酯;(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,如(甲基)丙烯酸 3-羟基丙基酯,(甲基)丙烯酸 3,4-二羟基丁基酯,(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯,(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯,二醇二(甲基)丙烯酸酯,如

1,4-丁二醇(甲基)丙烯酸酯,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基酯,(甲基)丙烯酸甲氧基乙氧基乙基酯,(甲基)丙烯酸 1-丁氧基丙酯,(甲基)丙烯酸 1-甲基-2-乙烯基氧基)乙基酯,(甲基)丙烯酸环己基氧基甲基酯,(甲基)丙烯酸甲氧基甲氧基乙基酯,(甲基)丙烯酸苄基氧基甲基酯,(甲基)丙烯酸糠基酯,(甲基)丙烯酸 2-丁氧基乙基酯,(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙氧基甲基酯,(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基氧基甲基酯,(甲基)丙烯酸 1-乙氧基丁酯,(甲基)丙烯酸甲氧基甲基酯,(甲基)丙烯酸 1-乙氧基乙基酯,(甲基)丙烯酸乙氧基甲基酯;卤化醇的甲基丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸 2,3-二溴丙基酯,(甲基)丙烯酸 4-溴苯基酯,(甲基)丙烯酸 1,3-二氯-2-丙酯,(甲基)丙烯酸 2-溴乙基酯,(甲基)丙烯酸 2-碘乙基酯,(甲基)丙烯酸氯甲酯;(甲基)丙烯酸环氧乙烷基酯,如(甲基)丙烯酸 10,11-环氧十一烷基酯,(甲基)丙烯酸 2,3-环氧环己基酯,(甲基)丙烯酸 2,3-环氧丁基酯,(甲基)丙烯酸 3,4-环氧丁酯,(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯;含磷-,硼-和/或硅的甲基丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸 2-(二丁基膦酰基)乙基酯,硼酸 2,3-亚丁基(甲基)丙烯酰基乙基酯,(甲基)丙烯酸 2-(二甲基磷酸根合)丙基酯,甲基二乙氧基(甲基)丙烯酰基乙氧基硅烷,(甲基)丙烯酸 2-(亚乙基亚磷酸根合)丙基酯,(甲基)丙烯酸二甲基膦基甲基酯,(甲基)丙烯酸二甲基膦酰基乙基酯,膦酸二乙基(甲基)丙烯酰基酯,(甲基)丙烯酸二乙基磷酸根合乙基酯,磷酸二丙基(甲基)丙烯酰基酯;含硫的甲基丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸乙基亚硫酰基乙基酯,(甲基)丙烯酸 4-硫代氰酸根合丁基酯,(甲基)丙烯酸乙基磺酰基乙基酯,(甲基)丙烯酸硫代氰酸根合甲基酯,(甲基)丙烯酸甲基亚硫酰基甲基酯,二((甲基)丙烯酰基氧基乙基)硫化物;三(甲基)丙烯酸酯,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;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)乙基酯和 1-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)-2-吡咯烷酮。

特别优选的是衍生自具有 1-40 个碳原子,优选 6-24 个碳原子的饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,其中醇基团可以是线性或支化的。

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反应而得到,一般得到酯的混合物,例如其中醇基团具有各种链长度的(甲基)丙烯酸酯。这些脂肪醇尤其包括 Oxo Alcohol ®7911 和 Oxo Alcohol ®7900,Oxo Alcohol ®1100(来自 Monsanto);Alphanol®79(来自 ICI);Nafol®1620,Alfol®610 和 Alfol®810(来自 Condea);Epal®610 和 Epal®810(来自 Ethyl 公司);Linevol®79,Linevol®911 和 Dobanol®25L(来自 Shell AG);Lial 125(来自 Augusta®Mailand);Dehydad®和 Lorol®(来自 Henkel KGaA)以及 Linopol®7-11 和 Acropol®91(来自 Ugine Kuhlmann)。

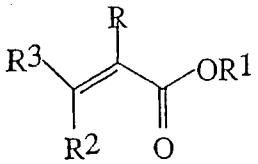
上述烯属不饱和单体可单独或作为混合物使用。在本发明方法的优选的实施方案中,基于烯属不饱和单体总重的至少 50% 重量单体,优选至少 60% 重量单体,尤其优选超过 80% 重量单体由(甲基)丙烯酸酯构成。另外,可以在聚合反应过程中改变单体组成,以便得到确定的结构,例如嵌段共聚物。

另外,优选的是包含基于烯属不饱和单体总重的至少 60% 重量,尤其优选超过 80% 重量的其烷基或杂烷基链具有至少 6 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯的单体组合物。

除了(甲基)丙烯酸酯,还优选的是马来酸酯和富马酸酯,后者优选也具有长链醇基团。

因此,例如,尤其优选的单体组合物包含以下烯属不饱和单体:

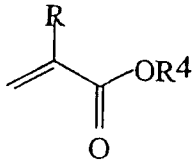
a)60-100% 重量,尤其是 80-100% 重量的一种或多种具有结构式(I)的(甲基)丙烯酸酯



(I),

其中 R 是氢或甲基,R^1 是具有 6-40 个碳原子,优选 6-24 个碳原子的线性或支化烷基基团,R^2 和 R^3 分别相互独立地是氢或具有结构式 -COOR'的基团,其中 R'是氢或具有 6-40 个碳原子的线性或支化烷基基团,

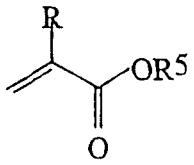
b)0-40％重量,尤其是 0.5-20％重量的一种或多种具有结构式(II)的(甲基)丙烯酸酯



(II),

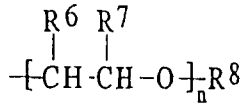
其中R是氢或甲基和R^4是具有1-5个碳原子的线性或支化烷基基团,

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



(III),

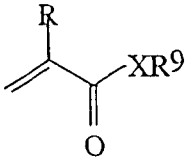
其中R是氢或甲基和R^5是被OH基团取代和具有2-20,尤其是2-6个碳原子的烷基基团或是具有结构式(IV)的烷氧基化基团



(IV),

其中R^6和R^7分别相互独立地是氢或甲基,R^8是氢或具有1-40个碳原子的烷基基团和n是整数1-60,

d)0-40％重量,尤其是0.5-20％重量的一种或多种具有结构式(V)的(甲基)丙烯酸酯



(V),

其中R是氢或甲基,X是氧或具有结构式-NH-或-NR^{10}-的氨基基团,其中R^{10}是具有1-40个碳原子的烷基基团,和R^9是被至少一个-$NR^{11}R^{12}$基团取代和具有 2-20,优选 2-6 个碳原子的线性或支化烷基基团,其中R^{11}和R^{12}分别相互独立地是氢或具有1-20,优选1-6个碳原子的烷基基团,或 R^{11} 和 R^{12} 与氮原子和可能其它的氮或氧原子一起形成可被C_1-C_6-烷基取代的 5-或 6-元环,和

e)0-40%重量,尤其是 0.5-20%重量的一种或多种共聚单体,其中%重量在每种情况下基于烯属不饱和单体的总重。

以上已提及这些单体的例子。

共聚单体是可与具有结构式I,II,III和/或V的(甲基)丙烯酸酯共聚的烯属不饱和单体。除了苯乙烯,优选的共聚单体尤其具有分散作用的单体,例如,上述杂环乙烯基化合物。

在此应该指出,包含卤素的单体可在聚合反应过程中构建到聚合物中。因此,这些单体既不影响聚合反应也不影响随后的卤素减少,因为根据本发明的ATRP聚合物与至少一种有机化合物的反应仅消去活性卤素。但就本发明而言,无卤的单体相对于包含卤素的单体是优选的。

上述单体利用具有可转移卤素的引发剂而聚合。一般来说,这些引发剂具有结构式Y-(X)m,其中Y是设想形成自由基的核分子,X表示可转移卤素和m是整数1-10,取决于基团Y的官能度。如果m>1,各种可转移卤素X可相互不同。如果引发剂的官能度>2,得到星形聚合物。优选的可转移卤素是Cl,Br和/或I。

如上所述,基团Y设想为形成用作引发分子的自由基,其中该自由基加成到烯属不饱和单体上。基团Y因此优选带有可稳定化自由基的取代基。这些取代基尤其包括-CN,-COR和-CO_2R,其中R在每种情况下是烷基或芳基基团,和芳基和/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,支化或线性烃基团,例如甲基,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,十一烷基,4-丙烯

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,鲸蜡基二十烷基,二十二烷基和/或二十烷基三十四烷基。

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。这些基团可以是取代的。取代基是例如具有 1-6 个碳原子的线性和支化烷基基团,例如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,2-甲基丁基或己基;环烷基基团,例如,环戊基和环己基;芳族基团,如苯基或萘基;氨基基团,醚基团,酯基团和卤化物。

芳族基团包括例如苯基, 二甲苯基,甲苯基,萘基或联苯基。

措辞"杂芳基"是指杂芳族环体系,其中至少一个 CH 基团被 N 或两个相邻 CH 基团被 S,O 或 NH 取代,例如噻吩,呋喃,吡咯,噻唑,噁唑,吡啶,嘧啶和苯并[a]呋喃的基团,它们可同样带有上述取代基。

可用于本发明的引发剂可以是具有一个或多个可在聚合反应条件下转移成自由基形式的原子或原子团的任何化合物。

合适的引发剂包括下式的那些:

$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}X$

$R^{11}C(=O)\text{-}X$

$R^{11}R^{12}R^{13}Si\text{-}X$

$R^{11}R^{12}N\text{-}X$

$R^{11}N\text{-}X_2$

$(R^{11})_nP(O)_m\text{-}X_{3-n}$

$(R^{11}O)_nP(O)_m\text{-}X_{3-n}$ 和 $(R^{11})(R^{12}O)P(O)_m\text{-}X$,

其中 X 选自 Cl,Br,I;和 R^{11},R^{12} 和 R^{13} 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,$R^{8*}{}_3Si$,$C(=Y^*)R^{5*}$,$C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$,其中 Y*,R^{5*},R^{6*}和 R^{7*}定义如上,COCl,OH,(优选的是,基团 R^{11},R^{12} 和 R^{13} 之一是 OH),CN,具有 2-20 个碳原子,优选 2-6 个碳原子的链烯基和炔基基团,尤其优选烯丙基或乙烯基,环氧乙烷基,缩水甘油基,具有 2-6 个碳原子和带有环氧乙烷基或缩水甘油基,芳基,杂环基,芳烷基,芳链烯基(芳基取代的链烯基,其中芳基定义如上和链烯基是乙烯基,被一个或两个 C_1-C_6 烷基基团和/或卤

素原子,优选被氯取代) 作为取代基的亚烷基和亚链烯基基团,具有 1-6 个碳原子的烷基基团,其中一个至所有的氢原子,优选一个被卤素(优选氟或氯,如果一个或多个氢原子已被替代,和优选氟,氯或溴,如果一个氢原子已被替代)替代,具有 1-6 个碳原子和带有 1-3 个(优选 1 个)选自 C_1-C_4 烷氧基,芳基,杂环基,$C(=Y^*)R^{5*}$(其中 R^{5*} 是定义如上),$C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$(其中 R^{6*} 和 R^{7*} 定义如上),环氧乙烷基和缩水甘油基的取代基的烷基基团;(优选不超过两个基团 R^{11},R^{12} 和 R^{13} 是氢,和特别优选最多一个基团 R^{11},R^{12} 和 R^{13} 是氢);

m=0 或 1;和 n=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位被卤化的羧酸衍生物,例如 2-溴丙酸丙基酯,2-氯丙酸甲基酯,2-氯丙酸乙基酯,2-溴丙酸甲基甲基酯,2-溴异丁酸乙基酯;甲苯磺酰基卤化物如对甲苯磺酰氯;烷基卤如四氯甲烷,三溴甲烷,1-乙烯基乙基氯,1-乙烯基乙基溴;和磷酸酯的卤素衍生物,如二甲基磷酰氯。

引发剂的使用浓度一般是 10^{-4} mol/l-3 mol/l,优选 10^{-3} mol/l-10^{-1} mol/l 和尤其优选 $5*10^{-2}$ mol/l-$5*10^{-1}$ mol/l,但这无意于限定。如果所有的单体反应,由引发剂与单体的比率可得出聚合物的分子量。该比率优选为 10^{-4}:1-0.5:1,尤其优选 $1*10^{-3}$:1-$5*10^{-2}$: 1。

为了进行聚合反应,使用包含至少一种过渡金属的催化剂。可以使用可与引发剂或与带有可转移原子团的聚合物链形成氧化还原循环的任何过渡金属化合物。在这些循环中,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态增加或减少。根据假设,自由基可这样被释放或束缚,使得自由基的浓度保持非常低。但也有可能的是,烯属不饱和单体在 Y-X 或 Y(M)z-X 键中的插入通过过渡金属化合物在可转移原子团上的加成而变得可能或促进,其中 Y 和 X 定义如上和 M 是单体,而 z 是聚合度。

优选的过渡金属是以合适的氧化态使用的 Cu, Fe, Co, Cr, Ne, Sm,

Mn, Mo, Ag, Zn, Pd, Pt, Re, Rh, Ir, In, Yb 和/或 Ru。这些金属可单独或作为混合物使用。根据设想,这些金属催化聚合反应的氧化还原循环,其中例如氧化还原对 Cu^{+}/Cu^{2+} 和 Fe^{2+}/Fe^{3+} 是有效的。因此,金属化合物作为卤化物,例如氯化物或溴化物,作为醇盐,氢氧化物,氧化物,硫酸盐,磷酸盐或六氟磷酸盐,三氟甲烷硫酸盐被加入反应混合物。优选的金属化合物包括 Cu_2O, CuBr, CuCl, CuI, CuN_3, CuSCN, CuCN, $CuNO_2$, $CuNO_3$, $CuBF_4$, $Cu(CH_3COO)Cu(CF_3COO)$, $FeBr_2$, $RuBr_2$, $CrCl_2$ 和 $NiBr_2$。

但也可使用处于较高氧化态的化合物,例如 $CuBr_2$,$CuCl_2$,CuO,$CrCl_3$,Fe_2O_3 和 $FeBr_3$。在这些情况下,反应可利用传统自由基引发剂如 AIBN 而引发。在这种情况下,过渡金属化合物首先被还原,因为它们与传统自由基引发剂所产生的自由基反应。聚合反应因此是逆 ATRP,例如由 Wang 和 Matyjaszewski 描述于大分子(1995),Vol.28,35 pp.7572-7573。

另外,过渡金属可作为氧化态零的金属,尤其是与上述化合物的混合物用于催化,这例如描述于 WO 98/40415。在这些情况下,该反应的反应速率可增加。根据假设,催化张性的过渡金属化合物的浓度这样通过处于较高氧化态的过渡金属与金属态过渡金属经历同化反应而增加。

优选的过渡金属包括可作为例如铜片材,铜线,铜箔,铜屑,铜纱,铜辫,织制铜网孔和/或铜粉末或作为铜粉被引入反应混合物的金属铜。在此,可容易再次从聚合物组合物中去除的源,如铜片材,铜线,铜箔和铜辫相对不太容易分离出的源,如铜粉末或铜粉是优选的。

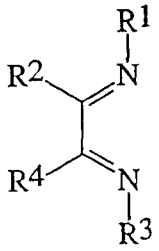
过渡金属与引发剂的摩尔比一般是 0.0001:1-10:1,优选 0.001:1-5:1 和尤其优选 0.01 1-2:1,但这无意于限定。

聚合反应在存在可与金属催化剂形成配位化合物的配体的情况下进行。这些配体尤其用于增加过渡金属化合物的溶解度。配体的其它重要的功能是避免形成稳定的有机金属化合物。这特别重要,因为这些稳定的化合物在所选的反应条件下不聚合。另外,根据设想,配体有助于夺取可转移原子团。

这些配体是本身已知的,例如,描述于 WO 97/18247,WO 98/40415.

这些化合物一般具有一个或多个可借以键接金属原子的氮,氧,磷和/或硫原子。这些配体许多可表示为结构式 R^{16}-Z-(R^{18}-Z)m-R^{17},其中 R^{16} 和 R^{17} 分别相互独立地是 H,C_1-C_{20}-烷基,芳基,杂环基,它们必要时可被取代,和 m 是整数 0-10。取代基尤其包括烷氧基基团和烷基氨基基团。R^{16} 和 R^{17} 可形成饱和,不饱和或杂环环。Z 是 O,S,NH,NR^{19} 或 PR^{19},其中 R^{19} 定义如 R^{16}。R^{18} 分别相互独立地是具有 1-40 个碳原子,优选 2-4 个碳原子的二价基团,可以是线性,支化或环状,例如亚甲基,亚乙基,亚丙基或亚丁基基团。术语烷基和芳基已在以上定义。杂环基基团是具有 4-12 个碳原子的环状基团,其中环的一个或多个 CH_2 基团已被杂原子团如 O,S,NH 和/或 NR 取代,其中基团 R 定义如 R^{16}。

其它种类的合适配体可表示为结构式(VII)



(VII)

其中 R^1,R^2,R^3 和 R^4 分别相互独立地是 H,C_1-C_{20}-烷基,芳基,杂环基或杂芳基,其中基团 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 可共同形成饱和或不饱和环。

优选的配体是包含 N 原子的螯合配体。

优选的配体尤其包括三苯基膦,2,2-二吡啶,烷基-2,2-二吡啶如 4,4-二(5-壬基)-2,2-二吡啶,4,4-二(5-庚基)-2,2-二吡啶,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。进一步优选的配体描述于,例如,WO 97/47661。配体可单独或作为混合物使用。

这些配体可现场与金属化合物形成配位化合物,或它们可首先转化成配位化合物和随后加入反应混合物。

配体与过渡金属的比率取决于配体可占据的配合位的数目和过渡金属的配位数。一般来说,摩尔比是 100:1-0.1:1,优选 6:1-0.1:1 和尤其优选 3:1-0.5:1,但这无意于限定。

单体,过渡金属催化剂,配体和引发剂根据所需聚合物溶液而选择。

根据假设,过渡金属-配体配合物和可转移原子团之间反应的高速率常数对于窄分子量分布是重要的。如果该反应的速率常数太低,自由基的浓度变得太高,这样出现导致宽分子分布的典型的终止反应。

置换速率,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 WO 98/40415 中找到有关选择这些化合物的有价值信息。

聚合反应可在大气压,低于大气压或超大气压下进行。聚合反应温度同样并不重要。但它一般是-20℃至 200^{0}C,优选 0℃-130^{0}C 和尤其优选 60℃-120^{0}C,但这无意于限定。

具有规定结构的聚合物可按照一种简单的方式利用本方法而得到。这些可能性来自该聚合反应方法的"活性"性质。这些结构包括,尤其,嵌段共聚物,梯度共聚物,星形聚合物,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。

在聚合物组合物中制备一种具有非无规结构的共聚合物,优选二嵌段,三嵌段或梯度聚合物对本发明方法特别有价值。

根据本发明制成的聚合物一般具有分子量 1000-1 000 000 g/mol,优选 5*10^3-500*10^3 g/mol 和尤其优选 10*10^3-300*10^3 g/mol,但这无意于限定。这些值基于组合物中的多分散聚合物的重均分子量。

ATRP 相对常规自由基聚合反应方法的特殊优点在于可制备出具有窄分子量分布的聚合物。无意于限定,通过本发明方法得到的聚合物具有 1-12,优选 1-4.5,尤其优选 1-3 和尤其优选 1.05-2 的多分散性,即 Mw/Mn。

作为本方法子步骤的聚合反应可在存在或不存在溶剂的情况下进行。该方法特征在于,存在于组合物中的聚合物的卤素含量的下降在非极性溶剂中通过与有机氮化合物的反应而进行。

因此,合适的溶剂可在与有机氮化合物反应之前但在聚合反应之后加入,或聚合反应在存在非极性溶剂的情况下进行。术语"溶剂"在本文中要广义地理解。例如,在聚合反应之后留在组合物中的未反应的单体也可用作溶剂。

介电常数可用作对溶剂极性的一种度量和优选≤4,优选≤3 和尤其优选≤2.5。该值在 20°C 下测定,和本领域熟练技术人员可在 Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie,1996,Vol.11/2,页数 445-479 中找到有关测量的有价值信息。

在本发明方法的一个有益的实施方案中,催化剂可利用固体/液体分离方法在聚合反应之后分离出。这些分离方法包括,例如,色谱,离心和过滤。

催化剂优选通过过滤而去除。为此,过渡金属的氧化态在聚合反应之后增加。由于过渡金属的氧化使催化剂的溶解度降低,这取决于对配体的选择,这样如果存在其介电常数≤4,优选≤3 和尤其优选≤2.5 的溶剂,尤其是矿物油,该过渡金属可通过过滤而分离出。

过渡金属的氧化可使用已知的氧化剂如氧,H_2O_2 或臭氧而进行。催化剂优选利用大气氧而氧化。过渡金属或过渡金属化合物的完全氧化不是必需的。在许多情况下,组合物与大气氧接触几分钟就足以确保过渡金属化合物的令人满意的沉淀。

过滤是本身已知的,例如,描述于 Ullmann's 工业化学百科全书,第五版,关键词"过滤"。组合物优选在压差 0.1-50 巴,优选 1-10 巴和尤其优选 1.5-2.5 巴下,使用具有网孔开口 0.01μm-1 mm,优选 1μm-100μm 和尤其优选 10μm-100μm 的过滤器纯化。这些数字仅用于指导,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,其中上限取决于聚合物的稳定性。下限受溶液粘度的影响。

如此制成的聚合物组合物可无需进一步纯化而使用,例如用作润滑油中的添加剂。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。

本发明以下通过实施例和对比例说明,但本发明不限于这些实施例。

I)起始原料和方法:

1.1)起始原料

可通过MMA与Lial 125(来自Augusta®Milan)的酯交换反应而得到的所用的C_{12}-C_{18}-醇的甲基丙烯酸烷基酯混合物在纯度98%的基础上称量出。Cu_2O(颗粒尺寸 5μm),EBiB(2-溴异丁酸乙基酯),PMDETA(五甲基二亚乙基三胺),DETA(二亚乙基三胺),TMEDA(四甲基亚乙基二胺)和 Primine 81R(NH_2-$C_{13}H_{27}$,)由Aldrich获得,和类似于MMA(甲基丙烯酸甲酯;Rohm),假设纯度100%的情况称量出。所用的矿物油是来自Shell的油(SM 920;组成:0.84%具有约 18-31 个碳原子的正烷烃,5.16%具有低支化度和 18-31 个碳原子的烷烃,8.8%具有14-32个碳原子的芳族化物,71.4%具有20-32个碳原子的异烷烃和环烷烃,0.6%极性化合物,13.2%损失)。Tonsil 柱使用Tonsil L80 FF(来自 Südchemie)制备。

1.2 分析方法

为了使用,样品通过流经 Al_2O_3/Tonsil(2:1)柱而纯化。由此所有的催化剂残余物和沉淀物分离出。样品随后通过 Schöniger 方法蒸煮,然后银滴定法测定Br含量。

II.实施例和对比例

实施例 1

将在80 g矿物油中的41.6 g(0.416 mmol)MMA和278.4 g衍生自C_{12}-C_{18}-醇的甲基丙烯酸烷基酯混合物放在配有镰刀搅拌器,回流冷凝器和内温度计且从中流过氮的750 ml 4颈烧瓶中并将该混合物通过加入干冰而变得惰性。

加入 0.55 g(0.1 mol)PNDETA,随后加入 7.34 g(0.05 mol)细粉状Cu_2O,然后将该反应混合物由室温加热至90°C.一旦溶液已达到所需温度,加入6.24 g(1 mol)Ebib。温度随后升至95°C。在6小时之后,加入8.25 g(1.5 mol)PMDETA,然后温度升至110°C.

在24小时之后,样品被取出并冷却,处理和分析。

所取样品具有多分散性1.32和M_n 12 900 g/mol(利用GPC测定)。1克纯化样品包含8 μg铜和38 μg溴。

实施例 2

聚合反应如实施例 1 进行,但 16.5 g(3 mol)PMDETA 在 6 小时之后加入,然后温度升至 110^{0}C.

在 24 小时之后,样品被取出和冷却,处理和分析.

所取样品具有多分散性 1.27 和 M_n 13 600 g/mol(利用 GPC 测定). 1 克纯化样品包含 12 μg 铜和低于 50 μg 溴.

实施例 3

聚合反应如实施例 1 进行,但 8.25 g(1.5 mol)PMDETA 在 6 小时之后加入,然后温度升至 130^{0}C.

在 24 小时之后,样品被取出和冷却,处理和分析.

所取样品具有多分散性 1.31 和 M_n 13 100 g/mol(利用 GPC 测定). 1 克纯化样品包含 11 μg 铜和 95 μg 溴.

对比例 1

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后温度升至 110^{0}C 而没有加入 PMDETA.

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析. 1 克纯化溶液包含 3875 μg 溴,其中聚合物具有多分散性 1.26 和 M_n 13 000 g/mol(利用 GPC 测定).

实施例 4

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后加入 2.2 g(0.4 mol)PMDETA 和 66.06 g(0.45 mol)Cu_2O,然后温度升至 110^{0}C. 在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析. 1 克纯化溶液包含 5 μg 铜和 469 μg 溴,其中聚合物具有多分散性 1.30 和 M_n 14 100 g/mol(利用 GPC 测定).

实施例 5

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后加入 4.95 g(0.9 mol)PMDETA 和 139.46 g(0.45 mol)Cu_2O,然后温度升至 110^{0}C.

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析. 1 克纯化溶液包含 800 μg 铜和 943 μg 溴,其中聚合物具有多分散性 1.32 和 M_n 14 600 g/mol(利用 GPC 测定).

实施例 6

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后加入 4.94 g(1.5 mol)DETA,然后温度升至 110^{0}C。

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析。1 克纯化溶液包含 529 μg 溴。

实施例 7

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后加入 28.8 g(4.5 mol)Primine81R,然后温度升至 110^{0}C。

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析。1 克纯化溶液包含 848 μg 溴。

实施例 8

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后加入 8.4 g(2.26 mol)TMEDA,然后温度升至 110^{0}C。

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析。1 克纯化溶液包含 199 μg 溴。

实施例 9

聚合反应如实施例 1 进行,但在 6 小时之后加入 8.25 g(1.5 mol)PMDETA,然后保持温度 95^{0}C。

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析。1 克纯化溶液包含 89 μg 溴。

对比例 2

聚合反应如实施例 1,但在 6 小时之后加入 8.4 g(1.5 mol)α-甲基苯乙烯。保持温度 95^{0}C。

在 24 小时之后,溶液被冷却,处理和分析。1 克纯化溶液包含 4625 μg 溴。