

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813456.7

[51] Int. Cl.

C07D 211/94 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 20/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1255383C

[22] 申请日 2002.6.27 [21] 申请号 02813456.7

[30] 优先权

[32] 2001.7.5 [33] EP [31] 01810664.1

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007131 2002.6.27

[87] 国际公布 WO2003/004471 英 2003.1.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.2

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·克拉默 A·米勒巴赫

P·内斯瓦巴 M·-O·青克

T·欣特曼

审查员 娄 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 31 页

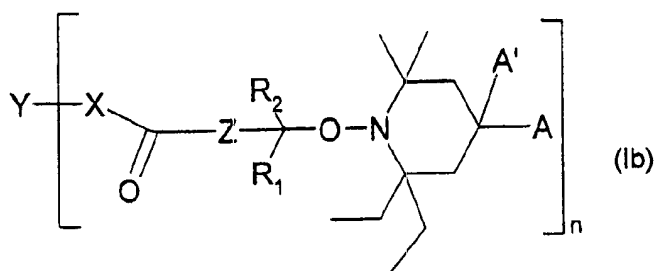
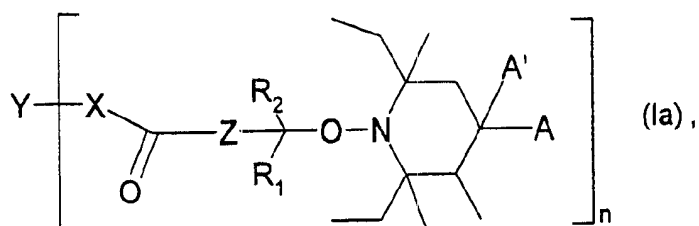
[54] 发明名称

基于多烷基哌啶、多烷基哌嗪酮和多烷基吗啉酮的多官能烷氧基胺以及它们作为聚合调节剂/引发剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及基于多烷基哌啶、多烷基哌嗪酮和多烷基吗啉的多官能烷氧基胺以及它们作为聚合调节剂/引发剂的用途。本发明的其它主题是一种含有烯属不饱和单体或低聚物和烷氧基胺化合物的可聚合组合物,以及这些化合物的聚合方法和制备方法。

1、式 Ia 或 Ib 的化合物:



5

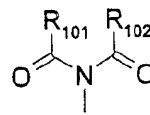
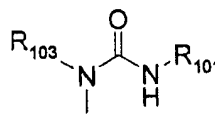
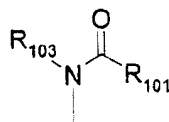
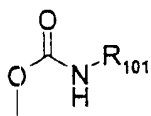
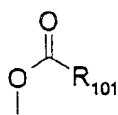
其中

 n 是 2-10 的数; X 是 O 或 NR_4 , 其中 R_4 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; Z 是直接键;

10

 R_1 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基; 和 R_2 是 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基; Y 是衍生自多元醇或多胺的基团, 所述多元醇或多胺具有 2-10 个 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NR}_5\text{H}$ 基团, 其中 R_5 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或苯基; A 和 A' 一起是 $=\text{O}$; 或

15

 A' 是氢; 和 A 是氢、 OH 、 OR_{100} 、 NHR_{100} 、 $\text{NR}_{100}\text{R}_{103}$ 或基团

其中 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 和 R_{103} 独立地是氢或 C_1 - C_{18} 烷基；或

A是 $O-Y_1$ ， A' 是 $O-Y_2$ ，在4位上形成缩酮结构；其中

Y_1 和 Y_2 独立地是 C_1 - C_{12} 烷基、苯基或苄基；或

5 Y_1 和 Y_2 一起是下列二价基团之一： $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$ 、 $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 或 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ ；其中

R_{301} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基或 $COO-(C_1-C_{12}$ 烷基)；和

R_{302} 和 R_{303} 独立地是氢、甲基、乙基或 $COO-(C_1-C_{12}$ 烷基)。

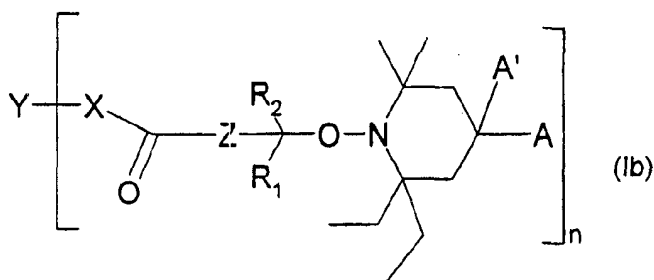
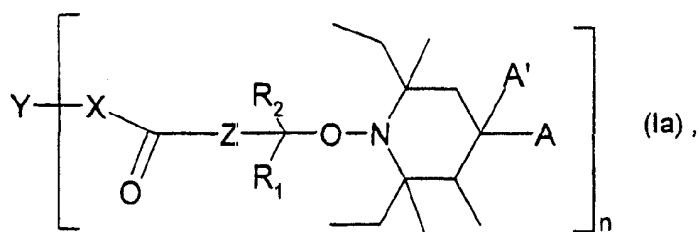
2、根据权利要求1的式Ia或Ib的化合物，其中Y是脂族醇。

10 3、根据权利要求1的式Ia或Ib的化合物，其中n是2-6的数。

4、一种可聚合的组合物，含有：

a) 至少一种烯属不饱和单体或低聚物，和

b) 式Ia或Ib的化合物或其混合物：



其中

n是2-10的数；

X是O或 NR_4 ，其中 R_4 是氢或 C_1 - C_8 烷基；

Z是直接键；

R_1 是氢或 C_1-C_{18} 烷基; 和

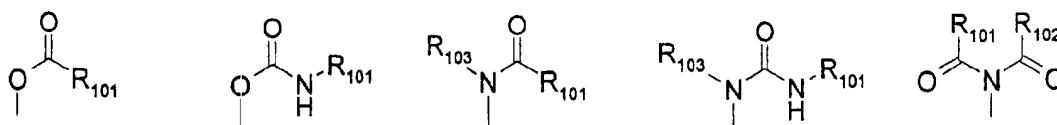
R_2 是 C_1-C_{18} 烷基;

Y 是衍生自多元醇或多胺的基团, 所述多元醇或多胺具有 2-20 个 $-OH$ 或 $-NR_5H$ 基团, 其中 R_5 是氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基;

5 A 和 A' 一起是 $=O$; 或

A' 是氢; 和

A 是氢、 OH 、 OR_{100} 、 NHR_{100} 、 $NR_{100}R_{103}$ 或基团



10 其中 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 和 R_{103} 独立地是氢或 C_1-C_{18} 烷基; 或

A 是 $O-Y_1$, A' 是 $O-Y_2$, 在 4 位上形成缩酮结构; 其中

Y_1 和 Y_2 独立地是 C_1-C_{12} 烷基、苯基或苄基; 或

Y_1 和 Y_2 一起是下列二价基团之一: $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$ 、 $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 或 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$,

15 其中

R_{301} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或 $COO-(C_1-C_{12})$ 烷基; 和

R_{302} 和 R_{303} 独立地是氢、甲基、乙基或 $COO-(C_1-C_{12})$ 烷基)。

5、根据权利要求 4 的组合物, 其中烯属不饱和单体或低聚物
20 选自乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、苯乙烯、取代的苯乙烯、共轭二烯、丙烯醛、乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、马来酸酐、丙烯酸酐、烷基丙烯酸酐、丙烯酸的盐、烷基丙烯酸的盐、丙烯酸酯、烷基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺、乙烯基卤或亚乙烯基卤。

25 6、根据权利要求 5 的组合物, 其中烯属不饱和单体是乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、异戊二烯、1,3-丁二烯、 $\alpha-C_5-C_{18}$ 链烯烃、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯, 或式 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)$

5 $-R_b$ 的化合物, 其中 R_a 是氢或 C_1-C_4 烷基, R_b 是 NH_2 、 $O^- (Me^+)$ 、缩水甘油基、未取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、被至少一个 N 和/或 O 原子间隔的 C_2-C_{100} 烷氧基、或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基、二 (C_1-C_{18} 烷基) 氨基、羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二 (C_1-C_{18} 烷基) 氨基、 $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 或 $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2 An^-$;

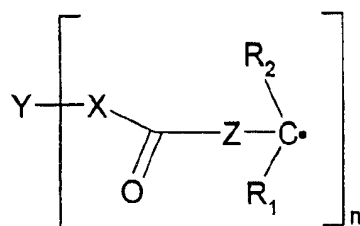
An^- 是单价有机或无机酸的阴离子;

Me 是单价金属原子或铵离子;

Z 是氧或硫。

10 7、根据权利要求 4 的组合物, 其中式 Ia 或 Ib 的化合物的存在量是 0.01-20 摩尔%。

8、一种通过至少一种烯属不饱和单体或低聚物的自由基聚合反应制备低聚物、共聚低聚物、聚合物或嵌段或无规共聚物的方法, 包括在权利要求 1 式 Ia 或 Ib 〔引发剂化合物存在下在能使 O-C 键断裂形成两个自由基的反应条件下使单体或单体/低聚物进行聚合或共聚, 自由基

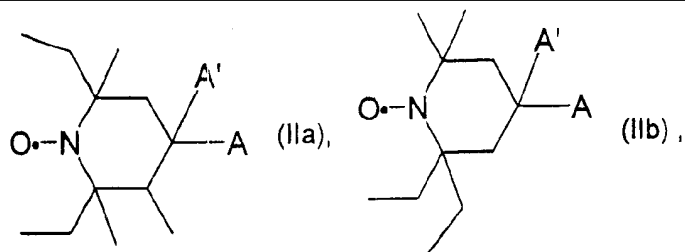


能引发聚合。

20 9、根据权利要求 8 的方法, 其中 O-C 键的断裂通过在 50-160 $^{\circ}C$ 的温度下加热来进行。

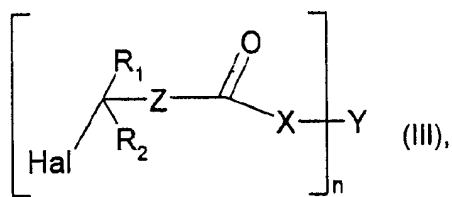
10、一种制备式 Ia 或 Ib 的化合物的方法, 该方法包括以下步骤:

a) 使式 IIa 或 IIb 化合物



与具有可自由基转移基团 Ha1 的式 III 化合物在不存在氧下与过渡金属或过渡金属化合物反应；

5



其中取代基的定义如权利要求 1 所定义；

b) 使反应混合物进行还原步骤；

c) 所得的混合物用酸的水溶液洗涤，和

d) 分离产物。

10

11、式 Ia 或 Ib 的化合物用于受控烯属不饱和单体的自由基聚合或共聚合反应的用途。

基于多烷基哌啶、多烷基哌嗪酮和
多烷基吗啉酮的多官能烷氧基胺以及
它们作为聚合调节剂/引发剂的用途

5

本发明涉及基于多烷基哌啶、多烷基哌嗪酮 (piperazinone) 和多烷基吗啉酮 (morpholinone) 的多官能烷氧基胺以及它们作为聚合调节剂/引发剂的用途。本发明的其它主题是一种含有烯属不饱和单体或低聚物和烷氧基胺化合物的可聚合组合物, 以及这些化合物的聚合方法和制备方法。

10

本发明的引发剂/调节剂、聚合方法和树脂产品有许多应用, 包括各种专业用途, 例如制备用作聚合物共混物相容剂的嵌段共聚物, 或用于涂料体系的分散剂或用于制备在涂料技术中使用的窄分子量树脂或低聚物和热塑性膜, 或作为调色剂树脂和液体浸入型显影油墨树脂或油墨添加剂用于电子照相成像方法。

15

使用多官能烷氧基胺作为自由基聚合的引发剂/调节剂的观点是公知的。例如 WO 00/71501 描述了具有与氮原子上 α 位碳原子连接的磷原子的多官能开链烷氧基胺。这些化合物是有效的引发剂/调节剂, 但是它们的热稳定性很差, 仅仅能在约 120°C 的聚合温度使用。受限的储存稳定性是这些化合物的另一个缺点。

20

US 5 627 248 和 US 5 677 388 公开了基于四甲基哌啶的双官能烷氧基胺。这些化合物的反应性不太高, 只能在高温下以合理的有效性进行苯乙烯的聚合。丙烯酸酯的转化率和聚合速率很低。

W000/18807 公开了通过 ATRP 聚合制备的聚合大分子引发剂, 其中卤原子已经被硝酰基醚端基代替。

25

WO 01/02345 还公开了多官能烷氧基胺。这些化合物的特征都在于具有与烷氧基胺基团的氧原子上 α 位碳原子连接的苯基。该芳基在聚合物的最终使用中会遇到问题。当芳基部分存在时, 通常光稳定性降低。这在许多情况下导致变色, 这是许多最终用途不希望的。

30

令人惊奇的是, 现在已经发现本发明的化合物特别适用于制备 (共) 聚合物, 特别是嵌段、星形、梳形 (共) 聚合物等, 且不存在现有技术化合物的缺点。

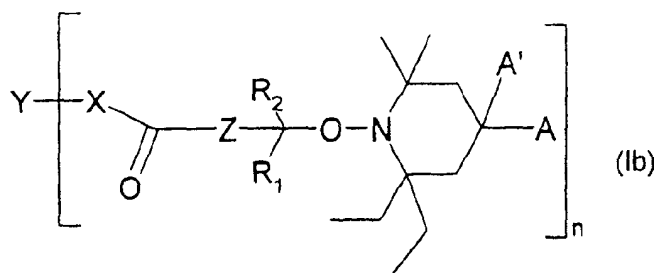
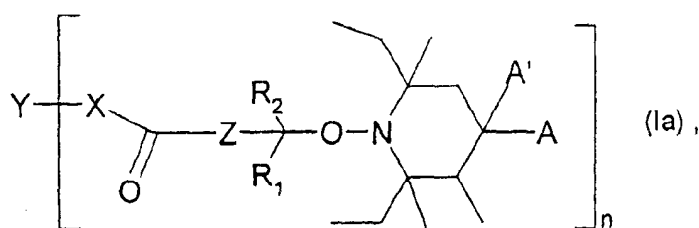
通过它们的多官能烷氧基胺官能团，它们提供了设计聚合方法的良好手段。支化度可以通过选择两个、三个、四个或甚至更多个烷氧基胺官能团来选择。

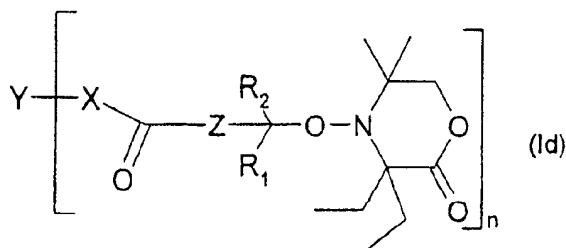
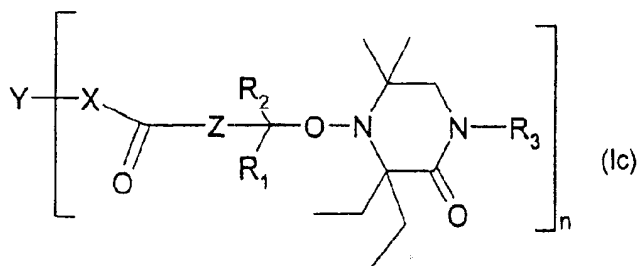
此外，本发明还提供了引发剂/调节剂，它们十分有效地引入来自
5 初始自由基的大分子单体官能端基。本发明的化合物因此能生产具有各种官能团的大分子单体或聚合物，这是迄今为止不易实现的。

官能化大分子单体或聚合物然后可以进一步与合适的改性化合物反应，从而进一步调节聚合物的性能。

单体的聚合反应即使在较低温度和短反应时间内也能得到具有窄
10 多分散性、高分子量和高单体至聚合物的转化率的聚合物或共聚物，使得该聚合方法特别适合于工业应用。所得的（共）聚合物具有高纯度，且在许多情况下是无色的，所以不需要进一步提纯。用本发明化合物制备的聚合物显示高的光稳定性和热稳定性，和由于较高的烷氧基胺含量而在暴露于紫外光和热时仅仅显示很少的褪色。

15 本发明的一个主题是式 Ia、Ib、Ic 或 Id 的化合物：





其中 R_1 和 R_2 各自独立地是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或苯基；

R_3 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，OH 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或是未取代的或被 OH、

5 卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基取代的苯基；

X 是 O、S、 NR_4 ，或如果 Z 是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ，则 X 另外是直接键；

R_4 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基；

Z 是直接键，和如果 R_1 是氢且 R_2 是苯基，则 Z 另外是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ，

Y 是衍生自以下的基团：多元醇、多胺、多氨基醇、多氨基硫醇、

10 多羟基硫醇、多氨基羟基硫醇或具有 2-20 个 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 和/或 $-\text{NR}_5\text{H}$ 基团的多元硫醇，其中 R_5 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或苯基；

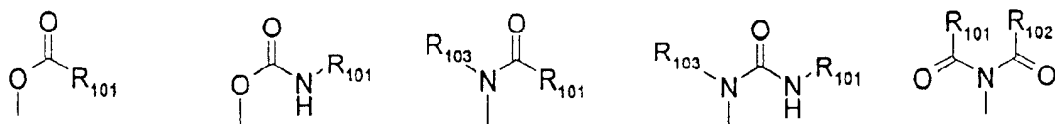
或如果 X 是直接键且 Z 是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ，则 Y 是衍生自具有 2-20 个羧酸官能团的多元羧酸的基团；

A 和 A' 一起是 $=\text{O}$ ；或

15 A' 是氢；和

A 是氢， $-\text{O}-\text{R}_{100}$ ，其中 R_{100} 是氢、未间隔或被一个或多个氧原子间隔的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基， NHR_{100} ， $\text{NHR}_{100} \text{R}_{103}$ ，或氰乙基；

或基团

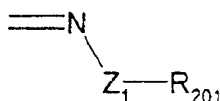


- R_{101} 是氢, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$, $-\text{COO}-\text{苯基}$, $-\text{COO}-\text{苄基}$, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_4 链烯基, 被 OH 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 取代的 C_1-C_{18} 烷基或 C_2-C_4 链烯基, 可以被一个或多个氧原子间隔的 C_2-C_{18} 烷基, 未取代的环戊基, 环己基, 环己烯基, 苯基或萘基; 或被 C_1-C_4 烷基、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}-(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 取代的环戊基、环己基、环己烯基、苯基或萘基;

- R_{102} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基, 或 R_{101} 和 R_{102} 一起与氮原子形成可以具有不
10 饱和键或稠合至苯环的 5 元环;

R_{103} 是氢或 C_1-C_{18} 烷基; 或

A 和 A' 一起是基团



- 15 其中

Z_1 是 O, NR_{202} , 或当 R_{201} 表示烷基或芳基时, Z_1 另外是直接键;

R_{202} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基;

- R_{201} 是氢、直链或支链 C_1-C_{18} 烷基或 C_3-C_{18} 链烯基, 其可以是未取代的或被一个或多个 OH 、 C_1-C_8 烷氧基、羧基、 C_1-C_8 烷氧基羰基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_5-C_{12} 环烯基取代;

苯基, C_7-C_9 苯基烷基或萘基, 其可以是未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、卤素、 OH 、 C_1-C_8 烷氧基、羧基、 C_1-C_8 烷氧基羰基取代; 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 烷基, 或具有 3-9 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳族羧酸的酰基;

- 25 $-\text{SO}_3^-\text{Me}^+$, $-\text{PO}(\text{O}^-\text{Me}^+)_2$, $\text{P}(\text{O})(\text{OR}_2)_2$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_2$, CONH_2 , $-\text{COOR}_2$, 或 $\text{Si}(\text{Me})_3$, 其中 Me^+ 是 H^+ 、铵或碱金属阳离子; 或

A 是 $O-Y_1$, A' 是 $O-Y_2$, 在 4 位上形成缩酮结构; 其中

Y_1 和 Y_2 独立地是 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_{12} 链烯基、 C_3-C_{12} 炔基、 C_5-C_8 环烷基、苯基、萘基、 C_7-C_9 苯基烷基; 或

Y_1 和 Y_2 一起是下列二价基团之一: $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 、
 5 $CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$ 、 $-CH_2-$
 $C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 、邻亚苯基、1,2-亚环己基、 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$
 或



10 其中

R_{301} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、 $COOH$ 、 $COO-(C_1-C_{12} \text{ 烷基})$ 或 CH_2OR_{304} ;

R_{302} 和 R_{303} 独立地是氢、甲基、乙基、 $COOH$ 或 $COO-(C_1-C_{12} \text{ 烷基})$;

R_{304} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、苄基、或衍生自具有最多 18 个碳原子的脂族、脂环族或芳族单羧酸的单价酰基残基。

15 卤素是 F、Cl、Br、I, 优选 Cl 或 Br。

C_1-C_{18} 烷基可以是直链或支链的。例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。

被至少一个氧原子间隔的 C_2-C_{18} 烷基例如是 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、
 20 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 或 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 。它优选衍生自聚乙二醇。通常描述为 $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$, 其中 a 是 1-6 的数, b 是 2-10 的数。

被-O-间隔的 C_2-C_{18} 烷基的其它例子是 3-氧杂戊烷, 4-氧杂庚烷, 3,6-二氧杂辛烷, 4,7-二氧杂癸烷、4,9-二氧杂十二烷、3,6,9-三氧
 25 杂十一烷和 4,7,10-三氧杂十三烷。

被 $-COOH$ 取代的烷基例如是 CH_2-COOH 、 CH_2-CH_2-COOH 、 $(CH_2)_3-COOH$ 或 $CH_2-CHCOOH-CH_2-CH_3$ 。

羟基-或烷氧基羰基取代的 C_1-C_{18} 烷基可以例如是 2-羟基乙基、2-羟基丙基、甲氧基羰基甲基或 2-乙氧基羰基乙基, 其中优选 2-羟基乙
 30 基。

具有 3-18 个碳原子的链烯基是直链或支链基团, 例如丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、n-2, 4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、n-2-辛烯基、n-2-十二碳烯基、异十二碳烯基。

- 烷氧基的例子是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、
5 异丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基。

芳基是苯基或萘基。

C₇-C₉ 苄基烷基是例如苄基、α-甲基苄基、α, α-二甲基苄基或 2-苄基乙基, 苄基是优选的。

- C₅-C₁₂ 环烷基是例如环戊基、环己基、环庚基、甲基环戊基或环辛
10 基。

C₅-C₁₂ 环烯基是例如 3-环戊烯基、3-环己烯基或 3-环庚烯基。

如果 R₁ 是 α, β-不饱和羧酸或芳族羧酸的单价基团, 则是例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯甲酰基或 β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酰基。

- 15 脂族羧酸的单价基团是例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、己酰基、硬脂酰基或油基。

优选的是这样的式 Ia、Ib、Ic 或 Id 的化合物, 其中

X 是 O 或 NR₄, 其中 R₄ 是氢或 C₁-C₈ 烷基, Z 是直接键,

R₁ 是氢或 C₁-C₈ 烷基, 和

- 20 R₂ 是 C₁-C₈ 烷基, 其它取代基如上定义。

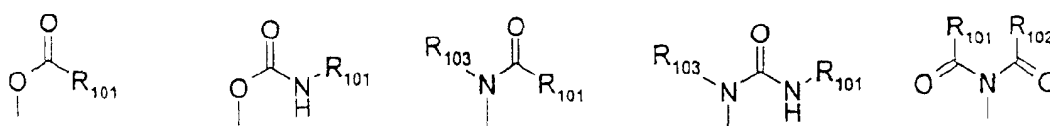
更优选的是这样的式 Ia、Ib、Ic 或 Id 的化合物, 其中

A 和 A' 一起是 =O; 或

A' 是氢, 和

A 是氢, OH, OR₁₀₀, NHR₁₀₀, NHR₁₀₀ R₁₀₃, 或基团

25



其中 R₁₀₀、R₁₀₁、R₁₀₂ 和 R₁₀₃ 独立地是氢或 C₁-C₁₈ 烷基; 或

A 是 O-Y₁, A' 是 O-Y₂, 在 4 位上形成缩酮结构; 其中

Y₁ 和 Y₂ 独立地是 C₁-C₁₂ 烷基、苯基或苄基; 或

Y_1 和 Y_2 一起是下列二价基团之一： $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$ 、 $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$ 、 $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ 、或 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ ，其中

R_{301} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或 $COO-(C_1-C_{12}$ 烷基)；和

5 R_{302} 和 R_{303} 独立地是氢、甲基、乙基或 $COO-(C_1-C_{12}$ 烷基)。

Y 是衍生自多官能醇、多官能氨基醇、多官能胺、多官能硫醇、多官能酚或多官能噻吩的有机基团。

多官能醇可以是脂族多官能醇、脂环族多元醇或芳族多元醇。

10 脂族多官能醇可以含有 2-20 个碳原子，脂环族多元醇含有 5-12 个碳原子，芳族多元醇含有 6-18 个碳原子。

也可以使用分子量为 150-40000 的聚氧亚烷基二醇。

芳族多元醇是这样的，其中至少两个羟基与一个或不同的芳族烃基连接。

合适的脂族多元醇是例如二醇，是直链或支链脂族二醇，特别是在分子中含有 2-12、优选 2-6 个碳原子的那些，例如乙二醇，1,2-和 15 1,3-丙二醇，1,2-、1,3-、2,3-或 1,4-丁二醇，戊二醇，新戊二醇，1,6-己二醇，1,12-十二烷二醇。合适的脂环族二醇是例如 1,4-二羟基环己烷。其它合适的脂族二醇是例如 1,4-二(羟甲基)环己烷。芳族脂族二醇，例如对亚二甲苯基二甲醇，或 2,5-二氯-对亚二甲苯基二甲醇，2,2-(β -羟基乙氧基苯基)丙烷；和聚亚烷基二醇，例如二甘醇、20 三甘醇、聚乙二醇或聚丙二醇。亚烷基二醇优选是直链的，优选含有 2-4 个碳原子。

其它合适的二醇是 β -羟基烷基化的、特别是 β -羟基乙基化的双酚，例如 2,2-双[4'-(β -羟基乙氧基)苯基]丙烷。

25 另一组合适的脂族二醇是杂环二醇，描述在德国公开专利 1812003、2342432、2342372 和 2453326 中。例子是 N,N' -双(β -羟乙基)-5,5-二甲基乙内酰脲， N,N' -双(β -羟丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲，亚甲基-双[N -(β -羟乙基)-5-甲基-5-乙基乙内酰脲，亚甲基-双[N -(β -羟乙基)-5,5-二甲基乙内酰脲， N,N' -双(β -羟乙基)-苯并咪唑酮， N,N' -双(β -羟乙基)-四氯-苯并咪唑酮，或 N,N' -双(β -羟乙基)-四溴-苯并咪唑酮。30

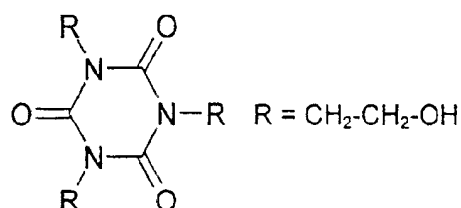
合适的芳族二醇是单核二酚，特别是在每个芳核上带有羟基的双

核二酚。术语芳族表示优选烃芳族基团，例如亚苯基或亚萘基。此外，提及例如氢醌、间苯二酚或 1,5-、2,6-和 2,7-二羟基萘，9,10-二羟基蒽，4,4'-二羟基联苯，其中双酚是特别优选的。

双酚的例子是：双(对羟基苯基)醚或双(对羟基苯基)硫醚，双(对羟基苯基)砒，双(对羟基苯基)甲烷，双(4-羟基苯基)-2,2'-联苯，苯基氢醌，1,2-双(对羟基苯基)乙烷，1-苯基-双(对羟基苯基)甲烷，二苯基-双(对羟基苯基)甲烷，二苯基-双(对羟基苯基)乙烷，双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砒，双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-对二异丙基苯，双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-间二异丙基苯，2,2-双(3',5'-二甲基-4'-羟基苯基)-丙烷，1,1-或 2,2-双(对羟基苯基)丁烷，2,2-双(对羟基苯基)六氟丙烷，1,1-二氯-或 1,1,1-三氯-2,2-双(对羟基苯基)乙烷，1,1-双(对羟基苯基)环戊烷，和特别是 2,2-双(对羟基苯基)丙烷(双酚 A)和 1,1-双(对羟基苯基)环己烷(双酚 C)。

合适的三醇是例如：

15



其它合适的脂族三醇是例如甘油或三羟甲基丙烷。

四官能醇的例子是赤藓醇、threitol 或季戊四醇。

高级醇是例如五元醇，例如木糖醇或阿拉伯醇，和六元醇，例如山梨醇、甘露糖醇、半乳糖醇、塔罗糖醇、艾杜糖醇、肌醇。

一般，所有羟基化的脂族烃化合物适合作为单官能醇。

多氨基醇或多胺可以来自上述多元醇，通过用氨基代替一个或多个羟基获得。

伯氨基是优选的，它可以与芳环或上述用于相应醇的烷基连接。

合适的硫醇或噻吩是通过在上述例子中用硫原子代替氧原子得到的那些。

如果 X 是直接键且 Z 是 -O-CH₂-，则 Y 是衍生自具有 2-20 个羧酸官能团的多元羧酸的基团。

- 合适的多元羧酸例如是二元羧酸，如草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、戊二酸、己二酸、1,12-十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸，异构的萘二羧酸；三元羧酸，例如柠檬酸，氨三乙酸或1,2,4-苯三酸；四元羧酸，例如乙二胺四乙酸或1,2,4,5-苯甲酸；
- 5 五元羧酸，例如二亚乙基三胺五乙酸；六元羧酸，例如苯六甲酸或三亚乙基四胺六乙酸。

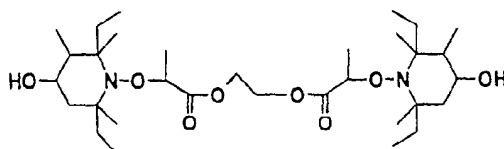
优选 Y 是衍生自多元醇或多胺的基团，具有 2-20 个 -OH 或 -NR₃H 基团，其中 R₃ 是氢、C₁-C₁₈ 烷基或苯基。

更优选 Y 是脂族多元醇。例子已经提到。

- 10 优选 n 是 2-20 的数，更优选 2-10，最优选 2-6。

最优选的是式 Ia 或 Ib 的化合物，其中也适用上述优选范围。

特别合适的化合物是表 1 的化合物 101，



- 15 表 1 的化合物 107，

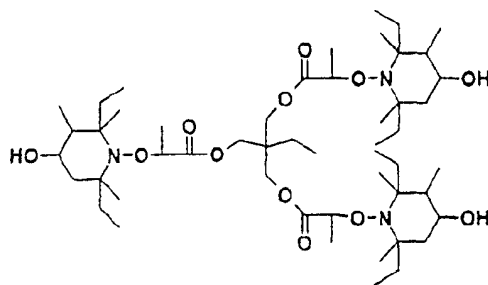


表 1 的化合物 109，和

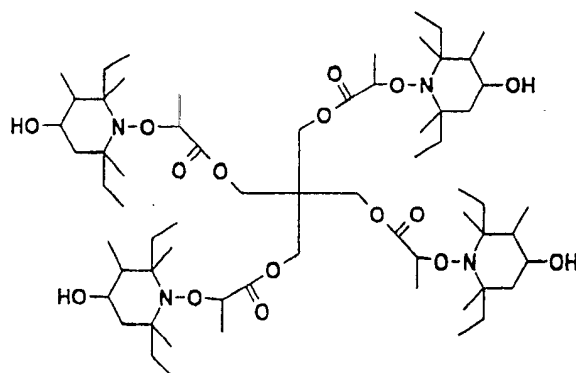
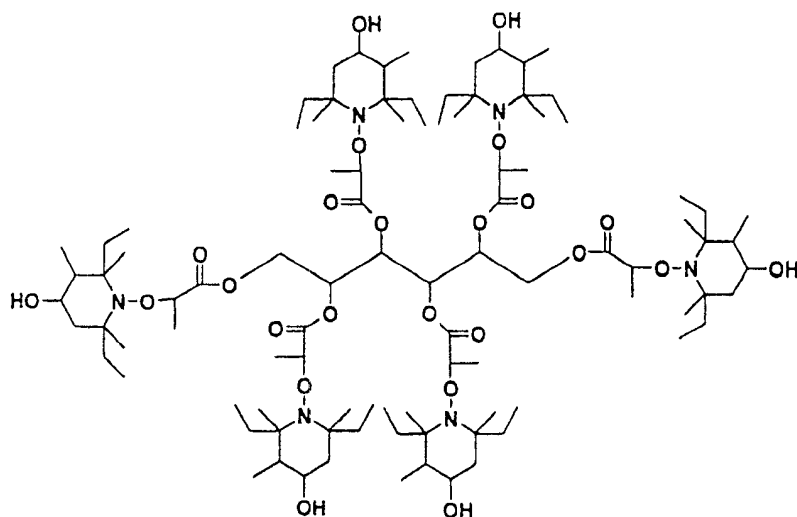


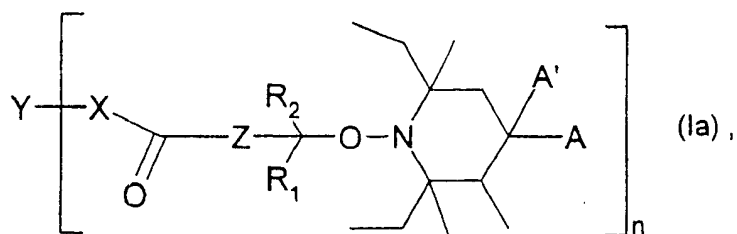
表 1 的化合物 110。



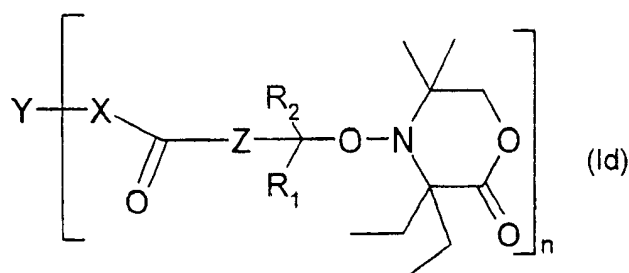
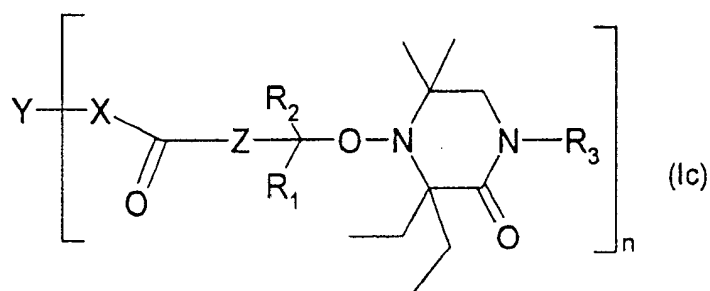
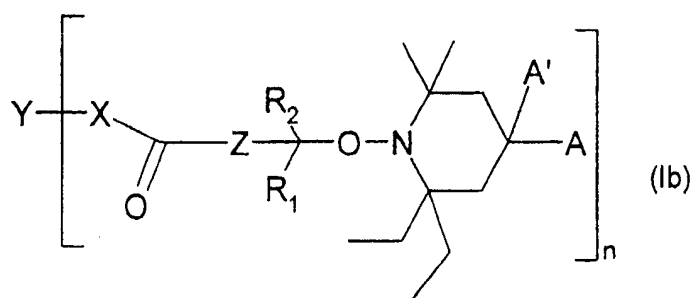
5

本发明的另一个主题是一种可聚合的组合物，含有：

- a) 至少一种烯属不饱和单体或低聚物，和
- b) 式 Ia、Ib、Ic 或 Id 的化合物或其混合物：



10



其中 R_1 和 R_2 各自独立地是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或苯基；

R_3 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，OH 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，或是未取代的或被 OH、
5 卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基取代的苯基；

X 是 O、S、 NR_4 ，或如果 Z 是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ，则 X 另外是直接键；

R_4 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基；

Z 是直接键，和如果 R_1 是氢且 R_2 是苯基，则 Z 另外是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ，

Y 是衍生自以下的基团：多元醇、多胺、多氨基醇、多氨基硫醇、
10 多羟基硫醇、多氨基羟基硫醇或具有 2-20 个 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 和/或 $-\text{NR}_5\text{H}$ 基团的多硫醇，其中 R_5 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或苯基；

或如果 X 是直接键且 Z 是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ，则 Y 是衍生自具有 2-20 个羧酸官能团的多元羧酸的基团；

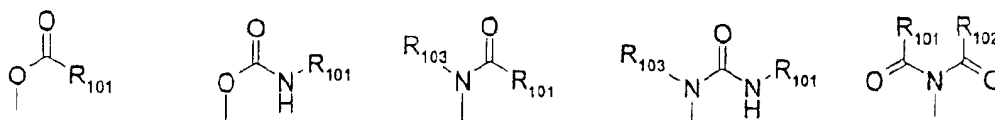
A 和 A' 一起是 $=\text{O}$ ；或

A'是氢; 和

A 是氢, $-O-R_{100}$, 其中 R_{100} 是氢、未间隔或被一个或多个氧原子间隔的 C_1-C_{18} 烷基, NHR_{100} , $NHR_{100} R_{103}$, 或氰乙基;

或基团

5

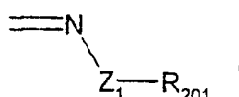


R_{101} 是氢, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4$ 烷基), $-COO$ -苯基, $-COO$ -苄基, C_1-C_3 烷氧基, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_4 链烯基, 被 OH 、 $-COOH$ 、 $-COO(C_1-C_4$ 烷基) 取代的 C_1-C_{18} 烷基或 C_2-C_4 链烯基, 可以被一个或多个氧原子间隔的 C_2-C_{18} 烷基, 未取代的环戊基, 环己基, 环己烯基, 苯基或萘基; 或被 C_1-C_4 烷基、 $-COOH$ 或 $-COO-(C_1-C_4$ 烷基) 取代的环戊基、环己基、环己烯基、苯基或萘基;

R_{102} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基, 或 R_{101} 和 R_{102} 一起与氮原子形成可以具有不饱和键或稠合至苯环的 5 元环;

15 R_{103} 是氢或 C_1-C_{18} 烷基; 或

A 和 A'一起是基团



其中

20 Z_1 是 O , NR_{202} , 或当 R_{201} 表示烷基或芳基时, Z_1 另外是直接键;

R_{202} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基;

R_{201} 是氢、直链或支链 C_1-C_{18} 烷基或 C_3-C_{18} 链烯基, 其可以是未取代的或被一个或多个 OH 、 C_1-C_8 烷氧基、羧基、 C_1-C_8 烷氧基羰基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_5-C_{12} 环烯基取代;

25 苯基, C_7-C_9 苯基烷基, 或萘基, 其可以是未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、卤素、 OH 、 C_1-C_8 烷氧基、羧基、 C_1-C_8 烷氧基羰基取代; 或

-C(O)-C₁-C₁₈烷基,或具有 3-9 个碳原子的 α, β-不饱和羧酸或具有 7-15 个碳原子的芳族羧酸的酰基;

-SO₃⁻Me⁺, -PO(O⁻Me⁺)₂, P(O)(OR₂)₂, -SO₂R₂, -CO-NH-R₂, CONH₂, -COOR₂, 或 Si(Me)₃, 其中 Me⁺是 H⁺、铵或碱金属阳离子; 或

5 A 是 O-Y₁, A'是 O-Y₂, 在 4 位上形成缩酮结构; 其中

Y₁ 和 Y₂ 独立地是 C₁-C₁₂ 烷基、C₃-C₁₂ 链烯基、C₃-C₁₂ 炔基、C₅-C₈ 环烷基、苯基、萘基、C₇-C₉ 苯基烷基; 或

Y₁ 和 Y₂ 一起是下列二价基团之一: -C(R₃₀₁)(R₃₀₂)-CH(R₃₀₃)-、-CH(R₃₀₁)-CH₂-C(R₃₀₂)(R₃₀₃)-、-CH(R₃₀₂)-CH₂-C(R₃₀₁)(R₃₀₃)-、-CH₂-C(R₃₀₁)(R₃₀₂)-CH(R₃₀₃)-、邻亚苯基、1,2-亚环己基、-CH₂-CH=CH-CH₂-
10 或



其中

15 R₃₀₁ 是氢、C₁-C₁₂ 烷基、COOH、COO-(C₁-C₁₂ 烷基)或 CH₂OR₃₀₄;

R₃₀₂ 和 R₃₀₃ 独立地是氢、甲基、乙基、COOH 或 COO-(C₁-C₁₂ 烷基);

R₃₀₄ 是氢、C₁-C₁₂ 烷基、苄基、或衍生自具有最多 18 个碳原子的脂族、脂环族或芳族单羧酸的单价酰基残基。

对于各取代基的定义和优选范围如上所述。

20 优选, 式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 或 (Id) 的引发剂/调节剂化合物的存在量是 0.01-20 摩尔%, 更优选 0.01-10 摩尔%, 最优选 0.05-10 摩尔%, 基于单体或单体混合物计。

还可以使用不同引发剂/调节剂的混合物。

当使用单体混合物时, 摩尔%是以混合物的平均分子量计算。

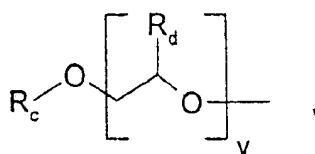
25 优选, 烯属不饱和单体或低聚物选自乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、苯乙烯、取代的苯乙烯、共轭二烯、丙烯醛、乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、马来酸酐、(烷基)丙烯酸酸的酸酐、(烷基)丙烯酸酸的盐、(烷基)丙烯酸酸的酯、(甲基)丙烯腈、(烷基)丙烯酰胺、乙烯基卤或亚乙烯基卤。

30 烯属不饱和单体特别是乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、异戊二烯、

- 1, 3-丁二烯、 α -C₁₅-C₁₈ 烯烃、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯, 或式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 的化合物, 其中 R_a 是氢或 C₁-C₄ 烷基, R_b 是 NH_2 、 $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ 、缩水甘油基、未取代的 C₁-C₁₈ 烷氧基、被至少一个 N 和/或 O 原子间隔的 C₂-C₁₀₀ 烷氧基、或羟基取代的 C₁-C₁₈ 烷氧基、
- 5 未取代的 C₁-C₁₈ 烷基氨基、二(C₁-C₁₈ 烷基)氨基、羟基取代的 C₁-C₁₈ 烷基氨基或羟基取代的二(C₁-C₁₈ 烷基)氨基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$; An^- 是单价有机或无机酸的阴离子; Me 是单价金属原子或铵离子; Z 是氧或硫。

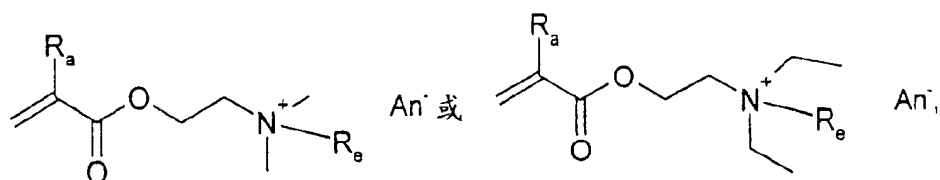
作为被至少一个 O 原子间隔的 C₂-C₁₀₀ 烷氧基的 R_a 的例子是下式:

10



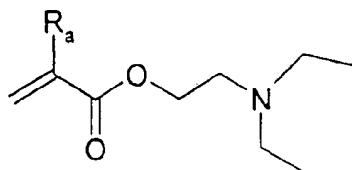
- 其中 R_c 是 C₁-C₂₅ 烷基、苯基或被 C₁-C₁₈ 烷基取代的苯基, R_d 是氢或甲基, v 是 1-50 的数。这些单体例如通过相应烷氧基化醇或酚的酰基化作用而衍生自非离子表面活性剂。重复单元可以衍生自环氧乙烷、环氧丙
- 15 烷或两者的混合物。

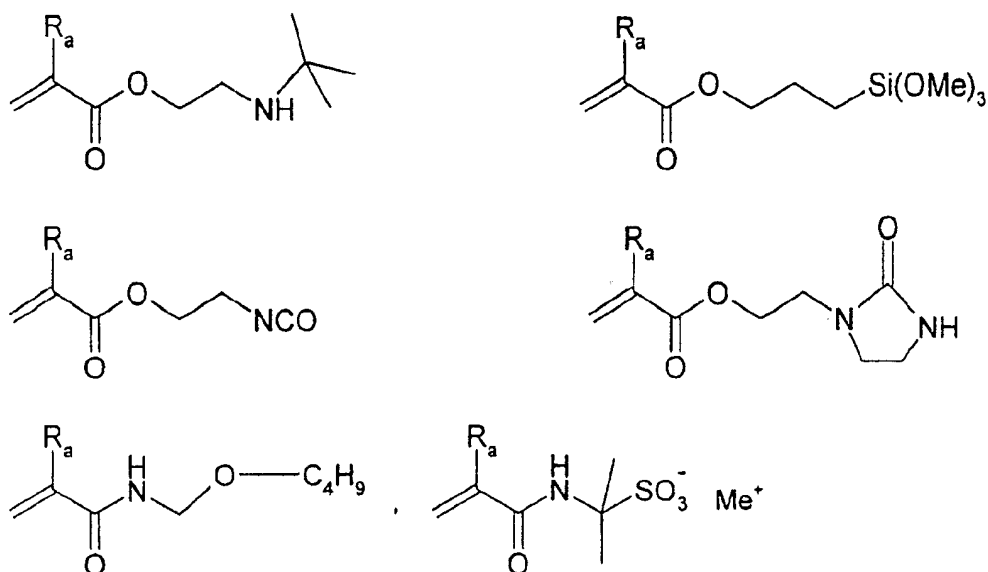
合适的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的其它例子如下给出。



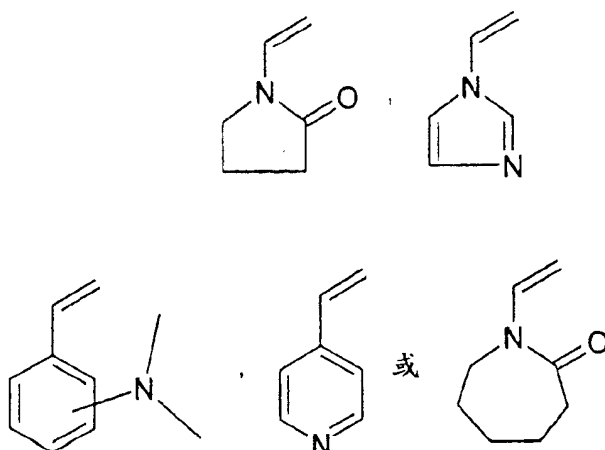
- 其中 An^- 和 R_a 具有上述含义, R_e 是甲基或苄基。 An^- 优选是 Cl^- 、 Br^- 或 $\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_3$ 。
- 20

其它丙烯酸酯单体是





除了丙烯酸酯之外，其它合适单体的例子是



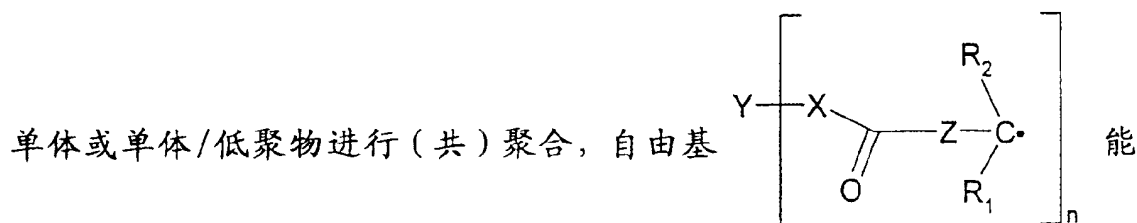
5

优选， R_a 是氢或甲基， R_b 是 NH_2 、缩水甘油基、未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷氧基、未取代的 C_1-C_4 烷基氨基、二(C_1-C_4 烷基)氨基、羟基取代的 C_1-C_4 烷基氨基或羟基取代的二(C_1-C_4 烷基)氨基；和 Z 是氧。

10 特别优选的烯属不饱和单体是苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸

羟丙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺。

- 5 本发明的另一个主题是一种通过至少一种烯属不饱和单体或低聚物的自由基聚合反应制备低聚物、共聚低聚物、聚合物或共聚物（嵌段或无规）的方法，包括在式（Ia）、（Ib）、（Ic）或（Id）的引发剂化合物存在下在能使 O-C 键断裂形成两个自由基的反应条件下使



- 10 引发聚合。

优选的是这样的方法，其中 O-C 键的断裂通过超声波处理、加热或暴露于电磁辐射在 γ 至微波范围内进行。

更优选的是这样的方法，其中 O-C 键的断裂通过在 50-160℃ 的温度下加热来进行。

- 15 该方法可以在有机溶剂存在下或在水或有机溶剂与水的混合物存在下进行。可以存在额外的助溶剂或表面活性剂，例如二醇或脂肪酸的铵盐。其它合适的助溶剂在下面描述。

优选的方法使用尽可能少的溶剂。在反应混合物中，优选使用大于 30 重量%的单体和引发剂，特别优选大于 50%，最优选大于 80%。

- 20 如果使用有机溶剂，合适的溶剂或溶剂混合物通常是纯链烷烃（己烷、庚烷、辛烷、异辛烷）、烃（苯、甲苯、二甲苯）、卤代烃（氯苯）、链烷醇（甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇一甲醚）、酯类（乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或乙酸己酯）和醚类（二乙醚、二丁醚、乙二醇一甲醚），或它们的混合物。

- 25 含水聚合反应可以用水混溶性或亲水助溶剂补充，以便确保反应混合物在单体转化期间保持均匀的单相。可以使用任何水溶性或水混溶性助溶剂，只要含水溶剂介质能有效提供溶剂体系以防止反应物或聚合物产物的沉淀或相分离直至所有聚合反应完成即可。用于本发明

的助溶剂例如可以选自脂族醇、二醇、醚类、二醇醚、吡咯烷、N-烷基吡咯啉酮、N-烷基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙二醇、酰胺、羧酸及其盐、酯类、有机硫化物、亚砷、砷、醇衍生物、羟基醚衍生物例如丁基卡必醇或溶纤剂、氨基醇、酮类等，以及它们的衍生物和混合物。

5 具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、二噁烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、二丙二醇、四氢呋喃、和其它水溶性或水混溶性物质，以及它们的混合物。当选择水与水溶性或水混溶性有机液体的混合物作为含水反应介质时，水与助溶剂的重量比通常在约 100: 0 至 10: 90 的范围内。

10 本方法特别用于制备嵌段共聚物。

嵌段共聚物是例如聚苯乙烯和聚丙烯酸酯的嵌段共聚物，例如苯乙烯/丙烯酸酯共聚物或苯乙烯/丙烯酸酯/苯乙烯共聚物。它们用作粘合剂或聚合物共混物的增容剂或聚合物增韧剂。甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯二嵌段共聚物或甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯三嵌段

15 共聚物用作涂料体系的分散剂，用作涂料添加剂（例如流变剂、增容剂、反应性稀释剂）或用作涂料中的树脂组分（例如高固含量油漆）。苯乙烯、（甲基）丙烯酸酯和/或丙烯腈的嵌段共聚物用于塑料、弹性体和粘合剂。

此外，本发明的嵌段共聚物（其中嵌段在极性单体和非极性单体之间交替）在许多用途中作为制备高度均匀聚合物共混物所用的两亲性表面活性剂或分散剂。本发明的（共）聚合物的数均分子量是 1000-400000g/mol，优选 2000-250000g/mol，更优选 2000-200000g/mol。当以本体方式生产时，数均分子量至多是 500000（具有与上述相同的最低分子量）。数均分子量可以通过尺寸排阻色谱

20 （SEC）、凝胶渗透色谱（GPC）、基体辅助激光解吸/电离质谱（MALDI-MS）或在引发剂含有能容易与单体区分的基团时通过 NMR 光谱或其它常规方法检测。

25 本发明的聚合物或共聚物优选具有 1.0-2 的多分散指数，更优选 1.1-1.9，最优选 1.1-1.8。

30 因此，本发明还包括合成新型嵌段、多嵌段、星形、梯度、无规、高度支化和树枝状共聚物，以及接枝共聚物。

通过本发明制备的聚合物用于以下用途：

5 粘合剂、洗涤剂、分散剂、乳化剂、表面活性剂、消泡剂、粘合促进剂、腐蚀抑制剂、粘度改进剂、润滑剂、流变改性剂、增稠剂、交联剂、纸处理剂、水处理剂、电子材料、油漆、涂料、照相材料、油墨材料、成像材料、超吸收剂、化妆品、发用产品、防腐剂、杀菌剂或用于沥青、皮革、织物、陶瓷和木材的改性剂。

10 因为本发明是“活性”聚合，所以可以实际上按照意愿开始和停止。此外，聚合物产物保留了烷氧基胺基官能团，使得能以活性方式继续聚合。因此，在本发明的一个实施方案中，一旦第一单体在初始聚合步骤中被消耗，就可以在第二聚合步骤中加入第二单体，从而在正在增长的聚合物链上形成第二嵌段。所以，可以使用相同或不同的单体进行额外聚合以制备多嵌段共聚物。

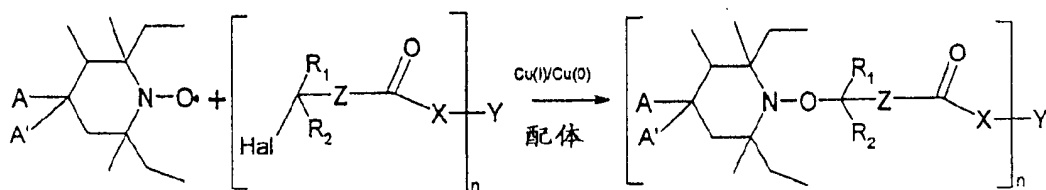
15 此外，因为是自由基聚合，所以嵌段可以基本上任何次序制备。不需要限于制备嵌段共聚物的过程，其中聚合步骤的次序必须符合从最不稳定的聚合物中间体到最稳定的聚合物中间体，例如在离子聚合的情况中那样。因此，可以制备这样的多嵌段共聚物，其中先制得聚丙烯腈或聚（甲基）丙烯酸酯嵌段，然后是与它连接的苯乙烯或丁二烯嵌段等。

此外，不需要用于连接本发明嵌段共聚物的不同嵌段的连接基团。可以简单地加入后续单体以形成后续嵌段。

20 通过本发明获得了多种特定设计的聚合物和共聚物，例如星形和接枝（共）聚合物，例如 C.J.Hawker 在 Angew.Chemie, 1995, 107, 1623-1627 页中所述；树枝状聚合物，如 K.Matyaszewski 等人在 Macromolecules 1996, 第 29 卷, 12, 4167-4171 页所述；接枝（共）聚合物，例如 C.J.Hawker 在 Macromol. Chem. Phys., 25 198, 155-166 页 (1997) 中所述；无规共聚物，例如 C.J.Hawker 在 Macromolecules 1996, 第 29 卷, 2686-2688 页所述；或二嵌段和三嵌段共聚物，例如 N.A.Listigovers 在 Macromolecules 1996, 第 29 卷, 8992-8993 页所述。

30 本发明的另一个主题是式 Ia、Ib、Ic 或 Id 的化合物用于控制烯属不饱和单体的自由基（共）聚合反应的用途。

式 Ia、Ib、Ic 和 Id 的化合物根据以下反应路线制备，以式 Ia 化合物为例说明：

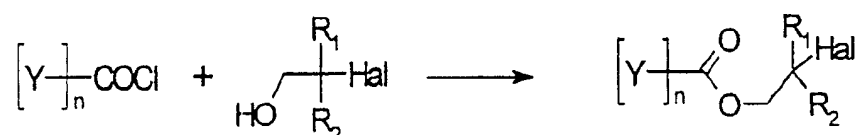


硝酰基 (nitroxyl) 化合物是公知的, 可以通过公知的方法制备。其制备方法例如描述在 GB 2335190、GB 2342649 和 GB 2361235 中。

5 Hal 是卤素, 优选 Br 或 Cl。

多官能卤代化合物可以例如通过使 α -卤代酰氯或酰溴与多官能醇、多官能氨基醇、多官能胺、多官能硫醇或多官能酚反应来制备。从多官能醇和 α -卤代酰氯制备多官能卤代化合物的方法描述在例如 WO 00/43344 中。

10 如果 X 是直接键且 Z 是 $-O-CH_2-$, 则多官能化合物可以例如通过使合适的多元羧酸衍生物例如酰氯与相应的醇按照下式反应来制备:



上述离析物与式 Ia、Ib、Ic 和 Id 的化合物在常规溶剂例如环醚
15 中按照 Matyjaszewski 在 US 5910549 中描述的方法反应。

US 5910549 中所述方法的一个缺点是必须使用过量的硝酰基化合物, 它保留在终产物中。分离和提纯在大多数情况下仅仅能通过色谱进行。

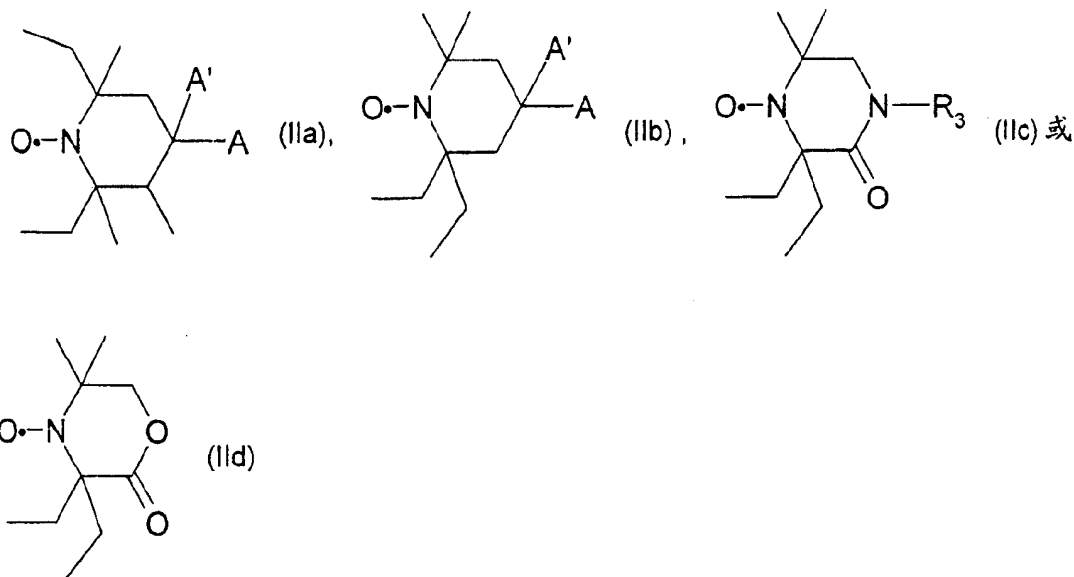
20 因为保留的硝酰基对聚合反应速率有不利影响, 所以十分希望按照工业上可行的方式除去这些基团。这个问题已经通过本发明解决, 其中在反应结束时使用还原步骤。过量的硝酰基被还原成相应的羟胺或胺, 它们都比硝酰基的碱性更强, 因此可以通过酸洗步骤除去。

令人惊奇的是, 烷氧基胺保持不受影响, 并保持高产率。从这些化合物的工业生产考虑, 这种改进特别有用。

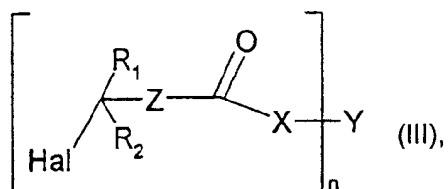
25 所以, 本发明的另一个主题是一种制备式 Ia、Ib、Ic 或 Id 的化

合物的方法，该方法包括以下步骤：

a) 使式 IIa、IIb、IIc 或 IId 化合物



5 与具有可自由基转移基团 Hal 的式 (III) 化合物在不存在氧下与过渡金属配合物反应；



b) 使反应混合物进行还原步骤；

10 c) 所得的混合物用酸的水溶液洗涤，和

d) 分离产物。

式 Ia、Ib、Ic 和 Id 化合物的定义和优选范围已经在上面给出，也适用于本发明的其它主题。

配位剂是公知的，例如描述在 US 5910549 中。

15 还原步骤可以通过各种方法进行，例如通过催化氢化用肼或连二亚硫酸盐进行。优选连二亚硫酸钠进行还原。

连二亚硫酸钠优选以水溶液或粉末的形式使用。水溶液的浓度可

以是 0.1-40 重量%，优选 5-20%。

在洗涤步骤中使用的酸优选是无机酸，例如盐酸，但是有机磺酸或配位酸例如 HPF_6 或 HClO_4 也是合适的。

反应温度优选是 0-80℃，更优选 10-50℃。

- 5 反应时间可以在 30 分钟至 24 小时的宽范围内变化，这取决于离析物。在大多数情况下，2-16 小时就足以完成反应。

反应通常在标准条件下进行。但是，在一些情况下，至多 1 巴的稍高压或 200 毫巴的轻度真空也是有利的。

- 10 偶合反应本身是公知的，反应物的浓度可以在 US 5910549 所述的宽范围内变化。

以下实施例用于说明本发明。

A) 制备实施例

实施例 A1 (化合物 101)

- 15 在 100ml 三颈烧瓶中加入 7.75g (36.1mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-吡啶-1-氧基(根据 DE 199 09 767 A1 的实施例 2 制备)、5.19g (36.1mmol) 的 Cu(I)Br 和 2.29g (36.1mmol) 的 Cu(0) 粉末。通过施加真空和用氮气吹洗，从反应混合物中除去氧气。在搅拌均匀化 (CuBr 和 Cu 在溶解的离析物中的悬浮液) 下加入 50ml 二噁烷和 6.0g (18.1mmol) 的 1,2-乙二醇双(2-溴丙酸酯)。用注射器缓慢加入 20 12.53g (72.3mmol) 的 N,N,N',N'' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)，并开始放热反应。用冰浴将温度保持在 20℃。在反应期间，悬浮液的颜色从红色变为绿色。在 20℃ 搅拌 12 小时后，反应停止，用 Tonsil Supreme 110FF (Sud Chemie) 过滤反应混合物。滤液在真空下浓缩，并加入 50ml 乙酸乙酯。溶液用 30ml 的 10%EDTA 溶液 (乙二胺四乙酸二钠盐) 洗涤两次，然后用 20ml 的 10%新制备的连二亚硫酸钠溶液洗涤两次，最后用 20ml 的 0.1 当量盐酸洗涤一次。有机相用硫酸钠干燥，过滤，滤液浓缩并于 60℃ 真空干燥。获得 6.7g (62%) 的化合物 101，是浅黄色树脂状产物。

元素分析:

- 30 $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8$ 计算值: C 63.97%, H 10.07%, N 4.66%; 实测值: C 63.07%, H 10.05%, N 4.38%。

实施例 A2 (化合物 102)

与实施例 A1 类似,使 4.28g (20mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.87g (20mmol) 的 Cu(I)Br、1.27g (20mmol) 的 Cu(0) 粉末和 6.93g (40mmol) 的 PMDETA 在 40ml 二噁烷中与
5 4.14g (10mmol) 的 1,4-环己二醇双(2-溴丙酸酯)反应。获得 6.4g (97%) 的化合物 102, 是浅黄色固体树脂。

元素分析:

$C_{36}H_{66}N_2O_8$ 计算值: C 66.02%, H 10.16%, N 4.28%; 实测值: C 65.63%,
H 10.04%, N 4.11%。

10

实施例 A3 (化合物 103)

与实施例 1 类似,使 4.28g (20mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.87g (20mmol) 的 Cu(I)Br、1.27g (20mmol) 的 Cu(0) 粉末和 6.93g (40mmol) 的 PMDETA 在 40ml 二噁烷中与
15 3.86g (10mmol) 的 N,N'-双(2-溴丙酰基)-1,6-二氨基己烷反应。获得 5.5g (84%) 的化合物 103, 是白色固体树脂。

元素分析:

$C_{36}H_{70}N_4O_6$ 计算值: C 66.02%, H 10.77%, N 8.55%; 实测值: C 65.33%,
H 10.70%, N 8.12%。

20

实施例 A4 (化合物 104)

与实施例 1 类似,使 4.25g (20mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧基-哌啶-1-氧基、2.87g (20mmol) 的 Cu(I)Br、1.27g (20mmol) 的 Cu(0) 粉末和 6.93g (40mmol) 的 PMDETA 在 40ml 二噁烷中与
25 3.86g (10mmol) 的 N,N'-双(2-溴丙酰基)-1,6-二氨基己烷反应。获得 5.6g (85%) 的化合物 104, 是灰白色固体树脂。

元素分析:

$C_{36}H_{70}N_4O_6$ 计算值: C 66.43%, H 10.22%, N 8.61%; 实测值: C 66.01%,
H 9.90%, N 8.22%。

30

实施例 A5 (化合物 105)

与实施例 1 类似,使 4.28g (20mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲

基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.87g (20mmol) 的 Cu(I)Br、1.27g (20mmol) 的 Cu(0) 粉末和 6.93g (40mmol) 的 PMDETA 在 40ml 二噁烷中与 6.24g (10mmol) 的聚乙二醇(400)双(2-溴丙酸酯)反应。获得 5.7g (67%) 的化合物 105, 是灰白色固体树脂。

5

实施例 A6 (化合物 106)

与实施例 1 类似, 使 4.28g (20mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.87g (20mmol) 的 Cu(I)Br、1.27g (20mmol) 的 Cu(0) 粉末和 6.93g (40mmol) 的 PMDETA 在 40ml 二噁烷中与 6.24g (10mmol) 的聚四氢呋喃(250)双(2-溴丙酸酯)反应。获得 6.1g (77%) 的化合物 106, 是灰白色固体树脂。

10

实施例 A7 (化合物 107)

与实施例 A1 类似, 使 3.21g (15mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.15g (15mmol) 的 Cu(I)Br、191mg (3mmol) 的 Cu(0) 粉末和 2.60g (15mmol) 的 PMDETA 在 15ml 乙酸乙酯中与 2.69g (5mmol) 的三-(2'-溴丙酰基)-1,1,1-三羟甲基丙烷(按照 WO 00/43344 制备)于室温反应 20 小时。获得 2.42g (51%) 的化合物 108, 是白色粉末。

15

20 元素分析:

C₅₁H₉₅N₃O₁₂ 计算值: C 65.01%, H 10.16%, N 4.46%; 实测值: C 63.69%, H 9.86%, N 4.40%。

Maldi-TOF-MS: M⁺: 942 (计算值)

25 实施例 A8 (化合物 108)

与实施例 1 类似, 使 3.21g (15mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.15g (15mmol) 的 Cu(I)Br、191mg (3mmol) 的 Cu(0) 粉末和 2.60g (15mmol) 的 PMDETA 在 15ml 乙酸乙酯中与 2.86g (5mmol) 的三-(2'-溴丙酰基)-间苯三酚(按照 WO 00/43344 制备)于室温反应 18 小时。获得 4.05g (83%) 的化合物 109, 是橙色粉末。

30

实施例 A9 (化合物 109)

与实施例 1 类似, 使 4.28g (20mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、2.87g (20mmol) 的 Cu(I)Br、318mg (5mmol) 的 Cu(0) 粉末和 3.46g (20mmol) 的 PMDETA 在 15ml 乙酸乙酯中与 3.38g (5mmol) 的四-(2'-溴丙酰基)-季戊四醇(按照 WO 00/43344 制备) 于室温反应 20 小时。获得 4.75g (78%) 的化合物 110, 是白色粉末。

元素分析:

C₅₅H₁₂₀N₄O₁₆ 计算值: C 64.38%, H 9.97%, N 4.62%; 实测值: C 63.75%, H 9.76%, N 4.49%。

Maldi-TOF-MS: M⁺: 1213 (计算值)

10

实施例 A10 (化合物 110)

与实施例 1 类似, 使 2.57g (12mmol) 的 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基、1.18g (12mmol) 的 Cu(I)Cl、152mg (2.4mmol) 的 Cu(0) 粉末和 2.08g (12mmol) 的 PMDETA 在 15ml 乙酸乙酯中与 1.45g (2mmol) 的六-(2'-氯丙酰基)-山梨醇(按照 WO 00/43344 制备) 于室温反应 15 小时。获得 3.0g (84%) 的化合物 111, 是灰白色粉末。

元素分析:

C₉₅H₁₇₆N₆O₂₄ 计算值: C 64.11%, H 9.86%, N 4.67%; 实测值: C 63.20%, H 9.57%, N 4.25%。

20

实施例 A11 (化合物 111)

与实施例 A1 类似, 使 3.06g (12mmol) 的 1-叔丁基-3,3-二乙基-5,5-二甲基哌嗪-2-酮-4-氧基(按照 DE 19949352 的实施例 B38 制备)、1.72g (12mmol) 的 Cu(I)Br、0.76g (12mmol) 的 Cu(0) 粉末和 4.24g (24mmol) 的 PMDETA 在 25ml 甲苯中与 1.99g (6mmol) 的 1,2-乙二醇双(2-溴丙酸酯)反应。获得 1.96g (48%) 的化合物 111, 是无色树脂状产物。

元素分析:

C₃₆H₆₆N₄O₈ 计算值: C 63.31%, H 9.74%, N 8.20%; 实测值: C 63.09%, H 9.58%, N 7.77%。

30

实施例 A12 (化合物 112)

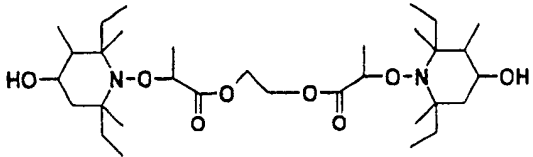
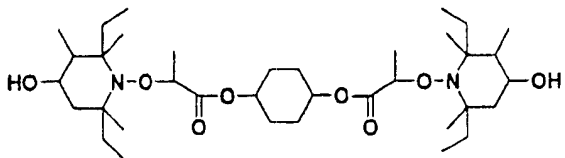
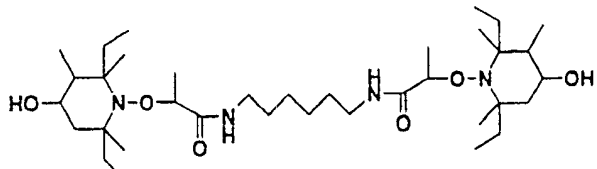
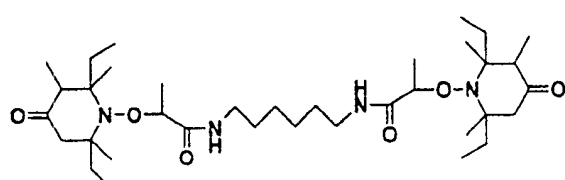
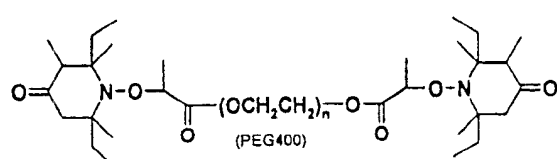
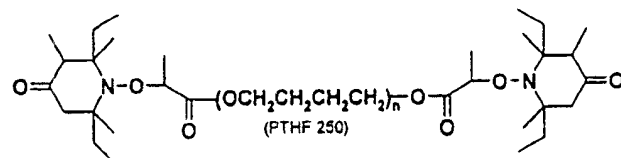
与实施例 A1 类似, 使 5.0g (25mmol) 的 3,3-二乙基-5,5-二甲基
吗啉-2-酮-4-氧基 (按照 DE 19949352 A1 的实施例 B8 制备)、
3.70g (25mmol) 的 Cu(I)Br、1.60g (25mmol) 的 Cu(0) 粉末和
8.84g (50mmol) 的 PMDETA 在 50ml 甲苯中与 4.15g (12.5mmol) 的 1,2-
5 乙二醇双(2-溴丙酸酯)反应。获得 6.57g (92%) 的化合物 112, 是无色
树脂状产物。

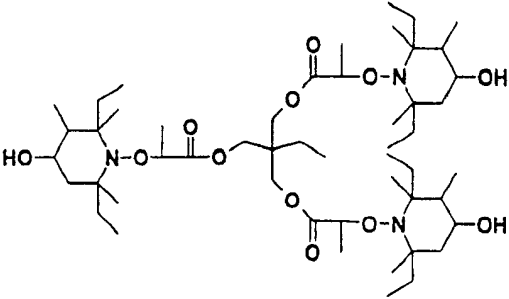
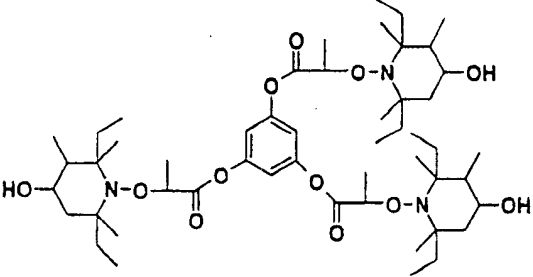
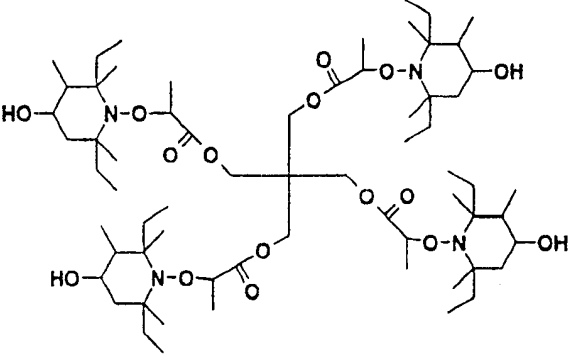
元素分析:

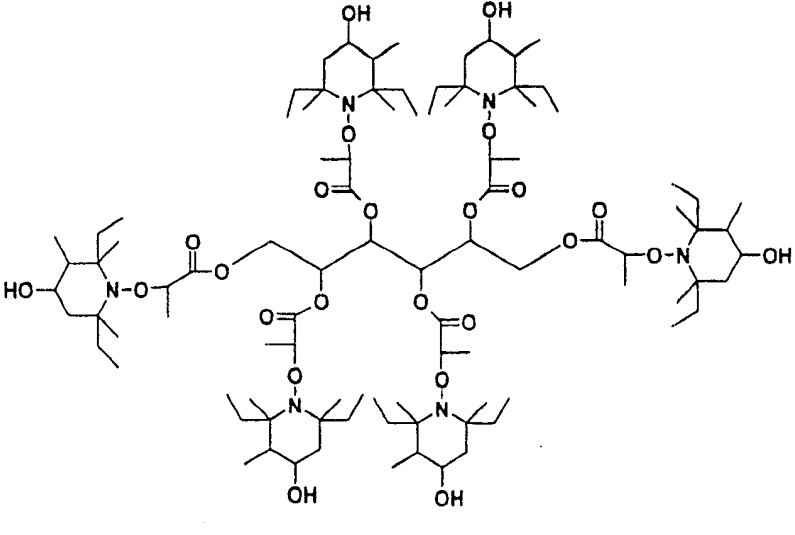
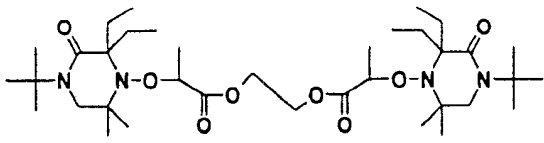
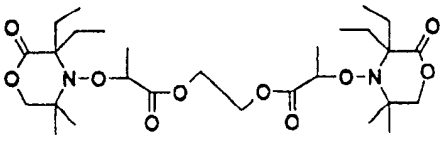
$C_{28}H_{48}N_2O_{10}$ 计算值: C 58.72%, H 8.45%, N 4.89%; 实测值: C 58.98%,
H 8.46%, N 4.78%。

10 这些化合物总结在表 1 中。

表 1 制备的化合物

化合物编号	结构
101	
102	
103	
104	
105	
106	

化合物编号	结构
107	
108	
109	

化合物编号	结构
110	
111	
112	

B、聚合实施例

苯乙烯的聚合实施例

一般描述:

在使用之前的短时间内, 苯乙烯和其它单体用 Vigreux 柱进行真空蒸馏,

为了除去氧, 所有聚合反应混合物在聚合之前用氩气吹扫, 并使用冷冻-加热循环进行真空排气。反应混合物然后在氩气下聚合。

在聚合反应开始时, 所有原料均匀溶解。

转化率如下确定: 在真空炉中于 70℃ 和 0.01torr 下至少 24 小时从聚合物除去未反应的单体, 称量剩余的聚合物, 并减去引发剂的重量。

聚合物的表征通过 GPC (凝胶渗透色谱) 进行。

GPC: 使用 FLUX INSTRUMENTS 的 RHEOS 4000 进行。四氢呋喃(THF) 用作溶剂, 并以 1ml/分钟的速率泵送。两个色谱柱串联放置: POLYMER INSTRUMENTS 的 Plgel 5 μ m 混合 C 型 (Shropshire, UK)。于 40℃ 检测。这些柱用低多分散指数的分子量为 200-2000000 道尔顿的聚苯乙烯校准。检测使用红外检测器或紫外检测器于 30℃ 进行。

实施例 B1: 苯乙烯与 0.5mol% 化合物 102 (表 1) 于 130℃ 聚合

在配备有磁力搅拌器的 100ml schlenck 烧瓶中, 混合 0.972g (1.48mmol) 的化合物 102 和 30.9g (297mmol) 的苯乙烯, 并脱气。获得的透明溶液在氩气下于 130℃ 搅拌, 聚合 6 小时。反应混合物然后冷却到室温。剩余的单体通过在高真空下于 70℃ 蒸发除去。21.8g (70.6%) 的初始单体已经反应。获得浅黄色固体。

Mn=13780, Mw=17360, PD=1.26

实施例 B2: 苯乙烯与 0.5mol% 化合物 103 (表 1) 于 130℃ 聚合

在配备有磁力搅拌器的 100ml schlenck 烧瓶中, 混合 0.974g (1.49mmol) 的化合物 103 和 31.0g (297mmol) 的苯乙烯, 并脱气。获得的透明溶液在氩气下于 130℃ 搅拌, 聚合 6 小时。反应混合物然后冷却到室温。剩余的单体通过在高真空下于 70℃ 蒸发除去。22.7g (73.4%) 的初始单体已经反应。获得白色固体。

Mn=1520, Mw=23980, PD=1.58

实施例 B3: 苯乙烯与 0.5mol% 化合物 104 (表 1) 于 130℃ 聚合

在配备有磁力搅拌器的 100ml schlenck 烧瓶中, 混合 0.525g
5 (0.81mmol) 的化合物 104 和 16.8g (161mmol) 的苯乙烯, 并脱气。
获得的透明溶液在氩气下于 130℃ 搅拌, 聚合 6 小时。反应混合物然后
冷却到室温。剩余的单体通过在高真空下于 70℃ 蒸发除去。13.1g
(78.1%) 的初始单体已经反应。获得白色固体。

Mn=17420, Mw=25550, PD=1.47

10

丙烯酸酯的聚合实施例

实施例 B4: 丙烯酸正丁酯与化合物 102 (表 1) 聚合

在配备有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的圆底三颈烧瓶中, 加入
0.383g (0.59mmol) 的化合物 102 和 10g (78mmol) 的丙烯酸正丁酯,
15 并脱气。获得的透明溶液在氩气下于 145℃ 加热。将混合物于 145℃ 搅
拌 5 小时, 然后冷却到 60℃, 剩余的单体在高真空下蒸发。7.9g (79%)
的单体已经反应。获得黄色的浑浊粘稠液体。

GPC: Mn=11000, Mw=15070, 多分散指数=1.37

20 实施例 B5: 丙烯酸正丁酯与化合物 103 (表 1) 聚合

在配备有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的圆底三颈烧瓶中, 加入
0.383g (0.59mmol) 的化合物 103 和 10g (78mmol) 的丙烯酸正丁酯,
并脱气。获得的透明溶液在氩气下于 145℃ 加热。将混合物于 145℃ 搅
拌 5 小时, 然后冷却到 60℃, 剩余的单体在高真空下蒸发。7.9g (79%)
25 的单体已经反应。获得黄色的粘稠液体。

GPC: Mn=11650, Mw=17475, 多分散指数=1.5

实施例 B6: 丙烯酸正丁酯与化合物 111 聚合

在配备有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的圆底三颈烧瓶中, 加入
30 0.403g (0.59mmol) 的化合物 111 和 10g (78mmol) 的丙烯酸正丁酯,
并脱气。获得的透明溶液在氩气下于 145℃ 加热。将混合物于 145℃ 搅
拌 5 小时, 然后冷却到 60℃, 剩余的单体在高真空下蒸发。7.2g (72%)

的单体已经反应。获得黄色的粘稠液体。

GPC: $M_n=9710$, $M_w=12050$, 多分散指数 $PD=1.24$

实施例 B7: 丙烯酸正丁酯与化合物 112 聚合

- 5 在配备有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的圆底三颈烧瓶中, 加入 0.338g (0.59mmol) 的化合物 112 和 10g (78mmol) 的丙烯酸正丁酯, 并脱气。获得的透明溶液在氩气下于 145℃ 加热。将混合物于 145℃ 搅拌 5 小时, 然后冷却到 60℃, 剩余的单体在高真空下蒸发。7.8g (78%) 的单体已经反应。获得黄色的粘稠液体。

- 10 GPC: $M_n=9890$, $M_w=12960$, 多分散指数 $PD=1.31$.