



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108779237 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201780014273.3

0·哈特曼

(22)申请日 2017.04.28

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(30)优先权数据

72002

16167691.1 2016.04.29 EP

代理人 于辉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.08.30

C08G 63/91(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/060165 2017.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/186899 EN 2017.11.02

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

申请人 汉高知识产权控股有限责任公司

(72)发明人 J·加西亚-米拉莱斯

H·G·金策尔曼 Y·王

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

胺官能聚合物和制备这种聚合物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:提供由式A-(OH)<sub>q</sub>表示的多元醇,其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,并且通过用乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应,将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物;并对所述乙酰乙酸酯官能化的化合物进行间接胺化或直接还原胺化。所述间接胺化的特征在于包括以下步骤:通过与至少一种带有伯胺基或仲胺基的胺反应,将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化为其相应的烯胺;并将前一步骤的烯胺产物还原以形成相应的 $\beta$ -氨基酯官能化的化合物。

1. 制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

提供由式A-(OH)<sub>q</sub>表示的多元醇,其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,并通过用乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应,将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物;和

对所述乙酰乙酸酯官能化的化合物进行间接胺化或直接还原胺化。

2. 根据权利要求1所述的用于制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供由式A-(OH)<sub>q</sub>表示的多元醇,其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,并通过用乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应,将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物;

b) 通过与至少一种带有至少伯胺基或仲胺基的胺反应,将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化成其相应的烯胺;和

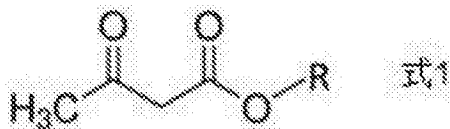
c) 还原步骤b)的烯胺产物,形成相应的 $\beta$ -氨基酯官能化的化合物。

3. 根据权利要求1所述的用于制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供由式A-(OH)<sub>q</sub>表示的多元醇,其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,并通过用乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应,将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物;和

d) 通过用至少一种带有至少伯胺基或仲胺基的胺进行还原胺化,将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化成其相应的 $\beta$ -氨基酯。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述乙酰乙酸酯试剂由式1表示:



其中R是C1-C12烷基,优选C1-C6烷基。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述多元醇中的A表示在骨架或侧链中具有杂原子的低聚物或聚合物骨架,并且其中所述多元醇优选选自聚氧化烯多元醇;聚酯多元醇;聚碳酸酯多元醇;及其混合物。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述多元醇的羟基官能度 $q$ 为2-6,优选为2-4,并且其中所述多元醇的数均分子量(Mn)为300-10000g/mol,优选400-9000g/mol,更优选500-8000g/mol,甚至更优选1000-6000g/mol。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中步骤b)或步骤d)的所述至少一种胺由式3表示:



其中:

$R^2$ 是氢或C1-C6烷基;

$R^3$ 是氢或C1-C18脂族烷基,所述脂族烷基任选地被一个或多个-N( $R^4$ )-基团间断,其中 $R^4$ 是氢原子;且

$R^2$ 和 $R^3$ 可以和与它们键连的N原子一起形成环。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中 $R^2$ 是氢, $R^3$ 是C1-C12烷基,优选C1-C6烷基。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中 $R^2$ 是氢,且 $R^3$ 是C1-C18烃基,优选被一个或多个-N( $R^4$ )-基团间断的C1-C12烃基,其中 $R^4$ 是氢原子。
10. 根据权利要求3-9中任一项所述的方法,其中所述还原胺化步骤使用氢化铝或硼氢化物化合物进行。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述还原胺化在以下化合物的存在下进行:  
具有式 $[(X)_nBH_{4-n}]^-$ 的硼氢化物,其中: $n=0、1、2$ 或 $3$ ;X是氰基、乙酰氧基、三氟乙酰氧基、C1-C6烷氧基或C1-C6烷基;或  
具有式 $[(X)_nAlH_{4-n}]^-$ 的氢化铝,其中: $n=0、1、2$ 或 $3$ ;X是C1-C6烷氧基或C1-C6烷基。
12. 通过根据权利要求1-11中任一项所述的方法所获得的 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物。
13.  $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物,其特征在于:  
伯胺含量小于 $5\text{mg KOH/g}$ ,优选小于 $1\text{mg KOH/g}$ ;且  
仲胺含量为 $5-599\text{mg KOH/g}$ ,优选 $5-300\text{mg KOH/g}$ 。
14. 根据权利要求12所述的 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物,其包含选自聚氧化烯;聚酯;和聚碳酸酯的骨架聚合物。
15. 根据权利要求11-13中任一项所述的 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物作为硬化剂或反应性固化剂用于涂料、粘合剂、密封剂或弹性体组合物的用途,所述组合物基于带有胺反应性官能团的化合物,特别是带有选自环氧基团、异氰酸酯基团和环状碳酸酯基团的胺反应性官能团的化合物。

## 胺官能聚合物和制备这种聚合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制备胺官能低聚物或聚合物的方法。更具体而言,本发明涉及制备储存稳定的 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物的方法,所述方法包括由作为所述方法的起始材料而提供的低聚或聚合多元醇形成中间体乙酰乙酸酯官能化的化合物。

### 背景技术

[0002] 本发明涉及提供旨在促进和/或控制包含在涂料、粘合剂、密封剂和弹性体(CASE)组合物中的聚合物的固化反应的反应性固化剂或硬化剂。应该认识到,在这方面,已发现胺官能化合物作为反应性硬化剂或固化剂具有显著效用,主要是由于胺官能团与下述化合物具有反应活性:例如,环氧化物;异氰酸酯;酰胺/甲醛及其他醛的缩合物(氨基塑料);Michael受体;氮丙啶;乙酰乙酸酯;酸酐;内酯及其他活性酯;烯酮和烯酮二聚体;醛和酮;配位过渡金属;烷基化剂或其聚合等效物;及酰卤。这个胺反应性化合物和官能团的名单并非穷尽性的。

[0003] 广义上讲,胺硬化剂落入四大类:脂肪胺;聚酰胺和酰氨基胺;脂环族胺;和芳香胺。当然,在不同的胺硬化剂之间存在相对的性能差异,这可能会降低或增强使用这些硬化剂的涂料、粘合剂、密封剂或弹性体组合物的性能。相对的性能差异表现在胺硬化剂所具有或赋予的颜色稳定性、粘度、低温固化、水敏感性、膜柔韧性、耐溶剂性和耐酸性等方面。

[0004] 在聚合物或低聚物骨架上提供反应性胺官能团是已知的,且骨架聚合物可以调节所述反应性固化剂或硬化剂的性能。例如,与简单的脂族胺相比,聚醚胺通常提供良好的颜色稳定性、良好的柔韧性和降低的碳酸化倾向。然而,因为已知的聚醚胺也倾向于比简单的脂族胺反应更慢且还往往易于被含氧溶剂攻击,所以本领域显然仍需要进一步开发这种聚合物化学。此外,提供具有其他化学特性的胺官能聚合物(例如聚酯)将是有利的,其可以开发用于特定涂料、粘合剂、密封剂或弹性体应用的改进的或优化的反应性固化剂。

[0005] 然而,已知的是胺官能聚合物的合成是困难的,其至少有两个原因。最简单的胺官能单体乙烯胺相对于异构Schiff碱及所述碱的缩合产物次乙基亚胺(ethylidene imine)来说,在热力学和动力学上是不稳定的。其次,更稳定的烯丙基-和二烯丙基/胺单体是昂贵的,且在自由基聚合过程中通常显示出严重的链转移,特别是当涉及所述胺中处于氮原子的 $\alpha$ 位的碳原子上的烯丙基质子时。已知烯丙胺即使是在使用大量自由基引发剂时也主要产生低分子量聚合物和共聚物。

[0006] 鉴于此,本发明人致力于羟基官能低聚物和聚合物的后聚合改性,以设计具有胺官能团的合成聚合物,作为聚合和共聚策略的实际可用的替代方案。然而,在现有技术中也已经发现了这种后聚合改性的难度。

[0007] Li等人在Synthesis of Linear Polyether Polyol Derivatives as New Materials for Bioconjugation Bioconjugate Chem.2009,20,780-789中描述了通过linPG-co-PEO的羟基的后聚合改性进行氨基官能化的方法。该报道的方法显示氨基官能团的总转化率仅为34%。

[0008] EP 2162683A2 (Evonik Degussa GmbH) 描述了制备含氨基的聚酯的方法,其包括使聚酯与一种或多种具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基的多胺反应。在该文献中描述的转酰胺反应被认为非常不具有选择性,且会“切断”聚酯骨架;这导致复杂的产物混合物,其具有不同长度的聚合或低聚骨架,且包含氨基和羟基。

[0009] 美国专利No.5,525,683 (Adkins等人) 描述了一种制备醚连接的胺封端的聚酯的方法,该方法包括使下述物质反应:1) 聚酯多元醇,其中基本上所有的羟基都已被转化成离去基团;与2) 氨基醇和/或氨基硫醇;及3) 能够使氨基醇和/或氨基硫醇2) 去质子化的材料。在该文献的单个示例性实施方案中,该方法的步骤1) 包括通过在三乙胺和二氯甲烷的存在下,使聚己内酯聚酯多元醇与甲磺酰氯反应,将聚己内酯聚酯多元醇的羟基转化为甲磺酸酯离去基团。

[0010] EP 0 429 169 A1 (Imperial Chemical Industries PLC) 描述了制备含有多个烯胺酯基团的异氰酸酯反应性聚合物的方法,该聚合物可用于粘合剂、涂料或弹性体组合物中。没有公开所述烯胺酯化合物还原成相应的 $\beta$ -氨基酯化合物。

[0011] EP 0 477 607 A2 (Mobay Corporation) 描述了一种制备用于树脂注射成型方法(RIM)的烯胺酯化合物的方法。没有公开烯胺酯化合物还原成相应的 $\beta$ -氨基酯化合物。

[0012] 本领域中到目前为止,制备胺官能聚合物和低聚物的后聚合改性通常是耗时的,可能涉及敏感试剂,并且总转化率受限。此外,所述后聚合改性还可导致胺官能聚合物或低聚物具有低的储存稳定性,例如,烯胺酯官能聚合物或低聚物。

## 发明内容

[0013] 最广泛地讲,本发明涉及制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括由作为所述方法的起始材料而提供的低聚物或聚合物多元醇形成中间体乙酰乙酸酯官能化的化合物。然后对该中间体乙酰乙酸酯官能化的化合物进行间接还原胺化(reductive amination) (本文也称为“间接胺化”)或直接还原胺化。

[0014] 根据本发明的第一方面,提供了一种制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0015] a) 提供由式A-(OH)<sub>q</sub>表示的多元醇,其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,并通过用乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应(transacetoacetylation),将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物;

[0016] b) 通过与至少一种带有至少伯胺基或仲胺基的胺反应,将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化成其相应的烯胺;和

[0017] c) 还原步骤b)的烯胺产物,形成相应的 $\beta$ -氨基酯官能化的化合物。

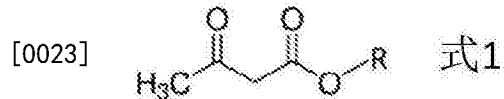
[0018] 根据本发明的第二方面,提供了一种制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0019] a) 提供由式A-(OH)<sub>q</sub>表示的多元醇,其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,并通过用乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应,将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物;和

[0020] d) 通过用至少一种带有至少伯胺基或仲胺基的胺进行还原胺化,将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化成其相应的 $\beta$ -氨基酯。

[0021] 所述还原胺化步骤d) 优选在作为氢源的氢化物存在下进行。更具体而言,所述还原胺化使用氢化铝或硼氢化物化合物进行,最优选地,所述还原胺化在以下化合物的存在下进行:包含具有式 $[(X)_nBH_4-n]^-$ 的阴离子的硼氢化物,其中: $n=0、1、2$ 或 $3$ ;X是氰基、乙酰氧基、三氟乙酰氧基、C1-C6烷氧基或C1-C6烷基;或者,包含具有式 $[(X)_nAlH_4-n]^-$ 的阴离子的氢化铝,其中: $n=0、1、2$ 或 $3$ ;X是C1-C6烷氧基或C1-C6烷基。

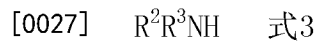
[0022] 在所述两个方面中所使用的乙酰乙酸酯试剂可由下式1表示:



[0024] 其中R是C1-C12烷基,优选C1-C6烷基。

[0025] 关于所述多元醇起始材料,其“A”优选表示在骨架或侧链中具有杂原子的低聚物或聚合物骨架。特别优选的是选自以下的多元醇:聚氧化烯多元醇;聚酯多元醇;聚碳酸酯多元醇;及其混合物。所述多元醇的羟基官能度,q,通常为2-6,优选为2-4。所述多元醇的数均分子量(Mn)通常为300-10000g/mol,优选为400-9000g/mol,更优选500-8000g/mol,甚至更优选1000-6000g/mol。所述多元醇的这些优选性质不是相互排他的;所述多元醇可以具有所述性质的组合。

[0026] 在上述方法的步骤b) 或步骤d) 中所使用的所述至少一种胺通常由下式3表示:



[0028] 其中:

[0029]  $R^2$ 是氢或C1-C6烷基;

[0030]  $R^3$ 是氢或C1-C18脂族烃基,所述脂族烃基任选地被一个或多个 $-N(R^4)-$ 基团间断,其中 $R^4$ 是氢原子;且

[0031]  $R^2$ 和 $R^3$ 可以和与它们键连的N原子一起形成环。

[0032] 在第一实施方案中,所提供的胺反应物的 $R^2$ 是氢且 $R^3$ 是C1-C12烷基,优选C1-C6烷基。

[0033] 在一个独立的实施方案中,所提供胺反应物的 $R^2$ 是氢,且 $R^3$ 是C1-C18烃基,优选被一个或多个 $-N(R^4)-$ 基团间断的C1-C12烃基,其中 $R^4$ 是氢原子。

[0034] 已发现以上限定的方法具有高选择性。由此,这些方法使得可以形成 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物,其特征在于:伯胺含量小于5mg KOH/g,优选小于1mg KOH/g;仲胺含量为5-599mg KOH/g,优选5-300mg KOH/g。而且,这些方法保留了聚合物骨架的完整性,因此不会被剪断或降低分子量。所述 $\beta$ -氨基酯官能化化合物的多分散性基本上对应于起始多元醇的多分散性。

[0035] 根据本发明的另一方面,提供了通过上述方法获得的 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物。

[0036] 本发明的另一个重要方面是所述 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物作为硬化剂或反应性固化剂用于涂料、粘合剂、密封剂或弹性体组合物的用途,所述组合物基于带有胺反应性官能团的化合物,特别是带有选自环氧基团、异氰酸酯基团和环状碳酸酯基团的胺反应性官能团的化合物。就该实用性而言,本发明的 $\beta$ -氨基酯官能低聚物或聚合物有利地显示出了储存稳定性。

[0037] 定义

[0038] 除非另有说明,否则本文中用于低聚物、聚合物和共聚物的“分子量”是指通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物测定的数均分子量(Mn)。

[0039] 本文所用的术语“多元醇”应包括二醇和更高官能度的羟基化合物。

[0040] 所述多元醇的羟基(OH)数是以毫克计的氢氧化钾的量,其相当于1g物质中的羟基。这里给出的羟基数通过用乙酸酐将多元醇和多元醇体系中的羟基乙酰化,然后根据DGF C-V 17a(53)用氢氧化钾醇溶液滴定过量的乙酸酐来测定。

[0041] 本文给出的胺值是根据ASTM D 2074-92通过用盐酸滴定,然后计算回到mg KOH而测定的。

[0042] 本文所用的术语“脂族烃基”是指仅含有碳和氢原子的残基。因此,C1-C18脂族烃基残基含有1至18个碳原子。所述残基可以是直链、环状、双环、支链、饱和或不饱和的。其还可含有直链、环状、双环、支链、饱和或不饱和部分的组合。当如此陈述时,所述烃基残基可在其骨架内含有杂原子。

[0043] 除非另有说明,否则本文所用的术语“烷基”包括直链部分,并且当碳原子数足够时,也包括支链部分。因此,术语“C1-C12烷基”包括具有1至12个碳原子的饱和直链和支链烷基。类似地,术语“C1-C6烷基”包括具有1至6个碳原子的饱和直链和支链烷基。C1-C6烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。

[0044] 本文所用的术语“C3-C6环烷基”是指具有3-6个碳原子的饱和环烃,即环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0045] 本文所用的术语“烷氧基”是指“-O-烷基”或“烷基-O-”,其中“烷基”如上所定义。

[0046] 本文所用的术语“被一个或多个(所述杂原子)间断”是指该杂原子或每个杂原子可位于沿着所述烃基链的任何位置,包括在链的任一末端。

[0047] 如本文中作为所述β-氨基酯官能聚合物产物的特征所用的,术语“储存稳定”是指一种产物,其在40℃下储存28天后通过滴定测定的游离胺的含量与在第0天滴定测定的胺的初始含量相差不超过20%。在许多实施方案中,本发明的β-氨基酯官能聚合物在40℃下储存28天后都没有显示任何变色。

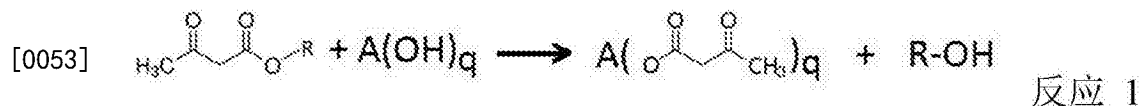
[0048] 术语“β-氨基酯”和“beta-氨基酯”可互换使用。

[0049] 发明详述

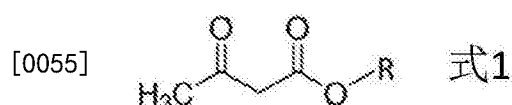
[0050] 如上定义的本发明的两个方面都进行共同的预备步骤。

[0051] 步骤a)多元醇的乙酰乙酸酯官能化

[0052] 上述方法的步骤a)通过按照下述方程式(反应1)进行的反应提供了乙酰乙酸酯官能化的低聚物或聚合物:



[0054] 上述反应1可描述为所述多元醇与下式1所限定的乙酰乙酸酯化合物的酯交换,或更具体而言,转乙酰乙酰化反应:



[0056] 其中R是C1-C12烷基。更典型地,组分烷基R具有1至8个,优选1至6个碳原子。示例

性的乙酰乙酸烷基酯包括:乙酰乙酸叔丁酯;乙酰乙酸异丁酯;乙酰乙酸正丁酯;乙酰乙酸异丙酯;乙酰乙酸正丙酯;乙酰乙酸乙酯;和乙酰乙酸甲酯,在此,优选乙酰乙酸叔丁酯。

[0057] 上述反应1中使用的多元醇由下式2表示:

[0058]  $A-(OH)_q$ 式2

[0059] 其中 $q \geq 2$ 且A表示低聚物或聚合物骨架,其优选在所述骨架或侧链中包含杂原子。在一个实施方案中,所述反应物多元醇的特征在于:数均分子量(Mn)为300-10000g/mol,优选为400-9000g/mol,更优选500-8000g/mol,甚至更优选1000-6000g/mol;且羟基官能度q为2-6,优选2-4。在另一个独立或优选互补的实施方案中,所述反应物多元醇选自:聚氧化烯多元醇,也称为聚醚多元醇;聚酯多元醇;聚碳酸酯多元醇;聚己内酯;聚丙烯酸酯多元醇;聚四氢呋喃(或聚四亚甲基二醇,PTMEG)多元醇;及其混合物。例如,所述反应物多元醇可选自:聚氧化烯多元醇;聚酯多元醇;聚碳酸酯多元醇;及其混合物。特别感兴趣的是使用一种或多种聚酯多元醇作为起始材料。

[0060] 本领域中已知,聚酯多元醇可由多元羧酸或酸酐与化学计量过量的多元醇的缩合反应制备,或由多元羧酸、一元羧酸和多元醇的混合物制备。用于制备聚酯多元醇的适用的多元羧酸和酸酐包括具有2-18个碳原子,特别是具有2-10个碳原子的那些多元羧酸和酸酐。这种多元羧酸和酸酐的非限制性实例包括:己二酸;戊二酸;琥珀酸;丙二酸;庚二酸;癸二酸;辛二酸;壬二酸;1,4-环己烷二羧酸;邻苯二甲酸;邻苯二甲酸酐;间苯二甲酸;对苯二甲酸;四氢邻苯二甲酸;六氢邻苯二甲酸;以及它们的组合。可以使用的一元羧酸包括具有1-18个碳原子,或优选1-10个碳原子的羧酸,其中可以提及下列实例:甲酸;乙酸;丙酸;丁酸;戊酸;己酸;辛酸;癸酸;月桂酸;肉豆蔻酸;棕榈酸;硬脂酸;以及它们的组合。适用的多元醇具有2-18个碳原子,理想地2-10个碳原子。示例性的多元醇包括但不限于:乙二醇;丙二醇;己烷-1,6-二醇;三羟甲基丙烷;甘油;新戊二醇;季戊四醇;丁二醇;2-甲基-1,3-丙二醇;己二醇;以及它们的组合。

[0061] 聚醚多元醇可以通过本领域已知的方法制备,例如在合适的催化剂如碱金属氢氧化物、碱金属醇盐或五氯化锑的存在下,烯炔氧化物与多元起始分子(polyhydric starter molecular)的反应。烯炔氧化物的实例包括:四氢呋喃;环氧乙烷;1,2-环氧丙烷;1,2-和2,3-环氧丁烷;和氧化苯乙烯。适用的起始分子的实例包括但不限于:水;乙二醇;1,2-和1,3-丙二醇;1,4-丁二醇;二甘醇;和三羟甲基丙烷。用于本发明的优选的聚醚多元醇是:聚(环氧丙烷)多元醇;聚(环氧乙烷)多元醇;聚四亚甲基醚二醇PTMEG;及其混合物。

[0062] 用于本文的聚碳酸酯多元醇可选自但不限于聚碳酸酯二醇。这种聚碳酸酯二醇可以通过二醇与二烷基或二芳基碳酸酯或光气反应来制备。反应物二醇可以选自但不限于:1,2-丙二醇;1,3-丙二醇;1,4-丁二醇;1,5-戊二醇;1,6-己二醇;二甘醇;三甘醇;及其混合物。示例性的二芳基碳酸酯是碳酸二苯酯。

[0063] 酯交换(转乙酰乙酰化反应)反应1可以通过聚合物化学领域中已知的常规方法进行。在这方面可以提及的是例如Witzman等人的“Comparison of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins”, Journal of Coatings Technology, Vol.62, No.789, October 1990;和Witzeman等人的“Transacetoacetylation with tert-butyl acetoacetate: Synthetic Applications”, J. Org. Chemistry 1991, 56, 1713-1718。通常,低聚物或聚合物多元醇与乙酰乙酸酯之间的反应包括在合适的容器中,在有或没有

溶剂的情况下,在例如50-200°C或80-150°C的高温下将所述多元醇和乙酰乙酸酯混合;优选地,所述反应在不存在溶剂的情况下进行。通过在减压下蒸馏除去形成的醇(R-OH)使反应完成。此外,所述反应优选在酯交换催化剂的存在下进行,其中适用的催化剂的实例包括但不限于乙酸钙、乙酸锌、乙酸铋、氧化铅和三氯乙酸。

[0064] 所述反应应该进行至至少99%的羟基转化成乙酰乙酸酯官能团。虽然所述反应物的用量可以使每个乙酰乙酸酯基团都存在一个OH基团,但也优选使用摩尔过量的乙酰乙酸酯以确保完全反应。

[0065] 乙酰乙酸酯官能化的低聚物或聚合物可以在两步[b)和c)]方法中进行处理,以产生氨基官能低聚物或聚合物,所述方法经由中间体烯胺或一步(一锅)[d)]方法进行。

[0066] 步骤b):中间体烯胺的形成

[0067] 本发明的中间体烯胺树脂是通过使反应1的乙酰乙酰化树脂产物与一种或多种脂族伯胺或仲胺反应制备的。具体而言,反应1的乙酰乙酰化树脂产物与一种或多种式3的胺反应:

[0068]  $R^2R^3NH$  式3

[0069] 其中:

[0070]  $R^2$ 是氢或C1-C6烷基;

[0071]  $R^3$ 是氢或C1-C18脂族烃基,所述脂族烃基任选地被一个或多个 $-N(R^4)-$ 基团间断,其中 $R^4$ 是氢原子;且

[0072]  $R^2$ 和 $R^3$ 可以和与它们键连的N原子一起形成环。

[0073] 为了完整起见,当 $R^2$ 和 $R^3$ 形成环时,将认识到,这种环可以是杂环的,因为它可以包括一个或多个氮原子。

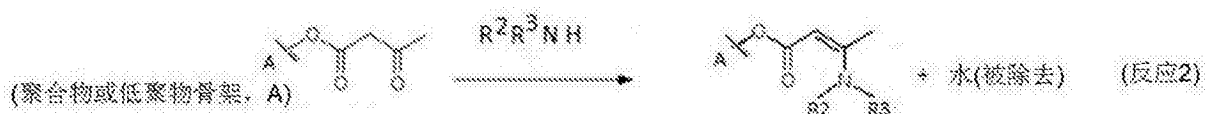
[0074] 在一个实施方案中,所述反应物胺是伯胺,其特征在于 $R^2$ 是氢, $R^3$ 是C1-C12烷基,优选C1-C6烷基。这种类型的胺包括:正丁胺;正己胺;正辛胺;正癸胺;和正十二烷胺。

[0075] 在另一个实施方案中,所述反应物胺的特征在于: $R^2$ 是氢; $R^3$ 是C1-C18烃基,优选被一个或多个 $-N(R^4)-$ 基团间断的C1-C12烃基,其中 $R^4$ 是氢原子。该实施方案的示例性二伯胺包括:四亚甲基二胺;五亚甲基二胺;六亚甲基二胺;八亚甲基二胺;和十二亚甲基二胺。该实施方案的示例性伯-仲二胺包括:N-甲基乙二胺;N-乙基乙二胺;N-甲基-1,3-二氨基丙烷;2-(异丙基氨基)乙基胺;N-丙基乙二胺;N-丙基-1,3-丙二胺;N-环己基-1,3-丙二胺;4-(氨基甲基)哌啶;3-(氨基甲基)哌啶;2-(氨基甲基)哌啶;和4-氨基哌啶。

[0076] 适用于本发明的其他示例性胺包括:哌啶;吡咯烷;N,N'-二甲基-1,6-己二胺。目前,特别是当所述反应物胺包括以下一种或多种时获得了良好的结果:N-甲基-1,3-二氨基丙烷;4-(氨基甲基)哌啶;N-环己基-1,3-丙二胺;和正丁胺。

[0077] 步骤b)的反应可以由以下通式表示(反应2):

[0078]



[0079] 通常选择胺的量使得每个当量的乙酰乙酸酯都可获得1摩尔的胺。然而,可以容许在1:1当量比附近的小的变化,因此乙酰乙酸酯与胺的摩尔当量比可以在0.8:1至1.2:1的

范围内。

[0080] 通常,反应(2)在惰性气氛(例如在氮气或氩气)下于10-200°C,优选20-100°C的温度下进行。因此不排除在室温下实施该方法。

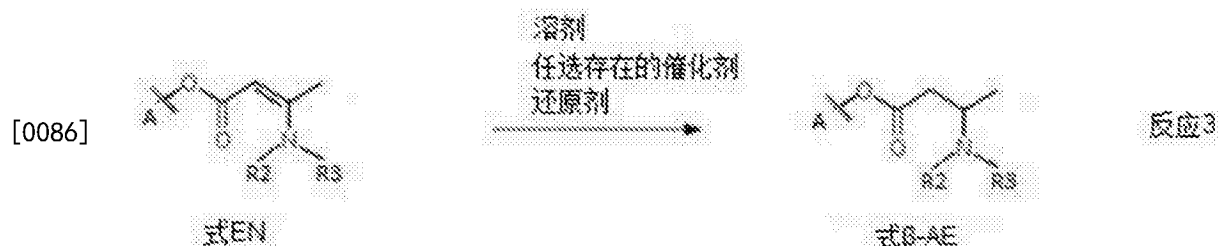
[0081] 虽然在反应过程中溶剂的存在并不重要,但是存在可与反应中也产生的水形成共沸物的溶剂是有益的。这种类型溶剂的示例性溶剂包括:二氯甲烷;三氯甲烷;氯苯;二氯苯;甲苯;二甲苯;乙酸乙酯;乙酸丙酯;乙酸丁酯;二乙醚;及二丁醚。当存在溶剂时,通常选择溶剂的量以使其足以溶解起始材料;这通常相当于,每100重量份乙酰乙酸酯官能化的聚合物,使用溶剂的量为20-500份,优选50-200重量份。

[0082] 可以通过薄层色谱(TLC)、胺滴定和红外(IR)光谱中的一种或多种来监测反应进程。当然,反应时间取决于起始材料的性质和量,但通常反应时间将在1-10小时或1-8小时之间。

[0083] 当反应完成时,从去除了水和任何未反应的胺中分离所述中间体烯胺产物。这可以通过减压或真空蒸馏来实现,由此可以对馏出物进行进一步处理以使得能够例如再循环未反应的胺。可以通过使用脱水剂如氧化钙、硫酸钠和所谓的分子筛从反应2的产物或任何收集的馏出物中去除水。

[0084] 步骤c):烯胺中间体的还原

[0085] 如下文所述,然后根据以下概括的反应(反应3)将分离出来的中间体烯胺产物还原成相应的β-氨基酯:



[0087] 不特别限制可在所述方法的该步骤中使用的还原剂。然而,在一些实施方案中,所述还原剂可以是硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化锂、三乙基硼氢化锂、硼氢化锌、硼氢化铝、硼氢化钙、硼氢化镁、三乙酰氧基硼氢化钠、三乙酰氧基硼氢化四甲基铵、硼烷吡啶、2-甲基吡啶硼烷、9-硼双环(3.3.1)壬烷、三乙基硼氢化钠或钾、三苯基硼氢化钠或钾、双(三苯基膦)铜硼氢化锂、吗啉基硼氢化锂、吡咯烷基硼氢化锂、或氰基硼氢化钠。

[0088] 虽然本领域普通技术人员能够确定用于本方法的该步骤的适当量的还原剂,但是式EN化合物与还原剂的摩尔比通常在1:0.2至1:4或1:0.5至1:3的范围内。可提及的示例性但非限制性的摩尔比为1:0.5至1:2和1:0.8至1:2。

[0089] 所述反应混合物还包含一种或多种溶剂,其中至少一种所述溶剂优选可与水混溶。因此设想所述反应可在由两种或更多种可与水混溶的溶剂组成的溶剂体系中进行。同样,所述反应可以在由至少一种与水不混溶的溶剂和至少一种可与水混溶的溶剂组成的溶剂体系中进行。为完整起见,本文所用的术语“不混溶”是指在某种比例下存在两相。

[0090] 可与水混溶的溶剂的非限制性实例包括但不限于乙酸、丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、二噁烷、乙醇、甲醇、正丙醇、异丙醇、和四氢呋喃。与水不混溶的溶剂的非限制性实例包括苯、正丁醇、乙酸丁酯、四氯化碳、氯仿、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、

乙酸乙酯、二乙醚、庚烷、己烷、甲基-1-丁基醚、甲基乙基酮、戊烷、二异丙基醚、甲苯、三氯甲烷、二甲苯、及其组合。

[0091] 在本方法的该步骤期间存在的溶剂的量可以基于正常的实际考虑来确定。然而，通常，所述溶剂与式EN化合物的体积质量比应在1:1至100:1的范围内。在一些实施方案中，所述溶剂与式EN化合物的体积质量比可以在1:1至50:1的范围内。

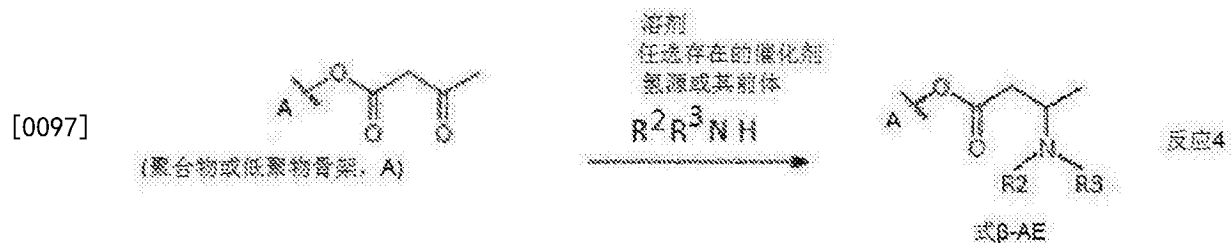
[0092] 在不特别限制所述条件的情况下，所述还原步骤可以在0-120°C，优选20-100°C的温度下进行足够长的时间，以使所述反应进行完全或者使保留在所述反应混合物中的烯胺中间体的量（例如可通过薄层色谱法测定）小于3重量%或小于1重量%。通常，所述反应的持续时间将在2-96小时的范围内，如3-48小时。之后，可以通过加入适当的弱碱如碳酸氢钠来淬灭所述反应。

[0093] 使用本领域普通技术人员已知的技术从所述反应混合物中分离上述式β-AE的β-氨基酯。在这方面可提及的适用技术包括萃取、蒸发、蒸馏和色谱法。在分离后，已发现式β-AE的化合物的典型产率为至少40%且通常为至少60%或80%。

[0094] 步骤d)：乙酰乙酸酯官能化的聚合物的直接还原胺化

[0095] 根据如上所述的本发明的第二方面，所述β-氨基酯产物可以在一步法中由上述反应1中形成的乙酰乙酸酯官能化的聚合物制备。通过对所述聚合物进行直接还原胺化，可以避免分离烯胺中间体。

[0096] 本文中所述的术语“直接还原胺化”是指乙酰乙酸酯官能化的化合物（反应1的产物）与氨、氨源、伯胺、仲胺或伯胺/仲胺相结合，使得所述化合物缩合以产生可通过氢化进行还原的中间体亚胺或亚胺离子的方法。所述氢化可以在金属催化剂作用下发生，并需要氢源如氢气或其前体，包括但不限于甲酸盐衍生物、环己二烯和其他氢化物源。



[0098] 所述反应物胺的特征满足下述式3：

[0099]  $R^2R^3NH$  式3

[0100] 其中：

[0101]  $R^2$ 是氢或C1-C6烷基；

[0102]  $R^3$ 是氢或C1-C18脂族烃基，所述脂族烃基任选地被一个或多个-N( $R^4$ )-基团间断，其中 $R^4$ 是氢原子；且

[0103]  $R^2$ 和 $R^3$ 可以和与它们键连的N原子一起形成环。

[0104] 为了完整起见，当 $R^2$ 和 $R^3$ 形成环时，将认识到，这种环可以是杂环的，因为它可以包括一个或多个氮原子。

[0105] 在一个实施方案中，所述反应物胺是伯胺，其特征在于 $R^2$ 是氢， $R^3$ 是C1-C12烷基，优选C1-C6烷基。这种类型的示例性胺包括：正丁胺；正己胺；正辛胺；正癸胺；和正十二烷胺。

[0106] 在另一个实施方案中，所述反应物胺的特征在于： $R^2$ 是氢； $R^3$ 是C1-C18烃基，优选被一个或多个-N( $R^4$ )-基团间断的C1-C12烃基，其中 $R^4$ 是氢原子。该实施方案的示例性二伯胺

包括：四亚甲基二胺；五亚甲基二胺；六亚甲基二胺；八亚甲基二胺；和十二亚甲基二胺。该实施方案的示例性伯-仲二胺包括：N-甲基乙二胺；N-乙基乙二胺；N-甲基-1,3-二氨基丙烷；2-(异丙基氨基)乙基胺；N-丙基乙二胺；N-丙基-1,3-丙二胺；N-环己基-1,3-丙二胺；4-(氨基甲基)哌啶；3-(氨基甲基)哌啶；2-(氨基甲基)哌啶；和4-氨基哌啶。

[0107] 适用于本发明的其他示例性胺包括：哌啶；吡咯烷；N,N'-二甲基-1,6-己二胺。目前，特别是当所述反应物胺包含以下一种或多种时获得了良好的结果：N-甲基-1,3-二氨基丙烷；4-(氨基甲基)哌啶；N-环己基-1,3-丙二胺；和正丁胺。

[0108] 通常选择胺的量使得每个当量的乙酰乙酸酯都可获得1摩尔的胺。然而，可以容许在1:1当量比附近的小的变化，因此乙酰乙酸酯与胺的摩尔当量比可以为0.8:1至1.2:1。

[0109] 在反应4的实施方案中，使用氢化物试剂，因此可注意的是适用于本发明的氢化物试剂包括：硅烷；锡烷；和优选地，硼或铝的氢化物源。特别适用的硼氢化物是包含式 $[(X)_nBH_{4-n}]^-$ 的阴离子的那些化合物，其中： $n=0,1,2$ 或 $3$ ； $X$ 是氰基、乙酰氧基、三氟乙酰氧基、C1-C6烷氧基或C1-C6烷基。存在于这种硼氢化物中的反离子通常是 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 或 $NH_4^+$ 。在这方面，读者可参见Abdel-Magid等人的“Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride”*Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61, 3849-3862。特别适用的氢化铝是包含式 $[(X)_nAlH_{4-n}]^-$ 的阴离子的那些化合物：其中： $n=0,1,2$ 或 $3$ ； $X$ 是C1-C6烷氧基或C1-C6烷基。存在于这种氢化铝中的反离子可以是 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 或优选地 $Li^+$ 。

[0110] 通常选择氢化物的量使得氢化物与胺的摩尔当量比在1:1至2:1的范围内，优选1.2:1至1.8:1，更优选1.3:1至1.6:1。

[0111] 在反应4的优选实施方案中，在氢化催化剂的存在下使用氢气( $H_2$ )。适用的催化剂可参见例如Houben-Weyl *Methoden der Organischen Chemie*, 第4版, 卷11/1, 第602页；和 *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 第2版, 卷7, 2008, Wiley VCH, 第3554页。作为还原胺化催化剂的非限制性实例，可提及的是：Raney镍；镍；钯；Lindlar催化剂；钴；亚铬酸铜；铂；氧化铂；铈；氯化锡(II)；氯化钛(III)；锌；铁；及其混合物。在此特别优选钯、钴和钌。更具体而言，当用钯作为氢化催化剂时，获得了良好的结果。

[0112] 如本领域已知的，上述催化剂可以原样使用，或者可以被施加到适当的支持体上，如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆和活性炭。

[0113] 在使用时，在不存在任何支持体时测定的氢化催化剂的量应为所用反应物胺的总重量的0.001-10重量%，优选0.01-5重量%。

[0114] 所述反应混合物还包含一种或多种溶剂，其中至少一种所述溶剂优选可与水混溶。因此设想所述反应可在由两种或更多种可与水混溶的溶剂组成的溶剂体系中进行。同样，所述反应可以在由至少一种与水不混溶的溶剂和至少一种可与水混溶的溶剂组成的溶剂体系中进行。为完整起见，本文所用的术语“不混溶”是指在某种比例下存在两相。

[0115] 可与水混溶的溶剂的非限制性实例包括但不限于乙酸、丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、二噁烷、乙醇、甲醇、正丙醇、异丙醇、和四氢呋喃。与水不混溶的溶剂的非限制性实例包括苯、正丁醇、乙酸丁酯、四氯化碳、氯仿、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、二乙醚、庚烷、己烷、甲基-1-丁基醚、甲基乙基酮、戊烷、二异丙基醚、甲苯、三氯甲烷、二甲苯、及其组合。

[0116] 在本方法的该步骤期间存在的溶剂的量可以基于正常的实际考虑来确定。然而，通常，所述溶剂与乙酰乙酸酯官能化的化合物的体积质量比应在1:1至100:1的范围内。在一些实施方案中，所述溶剂与乙酰乙酸酯官能化的化合物的体积质量比可以在1:1至50:1的范围内。

[0117] 在不特别限制所述条件的情况下，所述还原胺化可以在0-120°C，优选20-100°C的温度下进行足够长的时间以使所述反应完全进行或者达到某一个点。通常，所述反应的持续时间将在2-96小时的范围内，如3-48小时。之后，可以通过加入适当的弱碱如碳酸氢钠来淬灭所述反应。

[0118] 完成还原胺化后，可以通过例如过滤、错流过滤(crossflow filtration)或离心除去任何固体悬浮的氢化催化剂。当所述催化剂被置于固定床中时，不需要这样的分离步骤；在这种情况下，仅从反应容器中除去氢化产物。所述催化剂可以循环使用并适当地补偿因磨损和/或失活而造成的催化剂的损耗。

[0119] 在适当的情况下，不含催化剂的氢化产物将含有所需的 $\beta$ -氨基酯以及去除的水、未反应的胺和少量的副产物。在这种情况下，少量的含义应理解为，基于(无催化剂)氢化产物，小于5重量%，优选小于3重量%，更优选小于1重量%的所述化合物。

[0120] 可以使用本领域已知的方法对该输出物进行后处理，以分离和纯化 $\beta$ -氨基酯。在这方面可提及的适用技术为萃取、蒸发、蒸馏和色谱法。在分离后，已发现式 $\beta$ -AE的化合物的典型产率为至少40%，通常为至少60%或70%。

[0121] 虽然上述还原胺化方法的实施方案是优选的，但不应理解为是对本发明的限制。本领域普通技术人员可能知道可发生还原胺化的不同催化剂和条件。举例来说，可用于本发明中的替代方法描述于例如：M. Taibakhsh等人的*Synthesis*, 2011, 490-496；和S. Sato等人的*Tetrahedron*, 2004, 60, 7899-7906。

[0122] 由氨基封端的聚合物或低聚物衍生的涂料、粘合剂、密封剂或弹性体组合物

[0123] 本发明的氨基封端的聚合物可用作基于含有胺反应性官能团的化合物的组合物(包括基于胺反应性官能团的混合物的组合物)的反应性硬化剂或固化剂。这些胺反应性官能团在公开文献中是众所周知的，包括：(i)活化的不饱和基团如(甲基)丙烯酰基和其他衍生自马来酸和酸酐、富马酸、和衣康酸和酸酐的基团；(ii)活化的亚甲基，如乙酰乙酸酯和丙二酸酯基团；(iii)环氧基团；(iv)异氰酸酯基团；(v)芳香族活化醛基；(vi)环状碳酸酯基团；(vii)酸、酸酐和酯基，包括草酸酯。广义地讲，这种涂料组合物应含有所述氨基封端的聚合物，其量使得每当量的所述官能化的化合物的胺反应性基团都具有0.25-4，例如0.5-2当量的氨基。

[0124] 目前可想到的是所述氨基封端的聚合物可作为硬化剂或反应性固化剂特别适用于包含胺反应性官能团的组合物中，所述胺反应性官能团选自环氧基、异氰酸酯基和环状碳酸酯基。

[0125] 作为适用的含环氧基团的化合物的实例，可提及的是：(环)脂族或芳族羟基化合物的缩水甘油醚，如乙二醇、丁二醇、甘油、环己二醇、单核二价或多价的多元醇、双酚如双酚-A或双酚-F，和多核酚；环氧化并任选地氢化的二乙烯基苯；苯酚甲醛酚醛清漆的聚缩水甘油醚；含有异氰酸酯基团的环氧化合物；环氧化的聚二烯烃如环氧化的聚丁二烯；乙内酰脲环氧树脂；通过(环)脂族烯烃的环氧化而得到的环氧树脂，如二戊烯二氧化物、二环戊

二烯氧化物和乙烯基环己烷氧化物；和含缩水甘油基的树脂，如聚酯、聚氨酯、聚环氧酯和聚丙烯酸树脂。

[0126] 作为适用的含异氰酸酯基团的化合物的实例，可提及的是：(环)脂族或芳族多异氰酸酯，如1,2-丙二异氰酸酯(1,2-propylene diisocyanate)、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、2,3-丁二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4-甲基-1,3-二异氰酸酯环己烷、反式亚乙烯基二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)苯、亚二甲苯基二异氰酸酯、1,5-二甲基-2,4-双(异氰酸酯基甲基)苯、1,5-二甲基-2,4-双(2-异氰酸酯基乙基)苯、4,4'-二异氰酸酯基二联苯、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯基二联苯、3,3'-二苯基-4,4'-二异氰酸酯基二联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷、二异氰酸酯基萘；化合物，如1,3,5-三异氰酸酯基苯和2,4,6-三异氰酸酯基甲苯；两分子二异氰酸酯(如六亚甲基或异佛尔酮二异氰酸酯)与一分子二醇(如乙二醇)的加合物；三分子二异氰酸酯(如六亚甲基二异氰酸酯)与一分子水的缩合物；三分子二异氰酸酯(如甲苯或异佛尔酮二异氰酸酯)与一分子三羟甲基丙烷的加合物；4分子二异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯)与一分子季戊四醇的加合物；和二异氰酸酯(如六亚甲基二异氰酸酯)的异氰脲酸酯三聚体。

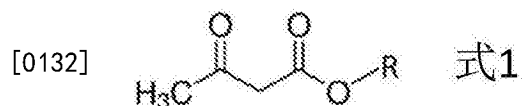
[0127] 作为适用的含环状碳酸酯基团的化合物的实例，可以提及通过许多公知的方法中的任何一种将CO<sub>2</sub>加成到含环氧基团的化合物(如上述那些)上而制备的化合物。在这方面，可以参考例如：美国专利No.3,535,342；美国专利No.4,835,289；美国专利No.4,892,954；英国专利No.GB 1485925；和EP-A-0119840。

[0128] 当然，所述涂料、粘合剂或密封剂组合物还可含有其他标准添加剂，如颜料、填料、流平剂、泡沫抑制剂、流变控制剂、催化剂、抗氧化剂、增粘剂、UV稳定剂、和少量所需的共溶剂。适当添加剂的选择仅受限于它们必须与所述涂料组合物的其他组分相容。

[0129] 本发明的说明性实施方案

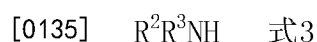
[0130] 本发明的间接胺化合成的一个有趣但示例性和非限制性的实施方案可以定义为制备β-氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法，所述方法包括以下步骤：

[0131] a) 提供数均分子量(Mn)为300-10000g/mol的多元醇，其由式A-(OH)<sub>q</sub>表示，其中q为2-6，A表示低聚物或聚合物骨架，在所述骨架或侧链中具有杂原子，并通过用式1表示的乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应，将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物，



[0133] 其中R是C1-C6烷基；

[0134] b) 通过与至少一种由式3所示的胺反应，将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化成其相应的烯胺，

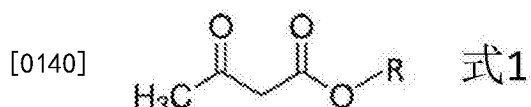


[0136] 其中 $R^2$ 是氢或C1-C6烷基; $R^3$ 是氢或C1-C18脂族烃基,所述脂族烃基任选地被一个或多个-N( $R^4$ )-基团间断,其中 $R^4$ 是氢原子;且 $R^2$ 和 $R^3$ 可以和与它们所键合的N-原子一起形成环;和

[0137] c) 还原步骤b) 的烯胺产物,形成相应的 $\beta$ -氨基酯官能化的化合物。

[0138] 本发明的直接还原胺化合成的一个有趣但示例性和非限制性的实施方案可以定义为制备 $\beta$ -氨基酯官能化的低聚物或聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0139] a) 提供数均分子量( $M_n$ )为300-10000g/mol的多元醇,其由式A-(OH) $_q$ 表示,其中 $q$ 为2-6,A表示在骨架或侧链中具有杂原子的低聚物或聚合物骨架,并通过用式1表示的乙酰乙酸酯试剂进行转乙酰乙酰化反应,将所述多元醇转化成其相应的乙酰乙酸酯官能化的化合物,



[0141] 其中R是C1-C6烷基;

[0142] d) 通过用至少一种由式3表示的胺进行还原胺化,将所述乙酰乙酸酯官能化的化合物转化成其相应的 $\beta$ -氨基酯,

[0143]  $R^2R^3NH$  式3

[0144] 其中 $R^2$ 是氢或C1-C6烷基; $R^3$ 是氢或C1-C18脂族烃基,所述脂族烃基任选地被一个或多个-N( $R^4$ )-基团间断,其中 $R^4$ 是氢原子;且 $R^2$ 和 $R^3$ 可以和与它们所键合的N-原子一起形成环,

[0145] 所述方法的特征在于所述还原胺化步骤使用氢化铝或硼氢化物化合物进行。

[0146] 在下述实施例中描述了本公开的各种特征和实施方案,这些实施例是代表性的而非限制性的。

## 实施例

[0147] 下面给出了用于实施例中的具体化学品的细节:

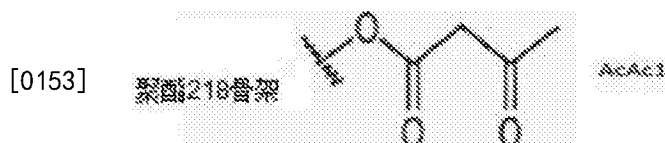
[0148] 聚酯218: 羟基数为133mg KOH/g的聚酯多元醇。

[0149] 乙酰乙酸叔丁酯 纯度 $\geq 98$ 重量%;由Lonza Group AG获得

[0150] Baxxodur EC 252 N-环己基-1,3-丙二胺,可由BASF获得

[0151] 实施例1

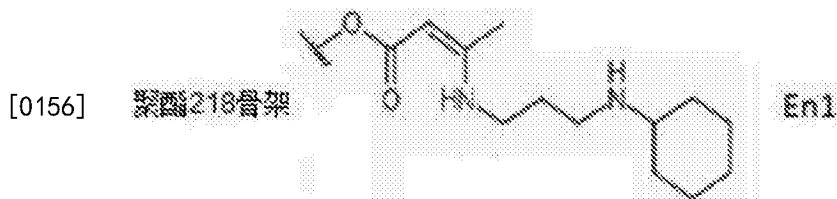
[0152] 在室温下,在氮气氛下,向配有顶部搅拌的烧瓶中加入254g (602mmol OH) 聚酯218和100g乙酰乙酸叔丁酯。在回流冷凝器下将烧瓶加热至140 $^{\circ}C$ 。反应4小时后,在减压下除去叔丁醇。通过IR光谱中OH-带的消失证实了反应的完成。得到所需产物(下文称AcAc1),为无色油状物,在25 $^{\circ}C$ 下的Brookfield粘度为1523mPa.s (转子27)。



[0154] 实施例2

[0155] 在室温和氮气及顶部搅拌下,将3.1g (19.8mmol) Baxxodur EC 252快速加入到10g

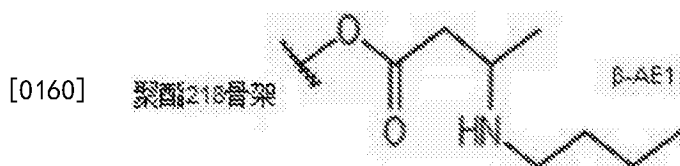
(19.8mmol) AcAc1中。在完全转化(5小时,通过薄层色谱法测定)后,在50℃下真空除去任何剩余的挥发物。得到所需产物(En1),为黄色油状物,显示胺含量为2.86%(胺值107mg KOH/g,通过用0.1N HCl滴定测定)。在室温下储存三个月后,滴定得到2.722%胺(胺值mg KOH/g)。



[0157] 实施例3

[0158] 步骤1:在室温和氮气及顶部搅拌下,将1.45g(19.8mmol)正丁胺快速加入10.00g(19.8mmol) AcAc1中。在完全转化(约5小时,通过薄层色谱(TLC)和胺滴定测定)后,在50℃下真空除去任何剩余的挥发物。得到烯胺(En2),为黄色油状物,用0.1N HCl滴定测定的胺含量为0。

[0159] 步骤2:将2.79g(4.97mmol) En2与0.30g(4.97mmol)冰醋酸混合,并在干燥氮气氛下搅拌。加入1.58g(7.45mmol)的纯三乙酰氧基硼氢化钠( $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ),将使得黄色浆液在室温下搅拌1小时。加入16ml四氢呋喃(THF),将所得悬浮液再搅拌4小时,直至通过TLC测定En2完全消耗。通过加入20ml饱和 $\text{NaHCO}_3$ 溶液淬灭反应混合物,得到pH为8-9。加入10ml二乙醚( $\text{Et}_2\text{O}$ ),分层,萃取水层(20ml,  $\text{Et}_2\text{O}$ )。将合并的有机层用NaCl(10%, 10ml)洗涤,  $\text{MgSO}_4$ 干燥,将滤液减压蒸发。得到所需产物(BAE1)为淡黄色油状物(2402mg, 收率89%)。



[0161] 实施例4

[0162] 在室温、氮气和顶部搅拌下,将1.45g正丁胺(19.8mmol)快速加入到10.02g(19.8mmol) AcAc1的THF(10ml)溶液中。一次性加入6.28g(26.8mmol)  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ 。停止形成泡沫后,加入1.19g(19.8mmol)冰醋酸,将无色悬浮液在室温下搅拌16小时。通过加入50ml  $\text{NaHCO}_3$ 淬灭反应混合物,使pH为8-9。加入10ml二乙醚( $\text{Et}_2\text{O}$ ),分层,并萃取水层(20ml,  $\text{Et}_2\text{O}$ )。将合并的有机层用NaCl(10%, 10ml)洗涤。通过加入THF(5ml)和乙酸乙酯(5ml)将有机相均化,用 $\text{MgSO}_4$ 干燥,减压蒸发滤液。得到所需产物(BAE1)为淡黄色油状物(7581mg, 收率76%)。

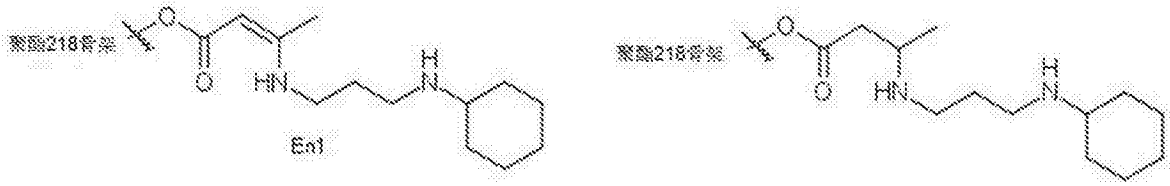
[0163] 基于前述描述和实施例,对于本领域技术人员显而易见,在不脱离权利要求的范围的情况下,可以对其进行等同修改。

[0164] 储存稳定性测试

[0165]  $\beta$ -氨基酯官能化的化合物(即间接或直接还原胺化的产物)与未还原的烯胺前体相比显示出增强的储存稳定性。

[0166] 这可以用实施例2的化合物En1及其还原的衍生物( $\beta$ -氨基酯)来举例说明:

[0167]



[0168] 在合成后,立即根据ASTM D2074滴定测定两种化合物的胺值:将规定量的聚酯胺溶解在丙酮中,用0.1N HCl滴定,用溴百里酚蓝作为指示剂,直至观察到颜色从蓝色(高pH)变成黄色(酸性)。将获得的胺值定义为起始值。

[0169] 将两种化合物在室温下储存在密闭容器中30天,然后再次测定胺值。 $\beta$ -氨基酯显示完全保留了初始胺值(100%),而En1的胺值降低至初始胺值的96%。