



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102985449 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

- (21) 申请号 201180032290. 2 CN 101646739 A, 2010. 02. 10, 全文 .
CN 1494580 A, 2004. 05. 05, 说明书第 5 页第 7 行 - 第 12 行 .
- (22) 申请日 2011. 06. 20
- (30) 优先权数据
61/359, 488 2010. 06. 29 US CN 1771310 A, 2006. 05. 10, 说明书第 2 页第 5 行 - 第 17 页第 14 行 .
- (85) PCT 国际申请进入国家阶段日
2012. 12. 28 CN 1771310 A, 2006. 05. 10, 说明书第 2 页第 5 行 - 第 17 页第 14 行 .
- (86) PCT 国际申请的申请数据
PCT/US2011/041052 2011. 06. 20 审查员 刘雅婷
- (87) PCT 国际申请的公布数据
W02012/005932 EN 2012. 01. 12
- (73) 专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
- (72) 发明人 贾森 · D · 克拉珀
凯文 · M · 莱万多夫斯基
- (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 张爽 郭国清
- (51) Int. Cl.
C08F 8/30(2006. 01)
- (56) 对比文件
CN 101517026 A, 2009. 08. 26, 全文 .

权利要求书3页 说明书22页

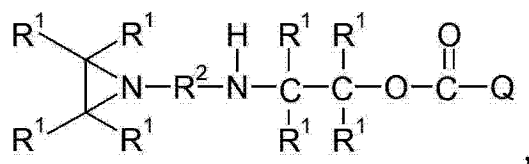
(54) 发明名称

含氮丙啶基的化合物

(57) 摘要

本发明描述了既具有氮丙啶基基团又具有聚合物型基团的化合物。还描述了制备这些化合物的方法。所述化合物的氮丙啶基基团可与第二化合物上的酸性基团反应,使得氮丙啶基环开环且所述聚合物型基团连接到所述第二化合物。

1. 一种式 (I) 化合物



其中

每个 R^1 独立地为氢或烷基；

R^2 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合；

R^3 为氢或烷基；和

Q 为聚合物型基团, 其包括包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物, 其中 Q 不含羧基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中所述基团 Q 的重均分子量等于至少 5000 克 / 摩尔。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中所述化合物的玻璃化转变温度等于至少 20°C 。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中所述单体组合物包含乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体或它们的组合。

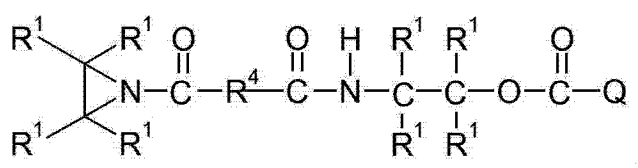
5. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中所述单体组合物包含 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酰胺或它们的组合。

6. 根据权利要求 1-5 中的任一项所述的化合物, 其中所述基团 Q 为均聚物。

7. 根据权利要求 1-5 中的任一项所述的化合物, 其中所述基团 Q 为无规共聚物。

8. 根据权利要求 1-5 中的任一项所述的化合物, 其中所述基团 Q 为嵌段共聚物。

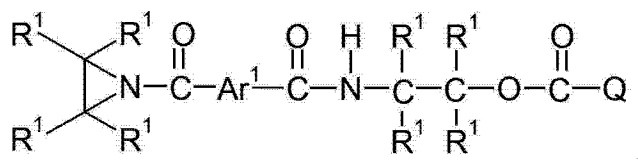
9. 根据权利要求 1-5 中的任一项所述的化合物, 其中所述式 (I) 的化合物为式 (Ia) 的化合物



其中

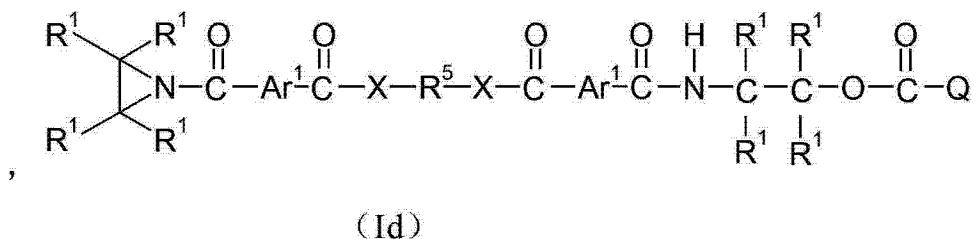
R^4 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

10. 根据权利要求 9 所述的化合物, 其中所述式 (Ia) 的化合物为式 (Ib) 的化合物



其中 Ar^1 为亚芳基。

11. 根据权利要求 9 所述的化合物, 其中所述式 (Ia) 的化合物为式 (Id) 的化合物



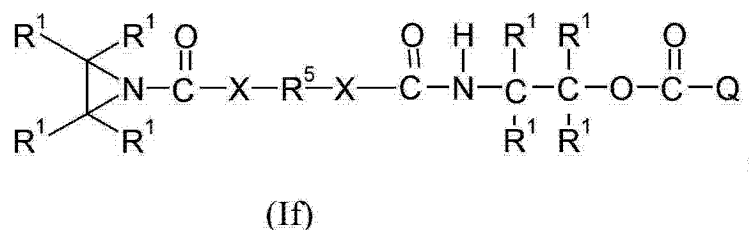
其中

每个基团 Ar^1 为亚芳基；

每个基团 X 为氧基或 $-\text{NR}^3-$ ；和

R^5 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

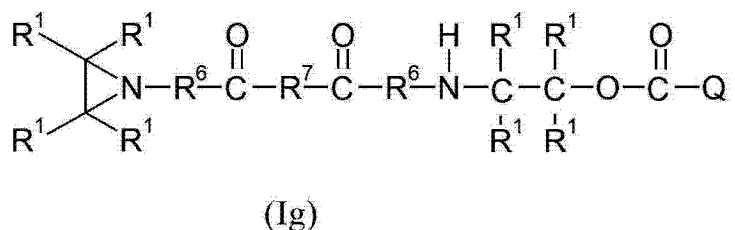
12. 根据权利要求 9 所述的化合物, 其中所述式 (Ia) 的化合物为式 (If) 的化合物



其中

R^5 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

13. 根据权利要求 1-5 中的任一项所述的化合物, 其中所述式 (I) 的化合物为式 (Ig) 的化合物

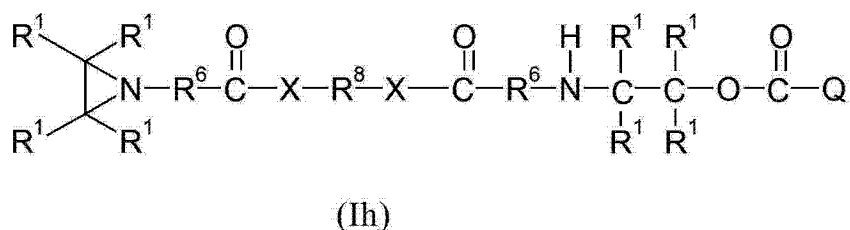


其中

每个 R^6 独立地为亚烷基；和

R^7 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

14. 根据权利要求 13 所述的化合物, 其中所述式 (Ig) 的化合物为式 (Ih) 的化合物

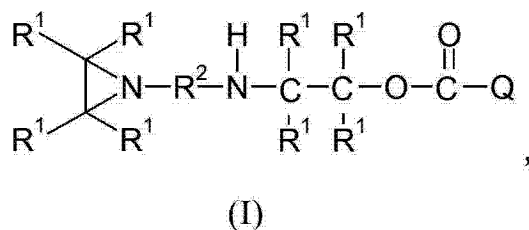


其中

每个基团 X 独立地为氧基或 $-NR^3-$;

R^8 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。

15. 一种制备式(I)的化合物的方法



所述方法包括:

a) 提供式(III)的羧基封端聚合物

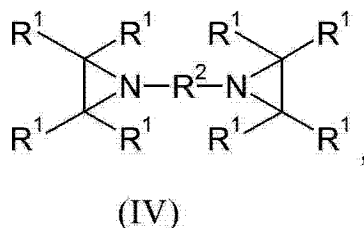
$Q-(CO)-OH$,

(III)

其中

Q 为聚合物型基团, 其包括包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物, 其中 Q 不含羧基基团; 和

b) 使所述羧基封端聚合物与式(IV)的双-氮丙啶化合物反应



其中

每个 R^1 独立地为氢或烷基;

R^2 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合; 和

R^3 为氢或烷基。

含氮丙啶基的化合物

技术领域

[0001] 描述了具有氮丙啶基基团以及聚合物型基团的化合物。

背景技术

[0002] 双-氮丙啶化合物已被用作多种聚合反应中的交联剂。这样的化合物在例如美国专利号 6,893,718 (Melancon 等人)、德国专利号 836,353、Bestian 的论文(J. Lieb. Ann. Chem. (利比希化学纪事), 566, 210-244(1950))、Babenkova 的论文(J. of Applied Chemistry of the USSR (苏联应用化学杂志), 40, 1715-1719(1967)) 和 Kadorkina 等人的论文(Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR (苏联科学院院刊), 40, 780-783(1991)) 中有述及。

[0003] 已制备羧基封端的聚合物。这些在例如 Baumert 等人的论文(Macromol. Rapid Commun. (大分子快讯), 18, 787-794(1997)) 中有述及。

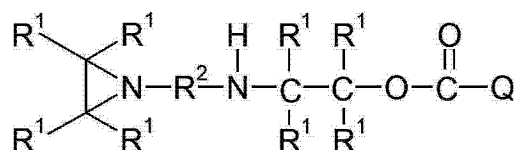
[0004] 一些氮丙啶基封端的聚合物已如例如 Kobayashi 等人的论文(Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry (聚合物科学杂志:部分 A:聚合物化学), 43, 4126-4135(2005))、日本专利公开号 JP4294369B2 (Kobayashi 等人)和欧洲专利公开号 EP0265091A1 (Hertier 等人)中所述制备。

发明内容

[0005] 描述了既具有氮丙啶基基团又具有聚合物型基团的化合物。还描述了制备这些化合物的方法。所述化合物的氮丙啶基基团可与第二化合物上的酸性基团反应,使得氮丙啶基环开环且所述聚合物型基团连接(例如接枝)到所述第二化合物。

[0006] 在第一个方面,提供了式(I)的化合物。

[0007]



(I)

[0008] 在该式中,每个 R^1 独立地为氢或烷基。基团 R^2 为含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的二价基团。基团 R^2 任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基。基团 Q 为聚合物型基团(即第一聚合物型基团),为包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物。

[0009] 在另一方面,提供了一种制备式(I)的化合物的方法。所述方法包括提供式(II)的羧基封端聚合物。

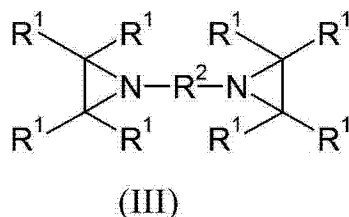
[0010] $\text{Q}-(\text{CO})-\text{OH}$

[0011] (II)

[0012] 式(II)中的基团 Q 为聚合物型基团,为包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组

合物的聚合产物。所述方法还包括使式(II)的羧基封端聚合物与式(III)的双-氮丙啶化合物反应。

[0013]



[0014] 式(III)中的每个 R^1 基团独立地为氢或烷基。基团 R^2 为含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的二价基团。基团 R^2 任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基。

具体实施方式

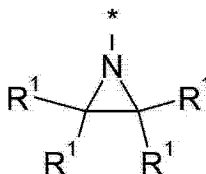
[0015] 描述了具有单个氮丙啶基基团加第一聚合物型基团的化合物。可使这些化合物与具有一个或多个酸性基团如羧基基团的第二化合物反应。这样的反应可使得氮丙啶基环开环并形成连接所述第一聚合物型基团与所述第二化合物的连接基团。

[0016] 术语“一个”和“该”可互换地使用，“至少一个”指一个或多个所述要素。

[0017] 由端点表述的任何数值范围意在包括所述范围的端点、所述范围内的所有数以及所述范围内的任何更窄的范围。

[0018] 术语“氮丙啶基”指下式的一价的三元环结构

[0019]



[0020] 其中,每个 R^1 独立地为氢或烷基(例如具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子或 1-3 个碳原子的烷基)。星号指示氮丙啶基基团与化合物的其余部分连接的位置。

[0021] 如本文所用,术语“聚合物”和“聚合物型”指为均聚物、共聚物、三元共聚物等的材料。同样,术语“聚合”指制备均聚物、共聚物、三元共聚物等的过程。术语“共聚物”和“共聚物型”可用来指用两种或更多种不同单体制备的聚合物。

[0022] 术语“烷基”指为烷烃的原子团的一价基团并包括直链基团、支链基团、环状基团、双环基团或它们的组合。所述烷基基团通常具有 1-30 个碳原子。在一些实施例中,所述烷基基团含 1-20 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子。烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、乙基己基和异冰片基。

[0023] 术语“杂烷基”指为烷基的一价基团,其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团被硫基、氧基或 $-NRa-$ 所代替,其中 Ra 为氢或烷基。所述杂烷基可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合并可包含至多 60 个碳原子和至多 40 个杂原子。在一些实施例中,杂烷基包含至多 50 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 40 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 30 个碳原子和至多 20 个杂原子、至多 20 个碳原子和至多 15 个杂原子、或至多 10 个碳原子和至多 8

个杂原子。

[0024] 术语“亚烷基”是指其为烷烃原子团的二价基团。所述亚烷基可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合。所述亚烷基通常具有 1 至 30 个碳原子。在一些实施例中,所述亚烷基包含 1 至 20 个,1 至 10 个,1 至 6 个,或 1 至 4 个碳原子。亚烷基的基团中心可位于相同碳原子(即亚烷基)或不同碳原子上。

[0025] 术语“杂亚烷基”指具有一个或多个被硫基、氧基或 $-NR^a-$ 所代替的 $-CH_2-$ 基团的二价亚烷基,其中 R^a 为氢或烷基。所述杂亚烷基可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合并可包含至多 60 个碳原子和至多 40 个杂原子。在一些实施例中,杂亚烷基包含至多 50 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 40 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 30 个碳原子和至多 20 个杂原子、至多 20 个碳原子和至多 15 个杂原子、或至多 10 个碳原子和至多 8 个杂原子。

[0026] 术语“芳基”指芳族的和碳环的一价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其他环结构可以是芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基的例子包括但不限于:苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、茚基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、芘基、花基和茈基。

[0027] 术语“亚芳基”指碳环和芳族的二价基团。所述基团具有一至五个连接的、稠合的或它们的组合的环。至少一个环是芳族的,任何其他环可以是芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施例中,亚芳基基团具有至多 5 个环、至多 4 个环、至多 3 个环、至多 2 个环或一个芳环。例如,所述亚芳基基团可以是亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚茈基或亚萘基。

[0028] 术语“杂亚芳基”指为芳族和杂环的二价基团。即,杂亚芳基在具有 5 或 6 元的芳环中包含至少一个杂原子。合适的杂原子通常为氧基、硫基或 $-NR^3-$,其中 R^3 为氢或烷基。所述基团可具有一至五个连接的、稠合的或它们的组合的环。至少一个环是杂芳族的,任何其他环可以是芳族的、非芳族的、杂环的、碳环的或它们的组合。在一些实施例中,所述杂亚芳基具有至多 5 个环、至多 4 个环、至多 3 个环、至多 2 个环、或一个环。杂亚芳基基团的实例包括但不限于三嗪二基、吡啶二基、嘧啶二基、哒嗪二基等。

[0029] 术语“烷氧基”指由其中 R 为烷基的式 $-OR$ 表示的一价基团。

[0030] 术语“芳烷基”指为被芳基基团所取代的烷基基团的一价基团。

[0031] 术语“芳氧基”指式 $-OAr$ 的一价基团,其中 Ar 为芳基基团。

[0032] 术语“芳氧基烷基”指为被芳氧基基团所取代的烷基的一价基团。

[0033] 术语“羰基”指式 $-(CO)-$ 的二价基团,其中碳与氧以双键相连。

[0034] 术语“羰氧基”可互换地使用,指二价基团 $-(CO)O-$ 。术语“羧基”指基团 $-(CO)OH$ 和 / 或其盐。

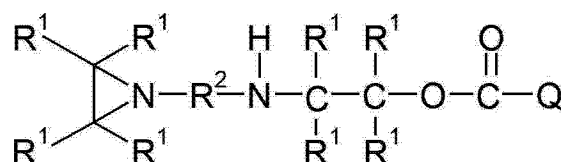
[0035] 术语“羰基亚氨基”是指具有化学式 $-(CO)NR^b-$ 的二价基团,其中 R^b 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、烷基磺酰基或芳基磺酰基。

[0036] 术语“氧基”指二价基团 $-O-$ 。

[0037] 术语“(甲基)丙烯酸”指丙烯酸和甲基丙烯酸。同样,术语“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯(即丙烯酸酯酯)和甲基丙烯酸酯(即甲基丙烯酸酯酯),术语“(甲基)丙烯酰胺”指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0038] 所述具有氮丙啶基基团加第一聚合物型基团的化合物是式(I)的。

[0039]



(I)

[0040] 在该式中,每个 R^1 独立地为氢或烷基。 R^2 基团为含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的二价基团。基团 R^2 任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基(例如具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子的烷基)。基团 Q 为聚合物型基团,为包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物。

[0041] R^1 的合适的烷基基团通常具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子。在许多实施例中,氮丙啶基基团具有至少一个为氢的 R^1 基团和至少一个为烷基的 R^1 基团。在一些更特定的实施例中,氮丙啶基环上的一个 R^1 基团为甲基,其余 R^1 基团为氢。

[0042] 二价基团 R^2 含至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。除这些基团中的至少一者外, R^2 可还含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。即在一些实施例中, R^2 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^2 包含 (a) 至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加 (b) 至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。可使用所述氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合来例如 (1) 连接两个或更多个选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基和杂亚芳基的基团于一起, (2) 连接亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基至氮丙啶基基团、至聚合物型基团或至氮丙啶基基团和聚合物型基团二者,或 (3) 既 (1) 又 (2)。

[0043] 在一些实施例中, R^2 包含为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第一基团,所述第一基团用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第二基团。所述第二基团可还用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第三基团。所述第三基团可还用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第四基团。还可使用选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的其他连接基团连接选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基和杂亚芳基的其他基团。

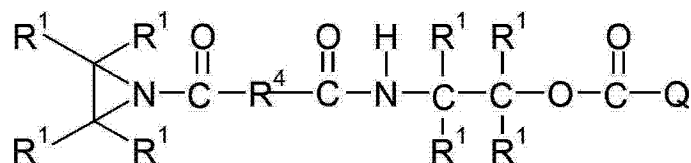
[0044] 在其他实施例中, R^2 包含为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第一基团,所述第一基团位于各选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的两个基团之间。这些基团中的一个连接至聚合物型基团,另一个连接至氮丙啶基基团。这两个基团通常相同,但可以不同。

[0045] 在还其他实施例中,两个或更多个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基基团位于选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的两个基团之间。这些基团中的一个连接至聚合物型基团,另一个连接至氮丙啶基基团。这两个基团通常相同,但可以不同。所述两个或更多个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基基团通常通过氧基、羰基、羧基

基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 基团或它们的组合连接至彼此。

[0046] 一些式(I)的化合物也为式(Ia)的化合物。

[0047]



(Ia)

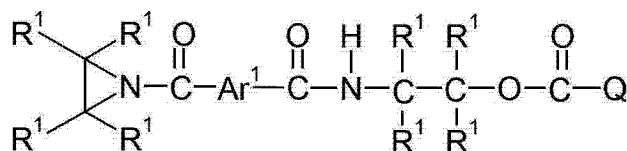
[0048] 式(I)的基团 R^2 等于式(Ia)中的 $-(\text{CO})-\text{R}^4-(\text{CO})-$ 。基团 R^4 为包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的二价基团。任选地,基团 R^4 可还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。换句话说,在一些实施例中, R^4 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^4 包含(a)至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加(b)至少一个氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0049] 与式(I)中的 R^2 基团一样,式(Ia)中的 R^4 基团可包含为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第一基团,所述第一基团用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第二基团。所述第二基团可还用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第三基团。所述第三基团可还用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第四基团。还可由选自氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的其他连接基团连接选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基和杂亚芳基的其他基团。

[0050] 在一些实施例中,式(Ia)中的基团 R^4 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基。示例性的亚烷基基团具有 1-30 个碳原子、1-20 个碳原子、1-12 个碳原子、1-6 个碳原子或 1-4 个碳原子。示例性的杂亚烷基基团具有 2-60 个碳原子和 1-40 个杂原子、2-40 个碳原子和 1-30 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-15 个杂原子、或 2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子。示例性的亚芳基基团包括但不限于亚苯基(例如间-亚苯基或对-亚苯基)和亚联苯基。示例性的杂亚芳基包括但不限于三嗪二基、吡啶二基、嘧啶二基和哒嗪二基。

[0051] 根据式(Ia)的一些更特定的化合物是其中 R^4 为亚芳基的式(Ib)的。

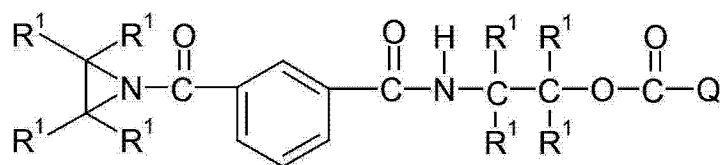
[0052]



(Ib)

[0053] 在式(Ib)的一些更特定的化合物中,所述亚芳基为亚苯基,例如式(Ic)中所示。

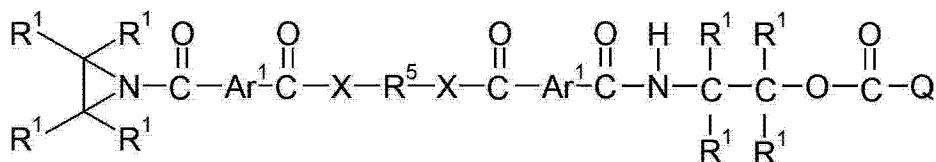
[0054]



(Ic)

[0055] 式(Ia)的其他实例化合物具有式(Id)。

[0056]



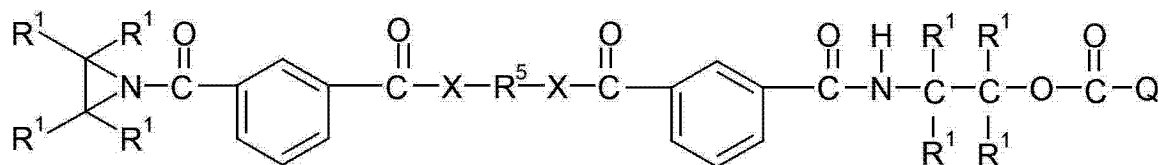
(Id)

[0057] 在式(Id)中,二价基团 $-\text{Ar}^1-(\text{CO})-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-(\text{CO})-\text{Ar}^1-$ 等于式(Ia)中的 R⁴,二价基团 $-(\text{CO})-\text{Ar}^1-(\text{CO})-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-(\text{CO})-\text{Ar}^1-(\text{CO})-$ 等于式(I)中的 R²。每个基团 Ar¹为亚芳基,每个基团 X 为氧基或 $-\text{NR}^3-$ 。基团 R⁵为二价基团,所述二价基团包含亚烷基或杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并可还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。换句话说,在一些实施例中,R⁵为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中,R⁵包含(a)至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加(b)至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0058] 与 R²和 R⁴二者一样,基团 R⁵可包含为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第一基团,所述第一基团用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第二基团。所述第二基团可还用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第三基团。所述第三基团可还用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第四基团。还可用选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的其他连接基团连接选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基和杂亚芳基的其他基团。

[0059] 在式(Id)的一些化合物中,Ar¹为亚苯基,例如式(Ie)中所示。

[0060]



(Ie)

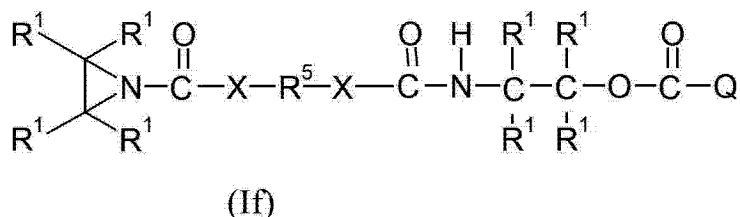
[0061] 基团 R¹、X、R⁵和 Q 同上面对式(Id)的定义。

[0062] 在式(Ie)的一些特定的实施例中,R⁵基团为亚烷基或杂亚烷基。合适的亚烷基基团常常具有 1-30 个碳原子、1-20 个碳原子、1-12 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、或 1-4 个碳原子。合适的杂亚烷基基团常常具有 2-60 个碳原子和 1-40 个杂原子、2-40 个碳原子和 1-30 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-15 个杂原子、或 2-10 个碳原子和 1-6 个杂原

子。

[0063] 式(Ia)的其他实例化合物具有式(If)。

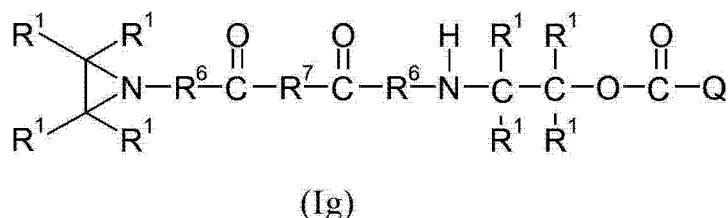
[0064]



[0065] 在式(If)中,基团 $-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-$ 等于式(Ia)中的 R^4 ,基团 $-(\text{CO})-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-(\text{CO})-$ 等于式(I)中的 R^2 。基团 X 和 R^5 同上面对式(Id)的定义。在式(If)的一些特定的实施例中,每个 X 为氧基或 $-\text{NR}^3-$,基团 R^5 为亚烷基或杂亚烷基。

[0066] 式(I)的还其他的实例化合物具有式(Ig)。

[0067]

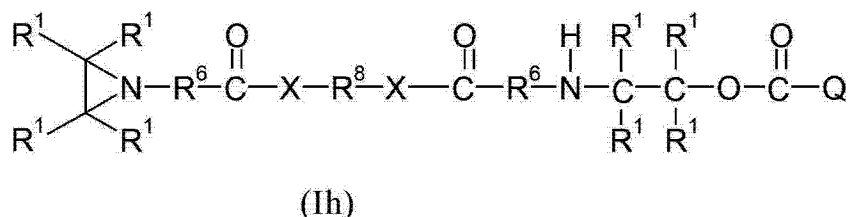


[0068] 在式(Ig)中,二价基团 $-\text{R}^6-(\text{CO})-\text{R}^7-(\text{CO})-\text{R}^6-$ 等于式(I)中的基团 R^2 。每个 R^6 独立地为具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子的亚烷基。基团 R^7 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并可还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。换句话说,在一些实施例中, R^7 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^7 包含(a)至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加(b)至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0069] 与 R^2 、 R^4 或 R^5 一样,基团 R^7 可包含为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第一基团,所述第一基团用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第二基团。所述第二基团可还用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第三基团。所述第三基团可还用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第四基团。还可用选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的其他连接基团连接选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基和杂亚芳基的其他基团。

[0070] 式(Ig)的一些化合物为式(Ih)的化合物。

[0071]



[0072] 在式(Ih)中,二价基团 $-X-R^8-X$ 等于式(Ig)中的 R^7 。每个基团 X 独立地为氧基或 $-NR^3-$ 。基团 R^8 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并可还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。换句话说,在一些实施例中, R^8 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^8 包含(a)至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加(b)至少一个氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。

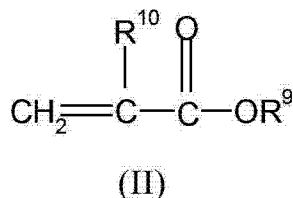
[0073] 在式(Ih)的一些特定的实施例中,基团 R^8 为亚烷基或杂亚烷基基团, X 为氧基。合适的亚烷基基团常常具有 1-30 个碳原子、1-20 个碳原子、1-12 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、或 1-4 个碳原子。合适的杂亚烷基基团常常具有 2-60 个碳原子和 1-40 个杂原子、2-40 个碳原子和 1-30 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-15 个杂原子、或 2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子。

[0074] 所有式(I)和(Ia)至(Ih)的化合物均具有基团 Q,其为聚合物型基团,为包含至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。所述聚合反应可以是自由基聚合反应或阴离子聚合反应。

[0075] 可使用任何合适的烯键式不饱和单体来形成基团 Q。合适的单体包括但不限于各种(甲基)丙烯酸酯(即(甲基)丙烯酸酯酯)、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基单体等。在一些实施例中,所述聚合物型基团为均聚物型基团,其中用来形成所述聚合物型基团的所有单体均相同。在其他实施例中,所述聚合物型基团为无规共聚物或嵌段共聚物。

[0076] 在一些实施例中,所述聚合物型基团自一种或多种(甲基)丙烯酸酯形成。所述(甲基)丙烯酸酯常常具有式(II)。

[0077]



[0078] 在该式中,基团 R^{10} 为氢或甲基,基团 R^9 为烷基、杂烷基、芳基、芳烷基或芳氧基烷基。合适的烷基基团常常具有 1-20 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、或 1-4 个碳原子。合适的杂烷基基团常常具有 2-30 个碳原子和 1-16 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-12 个杂原子、2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子、或 2-6 个碳原子和 1-4 个杂原子。所述烷基和杂烷基基团可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合。合适的芳烷基常常具有 7 至 18 个碳原子。一个实例为被苯基所取代的烷基基团。合适的芳氧基烷基基团常常具有 7-18 个碳原子。一个实例为被氧苯基所取代的烷基基团。这些单体在形成为均聚物时可能具有宽的玻璃化转变温度范围。

[0079] 可选择提供所需的玻璃化转变温度的单体,具体取决于式(I)的化合物的特定使用。更具体地讲,玻璃化转变温度高于或等于 20℃ 或更高的聚合物型基团往往是热塑性的。如本文所用,术语“热塑性的”指当被加热时流动、然后在当冷却到室温时返回其初始状态的聚合物材料。玻璃化转变温度低于 20℃ 的聚合物型基团往往是弹性体的。本文所用的术语“弹性体”是指可拉伸至其初始长度的至少两倍,然后在释放时收缩至大约其初始长度的聚合物材料。

[0080] 在一些实施例中,用来形成聚合物型基团 Q 的式(II)单体选自丙烯酸正丁酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正丙酯和甲基丙烯酸正辛酯。这些单体在形成为均聚物型基团时的玻璃化转变温度往往低于 20℃、低于 10℃或低于 0℃。

[0081] 在其他实施例中,用来形成聚合物型基团 Q 的式(II)单体选自(甲基)丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、壬基酚甲基丙烯酸酯、丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、丙烯酸异冰片基环己酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸 1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯和(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯。

[0082] 这些单体在形成为均聚物型基团时的玻璃化转变温度往往等于至少 20℃、至少 30℃、至少 40℃或至少 50℃。

[0083] 任何(甲基)丙烯酸酯单体均任选地被基团如氨基基团、羟基基团或环氧基团所取代。所述取代基往往提高单体的极性。具有羟基取代基的(甲基)丙烯酸酯的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯。具有环氧取代基的(甲基)丙烯酸酯实例包括但不限于(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。具有氨基基团的(甲基)丙烯酸酯的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸 N,N-二烷基酯如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯。

[0084] 所述(甲基)丙烯酸酯也可作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯或聚((甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯),例如(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯和聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯。这些往往是极性分子。

[0085] 聚合物型基团 Q 通常自非酸性单体制备。如果基团 Q 自单体的混合物制备,则至少 90 重量%、至少 95 重量%、至少 97 重量%、至少 98 重量%或至少 99 重量%的单体不具有羧基基团(即不含羧基基团的单体)。在一些实施例中,单体组合物中的所有单体均不含羧基基团。如果酸性单体的含量太高,则可能难以制备具有单个氮丙啶基基团的式(I)化合物。

[0086] 一些特定的 Q 基团自(甲基)丙烯酸酯制备,例如聚(甲基丙烯酸苄酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸苯氧乙酯)和丙烯酸异冰片酯-甲基丙烯酸苄酯的无规或嵌段共聚物。

[0087] 用于形成聚合物型基团 Q 的其他合适的烯键式不饱和单体为(甲基)丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺如叔丁基丙烯酰胺、单烷基氨基烷基丙烯酰胺如甲基氨基乙基丙烯酰胺、二烷基氨基烷基丙烯酰胺如二甲基氨基乙基丙烯酰胺等。

[0088] 可用来形成聚合物型基团 Q 的另外的其他合适的烯键式不饱和单体有各种乙烯基单体如乙烯基醚单体、乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体、乙烯基酯单体等。合适的乙烯

基醚单体包括例如乙烯基甲基醚。合适的乙烯基芳基单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如乙烯基甲苯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯)等。任何这些乙烯基芳基单体任选地被一个或多个选自氨基、羟基、烷氧基、卤素等的基团所取代。合适的乙烯基杂环单体包括但不限于 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶和 *n*-乙烯基己内酰胺。合适的乙烯基酯包括但不限于醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。单体如乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体和一些乙烯基酯单体在形成为均聚物型基团时的玻璃化转变温度往往为至少 30°C、至少 40°C 或至少 50°C。

[0089] 一些特定的聚合物型 Q 基团自乙烯基单体如乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体或它们的组合制备。这些 Q 基团可以是均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物。所述嵌段共聚物可具有两个或更多个嵌段。一些嵌段共聚物具有聚(乙烯基芳基单体)的第一嵌段和聚(乙烯基杂环单体)的第二嵌段。一些特定的聚合物实例有聚(苯乙烯)、苯乙烯-乙烯基吡啶无规共聚物、苯乙烯-乙烯基吡啶二嵌段共聚物。

[0090] 聚合物型 Q 基团可以具有任何合适的分子量。在许多实施例中,重均分子量(M_w)高于 5,000 克/摩尔(即 5,000 道尔顿)。例如,所述重均分子量可高于 7,500 克/摩尔、高于 10,000 克/摩尔、高于 12,000 克/摩尔、高于 15,000 克/摩尔或高于 20,000 克/摩尔。所述重均分子量常常至高为 150,000 克/摩尔、至高为 120,000 克/摩尔、至高为 100,000 克/摩尔、至高为 80,000 克/摩尔、至高为 60,000 克/摩尔或至高为 40,000 克/摩尔。如果分子量太高,则所得的式(I)化合物中氮丙啶基基团占化合物重量的浓度可能不可接受地低。也就是说,与可归因于聚合物型基团的化合物重量百分数相比,可归因于氮丙啶基基团的化合物重量百分数可能不可接受地低。

[0091] 虽然所述聚合物型基团可通过阴离子聚合或自由基聚合形成,但常常使用自由基聚合技术。聚合反应通常在存在引发剂的情况下进行。虽然可以使用任何已知的引发剂,但所述引发剂常常为偶氮化合物。合适的偶氮化合物包括但不限于可以商品名 VAZ064 购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE)的 2,2'-偶氮双(异丁腈)、可以商品名 VAZ067 购自杜邦公司(DuPont)的 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、可以商品名 VAZ052 购自杜邦公司(DuPont)的 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈、和 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)。常常优选使用含羧基的引发剂如 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸),因为这样的引发剂往往增大式(I)化合物的制备中涉及的聚合物中间体(Q-(CO)-OH)具有羧基基团的可能性。通常以占单体组合物中单体的重量的 0.01-5 重量%、0.05-3 重量%、0.05-2 重量%、0.05-1 重量%或 0.1-1 重量%的量添加引发剂。可使用引发剂的量来控制聚合物型基团 Q 的重均分子量。当使用更大量的引发剂时将形成更多的聚合物链。这将导致较低重均分子量的聚合物链。反之,使用较小量的引发剂将形成较高重均分子量的较少聚合物链。

[0092] 用来形成聚合物型 Q 基团的单体组合物还可包含链转移剂以控制分子量。可用的链转移剂的实例包括但不限于四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物。常常优选使用含羧基的链转移剂如 3-巯基丙酸。这些含羧基的链转移剂往往增大式(I)化合物的制备中涉及的聚合物中间体具有羧基基团的可能性。

[0093] 链转移剂可与大多数烯键式不饱和单体一起使用。当使用了链转移剂时,聚合物材料的一端常常为源自引发剂的基团而另一端可能为源自链转移剂的基团。可选择引发剂或链转移剂中的至少一者来提供酸性官能团(例如羧基基团)。均包含酸性官能团的引发剂

和链转移剂的使用往往增大大多数聚合物链含酸性官能团的可能性。

[0094] 代替链转移剂,单体组合物可包含氮氧自由基调控制剂,例如可购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)的 2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基(TEMPO)、可购自阿法埃莎公司(Alfa Aesar)的 1, 1, 3, 3-四乙基-2, 3-二氢-1H-异吲哚啉-2-氮氧自由基、二叔丁基氮氧自由基或 4-氧代-TEMPO。所述聚合反应被认为是“活性的”或“可控的”并可根据需要引发和终止。控制机理依赖于氮氧自由基调控制剂与活性(即增长中的)聚合物链上的自由基的可逆偶联形成烷氧基胺键。氮氧自由基调控制剂的加入使得聚合物链休眠而不能进一步增长。但在某些温度下,烷氧基胺键可被断开,使得聚合物链可变为活性的并继续生长。因此,活性和休眠的聚合物链间的平衡可通过选择用于聚合的温度范围来控制。所述温度范围通常在 100℃至 160℃范围内。所得聚合物材料往往具有较窄的分子量分布。

[0095] 氮氧自由基调控制剂常常用于单体如苯乙烯的聚合。当使用了氮氧自由基化合物时,聚合物材料的一端常常为源自引发剂的基团,另一端可为氮氧自由基化合物。通常选择这些中的至少一者来提供酸官能(例如羧基基团)。例如,如果引发剂为 4, 4'-偶氮双(4-氰基戊酸)并使用氮氧自由基调控制剂 TEMPO,则聚合物的一端常为基团 $\text{-NH-C(CN)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 。在此实例中,羧基基团由引发剂提供。

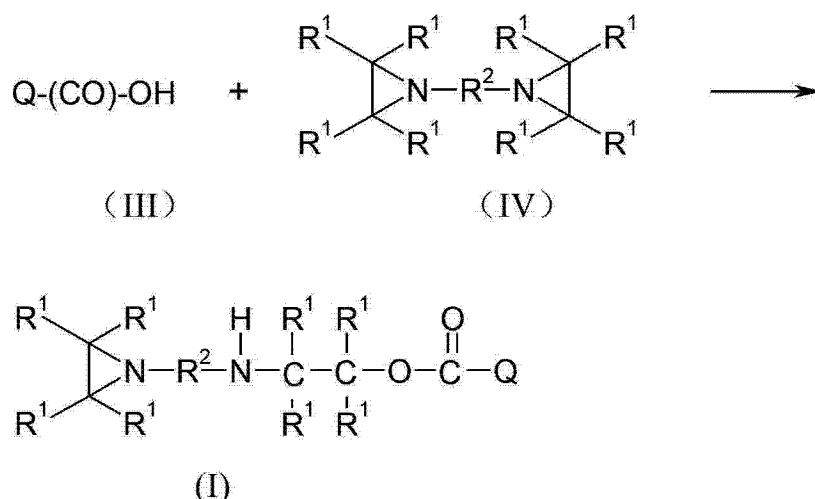
[0096] 在一些情况下,氮氧自由基调控制剂和引发物质可自一种化合物得到。例如,一些烷氧基胺化合物可在特定的温度下分解产生引发原子团和氮氧自由基原子团。这样的引发剂在 Messerschmidt 等人的论文(Macromolecules (大分子), 41(2008))中有述。来自分解的烷氧基胺的引发物质还可具有羧基基团,在生成的聚合物型基团的链的一端处留下羧基基团。链的另一端由分解的烷氧基胺化合物的氮氧自由基部分封端。Leenen 等人(e-Polymers(e-聚合物), 号: 71(2005))和 Dufils 等人(Polymer(聚合物), 48(2007))的论文中描述的一种这样的化合物为 2-甲基-2-(N-叔丁基-N-(1'-二乙基膦酰基-2, 2'-二甲基丙基)氮氧基)丙酸,其自宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司(Arkema, Philadelphia, PA)得到。

[0097] 如本文所用,术语“多分散性”或“多分散性指数”为分子量分布的量度,指聚合物的重均分子量(M_w)除以聚合物的数均分子量(M_n)。均具有相同的分子量的聚合物材料的多分散性为 1.0,而具有不止一个分子量的聚合物材料的多分散性大于 1.0。多分散性可例如用凝胶渗透色谱法确定。多分散性指数通常小于 10.0、小于 5.0、小于 2.0、小于 1.5、小于 1.4、小于 1.3、小于 1.2 或小于 1.1。当使用了氮氧自由基调控制剂时,多分散性指数常常在 1.0-1.4 范围内、1.0-1.3 范围内或 1.0-1.2 范围内。如果使用非活性聚合方法,例如当使用常规的链转移剂代替氮氧自由基调控制剂时,多分散性指数常常在 1.5-10.0 范围内、1.5-6.0 范围内、1.5-4 范围内、1.5-2.0 范围内、1.5-2.0 范围内或 1.6-2.0 范围内。

[0098] 式(I)的化合物可如反应方案 A 中所示形成。

[0099] 反应方案 A

[0100]



[0101] 在反应方案 A 中, 式(III)的化合物为羧基封端的聚合物。基团 Q 为聚合物型基团, 包括含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物。基团 Q 常常通过单体组合物的自由基聚合或阴离子聚合制备。式(IV)的化合物为双-氮丙啶化合物。式(III)中的聚合物型基团 Q 及式(IV)中的基团 R¹和 R²同上面对式(I)的定义。

[0102] 式(III)的化合物通常仅具有一个羧基基团。即聚合物型基团 Q 通常不含羧基基团或仅含小量的羧基基团。聚合物型基团 Q 中有多个羧基基团往往导致在与式(IV)的双-氮丙啶化合物反应时形成化学交联。但如果羧基基团的浓度足够低, 则这些基团与双-氮丙啶化合物反应的可能性可被最小化。也就是说, 可以使用其中羧基基团含量低的基团 Q。

[0103] 以式(IV)的双-氮丙啶化合物中的氮丙啶基基团相对于式(III)化合物中的酸基团论, 反应方案 A 通常使用摩尔过量的氮丙啶基基团。氮丙啶基基团的摩尔数常常为酸基团的摩尔数的至少 2 倍、至少 2.5 倍、至少 3 倍、至少 3.5 倍或至少 4 倍。该过量往往使得双-氮丙啶化合物中两个氮丙啶基基团与式(III)的羧基封端聚合物的反应均最小化。反应导致一个氮丙啶基开环而不是二者均开环。所需的式(I)产物具有氮丙啶基基团, 其未因与式(III)的羧基封端聚合物反应而被开环。

[0104] 反应方案 A 通常可在室温下在可与式(III)的聚合物和式(IV)的双-氮丙啶化合物混溶的溶剂的存在下进行。对于式(I)化合物的制备, 合适的溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、乙酸乙酯和甲基乙基酮。然后通过加入大量不与所述氮丙啶基封端聚合物混溶的溶剂使所得的式(I)的氮丙啶基封端聚合物沉淀。溶剂的体积常常为产物溶液的体积的至少 5 倍、至少 6 倍、至少 8 倍或至少 10 倍。对于产物(即式(I)化合物)的沉淀, 合适的溶剂包括但不限于甲醇。然后可过滤和干燥沉淀出的聚合物材料。百分收率常常高于 85%、高于 90%、高于 92% 或高于 95%。

[0105] 反应方案 A 提供了一种灵活的制备式(I)化合物的方法。使用自由基聚合反应形成中间体——含羧基的化合物 Q-(CO)OH 允许在用来形成聚合物型基团 Q 的单体的选择上有很大的灵活性。

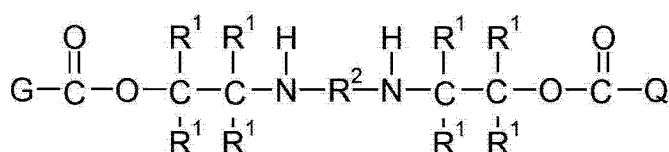
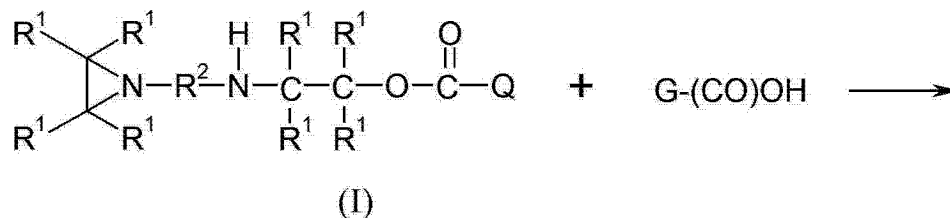
[0106] 形成后可使式(I)的化合物与具有酸性基团的第二化合物反应。这样的反应可使连接第一聚合物型基团与所述第二化合物的连接基团形成。更具体地讲, 所述连接基团产生自式(I)化合物的氮丙啶基基团与所述第二化合物的酸性基团的反应。在许多实施例中, 所述第二化合物为具有一个或多个羧基基团的聚合物材料。可使用该反应来例如向所

述第二化合物上接枝聚合物型基团 Q。

[0107] 反应方案 B 中示出了式(I)化合物的一个使用实例。在此反应方案中,使式(I)的化合物与含羧基的化合物 G-(CO)OH 反应。基团 G 可为任何合适的有机基团并常常为聚合物型基团。

[0108] 反应方案 B

[0109]

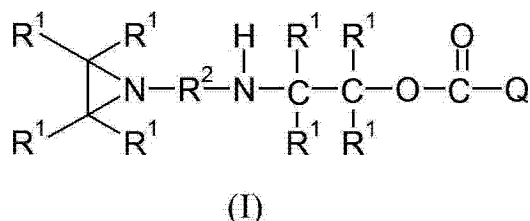


[0110] 虽然在该反应方案中为便于说明示出了仅具有一个羧基基团的式 G-(CO)OH 的含羧基的化合物,但该化合物可具有任何合适的羧基基团数。也就是说,最终产物可包含多个式 - (CO)OC(R¹)₂C(R¹)₂NH-R²-NH-C(R¹)₂C(R¹)₂-O(CO)- 的基团。

[0111] 提供了为化合物或制备化合物的方法的多个项。所述化合物既具有聚合物型基团 Q 又具有氮丙啶基基团。

[0112] 项 1 为式(I) 的化合物

[0113]



[0114] 在式(I) 中,每个 R¹独立地为氢或烷基。基团 R²为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合,并任选地还包含氧基、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、-NR³- 或它们的组合。基团 R³为氢或烷基。基团 Q 为聚合物型基团,其包括包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物。

[0115] 项 2 为项 1 的一种变体,其中基团 Q 的重均分子量等于至少 5000 克 / 摩尔。

[0116] 项 3 为项 1 或 2 的一种变体,其中所述化合物的玻璃化转变温度等于至少 20℃。

[0117] 项 4 为项 1-3 中的任一项的一种变体。在项 4 中,基团 Q 通过自由基聚合反应或阴离子聚合反应形成。

[0118] 项 5 为项 1-4 中的任一项的一种变体。在项 5 中,所述单体组合物包含乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体或它们的组合。

[0119] 项 6 为项 5 的一种变体,其中所述单体组合物包含苯乙烯、α-甲基苯乙烯或烷基取代的苯乙烯。

[0120] 项 7 为项 1-4 中的任一项的一种变体,其中所述单体组合物包含(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或它们的组合。

[0121] 项 8 为项 7 的一种变体,其中所述(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸双环酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、(甲基)丙烯酸芳氧基烷基酯或它们的组合。

[0122] 项 9 为项 1-8 中的任一项的一种变体,其中所述基团 Q 为均聚物。

[0123] 项 10 为项 1-8 中的任一项的一种变体,其中所述基团 Q 为无规共聚物。

[0124] 项 11 为项 10 的一种变体,其中所述无规共聚物自包含乙烯基芳基单体和乙烯基杂环单体的单体组合物形成。

[0125] 项 12 为项 11 的一种变体,其中所述乙烯基芳基单体为苯乙烯,所述乙烯基杂环单体为 4- 乙烯基吡啶。

[0126] 项 13 为项 1-8 中的任一项的一种变体,其中所述基团 Q 为嵌段共聚物。

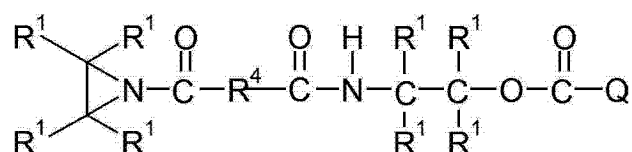
[0127] 项 14 为项 1-8 中的任一项的一种变体,其中所述基团 Q 为二嵌段共聚物。

[0128] 项 15 为项 14 的一种变体,其中所述二嵌段共聚物包含聚(乙烯基芳基单体)的第一嵌段和聚(乙烯基杂环单体)的第二嵌段。

[0129] 项 16 为项 15 的一种变体,其中所述聚(乙烯基芳基单体)为聚苯乙烯,所述聚(乙烯基杂环单体)为聚(4- 乙烯基吡啶)。

[0130] 项 17 为项 1-16 中的任一项的一种变体,其中所述式(I)的化合物为式(Ia)的化合物。

[0131]



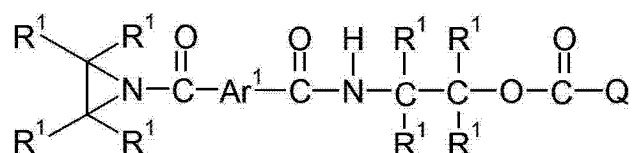
(Ia)

[0132] 在式(Ia)中, R^4 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。

[0133] 项 18 为项 17 的一种变体,其中 R^4 为亚烷基。

[0134] 项 19 为项 17 的一种变体,其中所述式(Ia)的化合物为式(Ib)的化合物。

[0135]



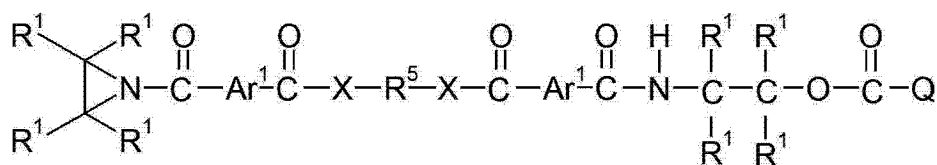
(Ib)

[0136] 基团 Ar^1 为亚芳基。

[0137] 项 20 为项 19 的一种变体,其中 Ar^1 为亚苯基。

[0138] 项 21 为项 17 的一种变体,其中所述式(Ia)的化合物为式(Id)的化合物。

[0139]



(Id)

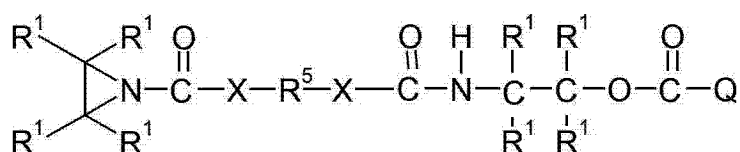
[0140] 在式(Id)中,每个基团 Ar^1 为亚芳基。每个基团 X 为氧基或 $-\text{NR}^3-$ 。基团 R^5 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0141] 项 22 为项 21 的一种变体,其中 Ar^1 为亚苯基,每个 X 为氧基。

[0142] 项 23 为项 21 或 22 的一种变体,其中 R^5 为亚烷基或杂亚烷基, X 为氧基。

[0143] 项 24 为项 17 的一种变体,其中所述式(Ia)的化合物为式(If)的化合物。

[0144]



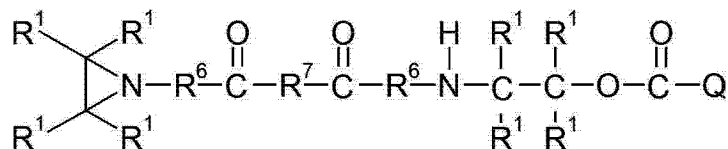
(If)

[0145] 在式(If)中, R^5 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0146] 项 25 为项 24 的一种变体,其中 R^5 为亚烷基, X 为 $-\text{NR}^3-$ 。

[0147] 项 26 为项 1-16 中的任一项的一种变体,其中所述式(I)的化合物为式(Ig)的化合物。

[0148]

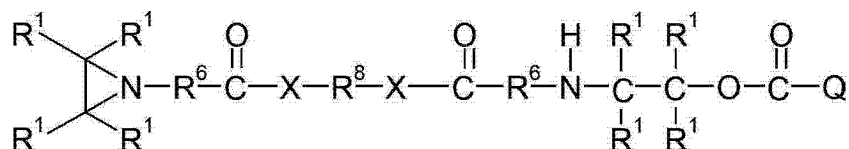


(Ig)

[0149] 在式(Ig)中,每个 R^6 独立地为亚烷基。基团 R^7 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0150] 项 27 为项 26 的一种变体,其中所述式(Ig)的化合物为式(Ih)的化合物。

[0151]

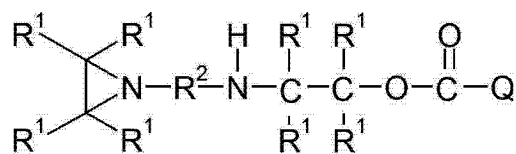


(Ih)

[0152] 在式(Ih)中,每个基团 X 独立地为氧基或 $-\text{NR}^3-$ 。基团 R^6 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0153] 项 28 为制备式(I)的化合物的方法。

[0154]



(I)

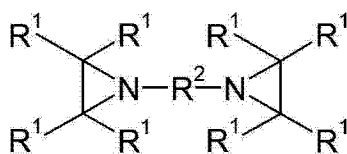
[0155] 所述方法包括提供式(III)的羧基封端聚合物。

[0156] $\text{Q} - (\text{CO}) - \text{OH}$

[0157] (III)

[0158] 在式(III)中, Q 为聚合物型基团, 其包括包含至少一种烯键式不饱和单体的单体组合物的聚合产物。所述方法还包括使所述羧基封端聚合物与式(IV)的双-氮丙啶化合物反应。

[0159]



(IV)

[0160] 在式(IV)中, 每个 R^1 独立地为氢或烷基。基团 R^2 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基。

[0161] 项 29 为项 28 的一种变体, 其中所述羧基封端聚合物的重均分子量等于至少 5000 克 / 摩尔。

[0162] 项 30 为项 28 或 29 的一种变体, 其中所述羧基封端聚合物的玻璃化转变温度等于至少 20°C 。

[0163] 项 31 为项 28-30 中的任一项的一种变体, 其中所述羧基封端聚合物通过自由基聚合反应或阴离子聚合反应形成。

[0164] 项 32 为项 31 的一种变体, 其中所述羧基封端聚合物的羧基基团形成自所述自由基聚合反应或所述阴离子聚合反应中使用的引发剂、链转移剂或氮氧自由基调控剂。

[0165] 实例

[0166] 所有百分数均以重量计, 另有指出除外。

[0167] 下面的实例中使用的材料购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 或密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO), 另有指出除外。

[0168] 抑制剂从单体的移除通过使单体缓慢通过填充了来自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 的抑制剂移除树脂(CAS#9003-70-7) 的柱实现。经用这种方式处理的单体被称为“经处理的单体”。

[0169] 测试方法: 分子量分布

[0170] 化合物的分子量分布用常规的凝胶渗透色谱法(GPC) 表征。GPC 测试设

备包括高压液相色谱泵(型号 1515HPLC 泵, 来自马萨诸塞州米尔福德的沃特世公司(Waters Corporation, Milford, MA))、自动取样器(型号 717, 来自沃特世公司(Waters Corporation))、UV 检测器(型号 2487, 来自沃特世公司(Waters Corporation))和折射率检测器(型号 2410, 来自沃特世公司(Waters Corporation))。色谱仪装配了两个 PLgel5 微米 MIXED-D 柱, 该柱可得自加利福尼亚州帕洛阿尔托的瓦里安公司(Varian Inc., Palo Alto, CA)。

[0171] 聚合物溶液的样品通过将聚合物或干燥的聚合物样品以 0.5% (重量 / 体积) 的浓度溶解在四氢呋喃中并通过 0.2 微米的聚四氟乙烯过滤器(可购自宾夕法尼亚州西切斯特的 VWR 国际公司(VWR International, West Chester, PA))过滤来制备。

[0172] 将所得样品注入 GPC 中并以 1 毫升 / 分钟的速率洗脱通过保持在 35℃ 的柱。系统用聚苯乙烯标准物校准, 使用线性最小二乘法拟合分析来建立校准曲线。对照该标准校准曲线计算每种样品的重均分子量(M_w)和分散性(重均分子量除以数均分子量)。

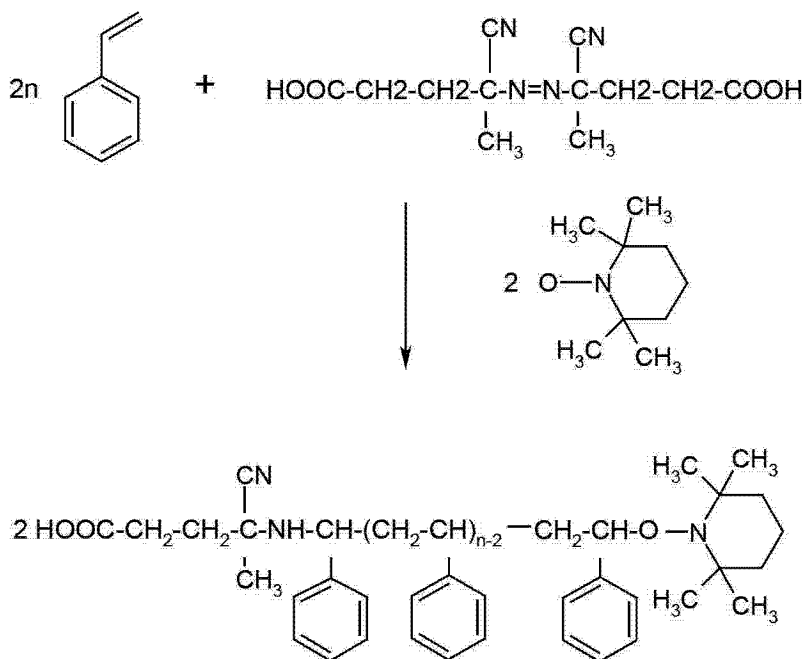
[0173] 实例 1

[0174] 如下制备酸封端的(即羧基封端的)聚苯乙烯聚合物 P1: 向含 2.34 克 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ABCVA)引发剂、0.85 克 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基(TEMPO)和磁力搅拌子的 500mL 烧瓶中加入 100 克经处理的苯乙烯单体。用橡胶隔片密封烧瓶, 充分混合, 并用氮气鼓泡 20 分钟。然后将烧瓶转移到 135℃ 的油浴中并在此温度下保持 10 小时。在反应过程中, 起初红色的单体配方变为浅淡黄色。然后让产物冷却并缓慢加到过量 6-10 倍体积的冷甲醇中。收集沉淀出的聚合物并于真空和室温下干燥过夜。基于 GPC 分析, 重均分子量(M_w)为 15,000 克 / 摩尔, 分散性指数(PDI)为 1.08。

[0175] 该聚合反应在反应方案 C 中示出。

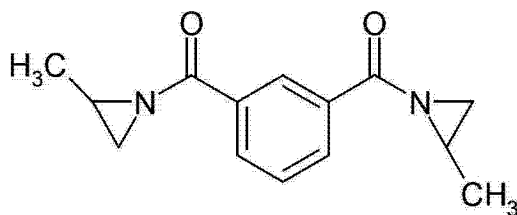
[0176] 反应方案 C

[0177]



[0178] 通过使聚合物 P1 与过量的双官能氮丙啶反应制备氮丙啶封端的聚苯乙烯聚合物。具体而言, 将 50 克 P1 溶解在 120 克 5 重量 % 的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)

[0179]



[0180] / 甲苯溶液中,将混合物充分混合 24 小时。将所得溶液缓慢加到过量 6 倍体积的冷甲醇中。收集沉淀出的聚合物,于真空和室温下干燥并再溶解在甲苯中。让聚合物第二次沉淀到冷甲醇中,收集并于真空和室温下干燥过夜,得到最终产物。基于 GPC 分析,重均分子量(M_w)为 15,300 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.10。

[0181] 实例 2

[0182] 用与用来制备 P1 相同的方法制备 M_w 为 24,100 克 / 摩尔的另一酸封端聚合物 P2,不同的是使用 2.34 克 ABCVA 和 0.55 克 TEMPO。根据 GPC,所得产物的重均分子量为 24,150 克 / 摩尔,多分散性指数(PDI)为 1.15。

[0183] 自 P2 用 50 克 P2 和 60 克 5 重量 % 的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液按实例 1 的程序制备氮丙啶封端的聚(苯乙烯)聚合物。基于 GPC 分析,所得产物的重均分子量为 24,500 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.17。

[0184] 实例 3

[0185] 制备酸封端的聚(甲基丙烯酸苄酯)聚合物 P3:向含磁力搅拌子的细颈玻璃瓶中加入 100 克甲基丙烯酸苄酯、1.17 克 3-巯基丙酸(MPA)、0.44 克 ABCVA(特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont Company, Wilmington, DE))和 125 克甲苯。将该配方充分混合并用氮气鼓泡 20 分钟。然后将瓶密封,置于旋转并加热的 70℃ 水浴(可以商品名 Launder-O-meter 购自佐治亚州阿森斯的阿特拉斯公司(Atlas, Inc., Athens, GA))中,持续 20 小时。冷却后将聚合物溶液缓慢加到大量过量的冷甲醇中。收集沉淀物并于真空下干燥过夜,得到最终产物。基于 GPC 分析,重均分子量(M_w)为 16,250 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.79。

[0186] 自 P3 按与实例 1 中相同的程序步骤制备氮丙啶封端的聚(甲基丙烯酸苄酯)聚合物,不同的是将 75 克 P3 溶解在 100 克 5 重量 % 的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于最终产物的 GPC 分析,重均分子量(M_w)为 16,700 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.80。

[0187] 实例 4

[0188] 用与用来制备聚合物 P3 相同的方法制备另一酸封端的聚(甲基丙烯酸苄酯)聚合物 P4,不同的是使用 100 克甲基丙烯酸苄酯、0.44 克 ABCVA 和 0.6 克 MPA。基于 GPC 分析,所得羧基封端聚合物的重均分子量 M_w 为 28,000 克 / 摩尔,多分散性指数(PDI)为 1.85。

[0189] 按与实例 1 中相同的程序步骤制备 P4 的氮丙啶封端的聚(甲基丙烯酸苄酯)聚合物,不同的是将 75 克 P4 溶解在 50 克 5 重量 % 的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于 GPC 分析,最终产物的重均分子量(M_w)为 28,400 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.90。

[0190] 实例 5

[0191] 制备酸封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物 P5:在含磁力搅拌子的细颈玻璃瓶中加入 0.83 克 MPA、0.55 克 ABCVA 和 45 克甲苯中加入 56 克甲基丙烯酸甲酯。将该配方充分混

合,然后用氮气鼓泡 20 分钟。然后将瓶密封,置于旋转并加热的 70℃水浴中,持续 20 小时。冷却后将聚合物溶液缓慢加到大量过量的冷甲醇中。收集沉淀物并于真空下干燥过夜。基于 GPC 分析,所得产物的重均分子量为 14,850 克 / 摩尔。

[0192] 按与实例 1 中相同的程序步骤制备 P5 的氮丙啶封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物,不同的是将 50 克 P5 溶解在 66 克 5 重量%的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于 GPC 分析,最终产物的重均分子量(Mw)为 15,100 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.26。

[0193] 实例 6

[0194] 用与用来制备聚合物 P5 相同的方法制备另一酸封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物 P6,不同的是使用 56 克甲基丙烯酸甲酯、0.55 克 ABCVA、0.5 克 MPA 和 45 克甲苯。基于 GPC 分析,所得产物的重均分子量为 23,650 克 / 摩尔。

[0195] 按与实例 1 中相同的程序步骤制备 P6 的氮丙啶封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物,不同的是将 55 克 P6 溶解在 50 克 5 重量%的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于 GPC 分析,最终产物的重均分子量为 24,300 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.36。

[0196] 实例 7

[0197] 制备酸封端的丙烯酸异冰片酯-甲基丙烯酸苄酯共聚物 P7:向含磁力搅拌子的细颈玻璃瓶中加入 25 克丙烯酸异冰片酯、25 克甲基丙烯酸苄酯、0.4 克 MPA、0.15 克 VAZ067(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈),来自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont Company, Wilmington, DE))和 50 克甲苯。将该配方充分混合并用氮气鼓泡 20 分钟。然后将瓶密封,置于旋转并加热的 70℃水浴中,持续 20 小时。冷却后将聚合物溶液缓慢加到大量过量的冷甲醇中。收集沉淀物并于真空下干燥过夜。基于 GPC 分析,所得共聚物的重均分子量为 14,900 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.51。

[0198] 按与实例 1 中相同的程序步骤制备共聚物 P7 的氮丙啶封端的丙烯酸异冰片酯-甲基丙烯酸苄酯共聚物,不同的是将 66 克共聚物 P7 溶解在 40 克 5 重量%的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于最终产物的 GPC 分析,重均分子量为 15,250 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.56。

[0199] 实例 8

[0200] 如下制备酸封端的苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物 P8:向含磁力搅拌子的 250ml 烧瓶中加入 45 克经处理的苯乙烯单体和 5 克经处理的乙烯基吡啶单体、0.7 克 ABCVA 和 0.383 克 TEMPO。用橡胶隔片密封烧瓶,充分混合,并用氮气鼓泡 20 分钟。然后将烧瓶转移到 135℃的油浴中并在此温度下保持 10 小时。在反应过程中,起初红色的单体配方变为浅淡黄色。然后让产物冷却并缓慢加到大量过量的冷甲醇中。收集沉淀出的共聚物并在真空烘箱中干燥过夜。基于 GPC 分析,所得产物的重均分子量为 18,880 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.56。

[0201] 按与实例 1 中相同的程序步骤制备无规共聚物 P8 的氮丙啶封端的苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物,不同的是将 50 克 P8 溶解在 40 克 5 重量%的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于 GPC 分析,所得产物的重均分子量为 18,250 克 / 摩尔,多分散性指数为 1.28。

[0202] 实例 9

[0203] 如下制备酸封端的苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物 P9, 其中每个共聚单体隔离进共聚物的离散部分中(即具有两个嵌段的嵌段共聚物): 向含 0.7 克 ABCVA、0.383 克 TEMPO 和磁力搅拌子的 250ml 烧瓶中加入 45 克经处理的苯乙烯单体。用橡胶隔片密封烧瓶, 充分混合, 并用氮气鼓泡 20 分钟。然后将烧瓶转移到 135℃ 的油浴中并在此温度下保持 8 小时。在反应过程中, 起初红色的单体配方变为浅淡黄色。

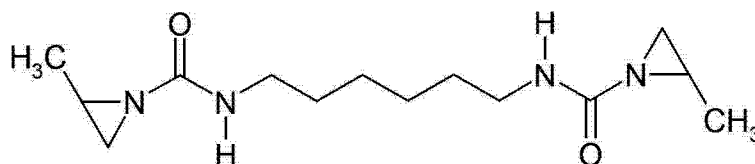
[0204] 8 小时后, 用注射器将 5 克于氮气氛下保持了 5 分钟的乙烯基吡啶转移到聚苯乙烯反应烧瓶中并将 135℃ 的反应温度再保持 5 小时。然后让反应产物冷却并缓慢加到体积大量过量的冷甲醇中。过滤、收集沉淀出的聚合物并在真空烘箱中干燥过夜。基于 GPC 分析, 所得产物的重均分子量为 15,400 克/摩尔, 多分散性指数为 1.31。

[0205] 按与实例 1 中相同的程序步骤制备嵌段共聚物 P9 的氮丙啶封端的苯乙烯-乙烯基吡啶共聚物, 不同的是将 40 克自 P9 的酸官能聚合物溶解在 35 克 5 重量 % 的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)/甲苯溶液中。基于 GPC 分析, 所得产物的重均分子量为 16,110 克/摩尔, 多分散性指数为 1.25。

[0206] 实例 10

[0207] 冷却在冰浴中的同时, 向 1,6-二异氰酸亚己基酯(20.00 克, 0.12 摩尔, 奥德里奇公司(Aldrich))在甲苯(40mL)中的溶液中逐滴加入 2-甲基氮丙啶(15.05 克, 0.26 摩尔), 一小时加完。室温下搅拌总共 24 小时后, 于真空下移除一部分溶剂, 得到呈无色油状的 N,N'-(己烷-1,6-二基)双-(2-甲基氮丙啶-1-羧酰胺)

[0208]



[0209] (45.76 克, 在甲苯中, 浓度为 70 重量 %)。

[0210] 制备酸封端的聚苯乙烯聚合物 P10: 向含 8 克 ABCVA、2.5 克 TEMPO 和 80 克二甲苯的 1000mL 烧瓶中加入 300 克经处理的苯乙烯单体。将烧瓶置于温度受控的油浴中, 给烧瓶装配冷凝器和机械搅拌桨, 充分混合, 并用氮气鼓泡 20 分钟。然后将油浴温度升至并保持在 140℃, 持续 12 小时。在反应过程中, 起初红色的单体配方变为浅淡黄色。使烧瓶冷却, 然后向烧瓶中加入 200 克甲苯以溶解该粘稠的聚合物溶液。然后用甲醇沉淀酸官能聚苯乙烯聚合物 P10, 干燥, 并以 50 重量 % 固体再溶解于四氢呋喃中。H-NMR 分析表明苯乙烯转化率为约 78%。基于 GPC 分析, 所得产物的重均分子量为 17,350 克/摩尔, 多分散性指数为 1.29。

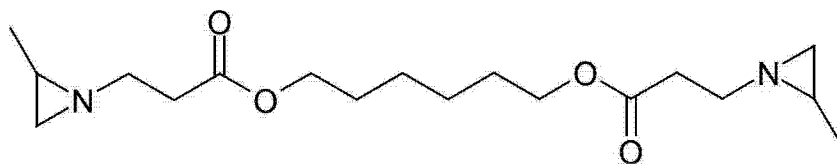
[0211] 然后在广口瓶中将此 50 重量 % 的酸官能聚合物溶液(P10, 55 克)与 5 克 70 重量 % 的 N,N'-(己烷-1,6-二基)双-(2-甲基氮丙啶-1-羧酰胺)溶液混合 12 小时, 然后沉淀到冷甲醇中。过滤所得固体并在真空和室温下干燥过夜, 得到所述的官能化聚合物, 收率为 97%。

[0212] 实例 11

[0213] 将 HDODA(二丙烯酸己二醇酯, 20.00 克, 0.09 摩尔)(得自新泽西州伍德兰德公园的赛特克公司(Cytex, Inc., Woodland Park, NJ))和 2-甲基氮丙啶(15.07 克, 0.26 摩尔)于室温下搅拌过夜。将该混合物置于真空和搅拌下, 持续 1.5 小时, 得到呈无色油状的产物

(3-氮丙啶-1-基-丙酸 2-(3-氮丙啶-1-基-丙酰氧基)-己酯)

[0214]



[0215] (29.82 克)。

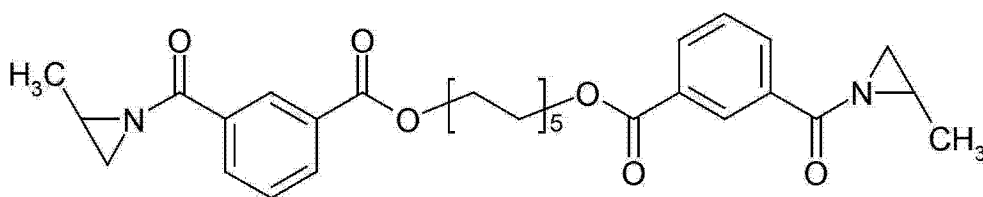
[0216] 然后在广口瓶中将酸官能聚苯乙烯聚合物溶液(P10, 75 克 50% 的聚合物溶液)与 9 克(3-氮丙啶-1-基-丙酸 2-(3-氮丙啶-1-基-丙酰氧基)-己酯)化合物混合 12 小时,然后沉淀到冷甲醇中。过滤所得固体并在真空下干燥过夜,得到所述的官能化聚合物,收率为 95%。

[0217] 实例 12

[0218] 向装配有磁力搅拌器、温度计和鼓泡器的 3L 三颈圆底烧瓶中加入间苯二甲酰氯(1950 克, 9.60 摩尔)。将烧瓶加热至 55℃。然后向烧瓶中逐份加入 1, 10-癸二醇(112 克, 0.64 摩尔)。在将反应混合物于 55℃下搅拌 1 小时后,真空蒸馏(200mTorr, 100℃)除去过量的间苯二甲酰氯并回收。在蒸馏的同时用干燥氮气流对该混合物鼓泡,以便可以完全除去间苯二甲酰氯残余物。产物为 1, 10-癸二醇双(3-氯羰基苯甲酸)酯,其为白色固体(311 克)。

[0219] 向装配有磁力搅拌器、温度计和滴液漏斗的 3L 三颈圆底烧瓶中加入 NaOH 水溶液(563 克 10.0 重量 % 的溶液)、甲苯(500mL)和 2-甲基氮丙啶(89.3 克 90% 纯度的 2-甲基氮丙啶, 1.41 摩尔)。搅拌该混合物并在 -10℃至 -5℃范围内冷却。向此搅拌下的混合物中加入 1, 10-癸二醇双(3-氯羰基苯甲酸)酯(311 克)在甲苯(500mL)中的溶液, 30 分钟加完。当添加完成时,将该混合物在室温下搅拌过夜。然后用水洗涤有机相,用硫酸镁(MgSO₄)干燥,过滤,并在真空和室温下浓缩。产物为 331.5 克 1, 10-癸二醇双(3-(2-甲基氮丙啶-1-羰基)苯甲酸)酯,

[0220]



[0221] 呈浅黄色油状。然后制备该物质在甲苯中的 15 重量 % 溶液。

[0222] 然后在广口瓶中将酸官能聚合物溶液(P10, 25 克)与 23 克 15 重量 % 的 1, 10-癸二醇双(3-(2-甲基氮丙啶-1-羰基)苯甲酸)酯溶液混合 12 小时,然后沉淀到冷甲醇中。过滤所得固体并在真空下干燥过夜,得到所述的官能化聚合物,收率为 98%。

[0223] 实例 13

[0224] 向装配有磁力搅拌器、温度计和转接器的 1L 三颈圆底烧瓶中加入间苯二甲酰氯(812 克, 4.0 摩尔)。将烧瓶加热至 100℃。分 25 份向此烧瓶中加入聚(乙二醇)1000(158 克, 0.16 摩尔, 重均分子量为约 1000 克 / 摩尔)。在将反应混合物于 100℃下搅拌 1 小时后,真空蒸馏(200mTorr, 100℃)除去过量的间苯二甲酰氯并回收。在蒸馏的同时将干燥氮气流鼓泡通过该混合物,所以可完全除去间苯二甲酰氯残余物。得到浅黄色液体(210 克)——

聚(乙二醇)1000 双(3-氯羰基苯甲酸)作为产物。

[0225] 向装配有磁力搅拌器、温度计和滴液漏斗的 1L 三颈圆底烧瓶中加入三乙胺(35.1 克, 0.35 摩尔)、2-甲基氮丙啶(22.0 克 90% 纯度的 2-甲基氮丙啶, 0.35 摩尔)和 CH_2Cl_2 (250mL)。搅拌该混合物并冷却至 -10°C 。加入聚(乙二醇)1000 双(3-氯羰基苯甲酸)酯(210 克)在 CH_2Cl_2 (250mL) 中的溶液, 60 分钟加完。让该混合物在室温下搅拌 110 小时, 其后过滤除去白色沉淀物。于室温下高真空浓缩滤液, 得到 203 克聚(乙二醇)1000 双(3-(2-甲基氮丙啶-1-羰基)苯甲酸)酯, 呈浅黄色液体。然后制备该物质在甲苯中的 40 重量% 溶液。

[0226] 然后在广口瓶中将酸官能聚合物溶液(P10, 20 克)与 24 克该聚(乙二醇)1000 双(3-(2-甲基氮丙啶-1-羰基)苯甲酸)溶液混合 12 小时, 然后沉淀到冷甲醇中。过滤所得固体并在真空下干燥过夜, 得到所述的官能化聚合物, 收率为 92%。