(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103764688 A
(43)申请公布日 2014.04.30

(21)申请号 201280042447.4
(22)申请日 2012.08.30
(30)优先权数据
11179291.7 2011.08.30 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.02.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/066838 2012.08.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/030261 DE 2013.03.07
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72)发明人 P·海斯 S·弗雷施曼 F·贝克尔 K·米尔巴赫 K-D·洪根博格 M·布里姆 M·克莱纳
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘金辉 林柏楠
(51)Int.Cl.
C08F 4/10(2006.01)
C08F 4/40(2006.01)
C08F 293/00(2006.01)
C08F 297/00(2006.01)

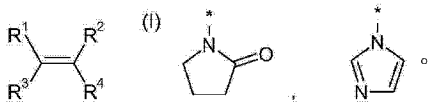
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

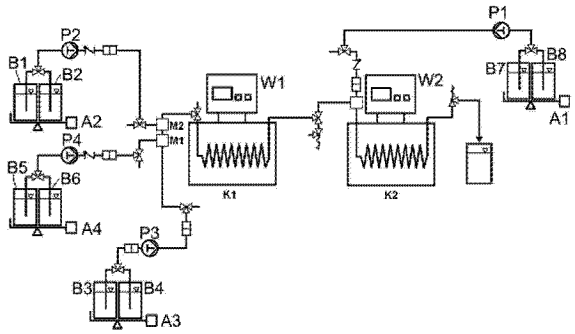
(54)发明名称

借助受控自由基聚合生产聚合物

(57)摘要

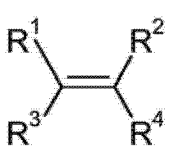
借助受控自由基聚合生产聚合物的方法，其中一种或多种通式(I)的可自由基聚合单体的聚合在如下组分存在下进行：a.一种或多种以Cu(0)、Cu(I)、Cu(II)或其混合物的形式包含Cu的催化剂，b.一种或多种选自有机卤化物或拟卤化物的引发剂，c.一种或多种配体，d.任选地，一种或多种溶剂，以及e.任选地，一种或多种无机卤化物盐，所述方法包括下列步骤：i)加入催化剂a.，ii)任选地，加入通式(I)的单体，iii)任选地，加入溶剂d.，iv)加入配体c.，v)加入引发剂b.，vi)加入通式(I)的单体，以及vii)任选地，加入无机卤化物盐e.，条件是至少一部分通式(I)的单体的加料在紧临步骤i)、iv)和v)中最后一个之前或之后进行，在通式(I)中R^1、R^2、R^3为H、C_1-C_4烷基，R^4为C(=O)OR^5、C(=O)NHR^{15}、C(=O)NR^5R^6、OC(=O)CH_3、C(=O)OH、CN、芳基、杂芳基、C(=O)OR^5OH、C(=O)OR^5Si$(OR^5)_3$、卤素、NHC(O)H、P(=O)$(OR^7)_2$，R^5为C_1-C_{20}烷基，R^{15}为C_1-C_{20}烷基，R^6为C_1-C_{20}烷基，以及R^7为H、C_1-C_{20}烷基。





CN 103764688 A

1. 一种通过受控自由基聚合制备聚合物的方法，其中一种或多种通式 (I) 的可自由基聚合单体的聚合：

　(I)

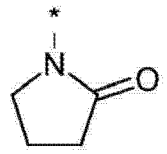
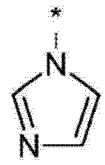
其中

R^1 为 H、C_1-C_4 烷基，

R^2 为 H、C_1-C_4 烷基，

R^3 为 H、C_1-C_4 烷基，

R^4 为 C(=O)OR^5、C(=O)NHR^{15}、C(=O)NR^5R^6、OC(=O)CH_3、C(=O)OH、CN、芳基、杂芳基、C(=O)OR^5OH、C(=O)OR^5Si$(OR^5)_3$、卤素、NHC(O)H、

P(=O)$(OR^7)_2$、，，

R^5 为 C_1-C_{20} 烷基，

R^{15} 为 C_1-C_{20} 烷基，

R^6 为 C_1-C_{20} 烷基，

R^7 为 H、C_1-C_{20} 烷基，

其中取代基 R^5、R^6、R^7 和 R^{15} 各自可以被一个或多个杂原子在任意位置间隔，其中这些杂原子的数目不超过 10，和 / 或各自可以在任意位置被 NR^8R^9、C(=O)NR^8R^9、C(=O)R^{10}、C(=O)OR^{10}、SO_3R^{10}、CN、NO_2、C_1-C_{20} 烷基、C_1-C_{20} 烷氧基、芳基、芳氧基、杂环、杂原子或卤素取代，但不超过 5 次，其中这些同样可以被上述基团取代不超过 2 次，

R^8、R^9、R^{10} 相同或不同且各自相互独立地为 H、C_1-C_{20} 烷基、C_2-C_{20} 链烯基、C_2-C_{20} 炔基、C_3-C_{15} 环烷基、芳基，

在如下组分的存在下进行：

a. 一种或多种以 Cu(0)、Cu(I)、Cu(II) 或其混合物的形式包含 Cu 的催化剂，

b. 一种或多种选自有机卤化物和拟卤化物的引发剂，

c. 一种或多种配体，

d. 任选地，一种或多种溶剂，

e. 任选地，一种或多种无机卤化物盐，

并且包括如下步骤：

i) 加入催化剂 a.，

ii) 任选地，加入通式 (I) 的单体，

iii) 任选地，加入溶剂 d.，

iv) 加入配体 c.，

v) 加入引发剂 b.，

vi) 加入通式 (I) 的单体，

vii) 任选地，加入无机卤化物盐 e.，

条件是至少一部分通式 (I) 的单体的加料在紧临步骤 i)、iv) 和 v) 中最后一个之前或之后进行。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中单体 vi) 的加料连续或不连续进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中一次或以多个分量加入单体 vi)。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其中首先加入催化剂 a.，然后任选加入通式 (I) 的单体和 / 或溶剂 d.，然后加入配体 c.、引发剂 b. 和任选地，无机卤化物盐 e.。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中同时加入配体 c. 和引发剂 b.。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法，其中加入溶剂 d.。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其中所述聚合物通过借助过滤、沉淀、离子交换剂或电化学方法降低铜或铜离子残留含量的提纯作为聚合之后的另一步骤进行。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法，其中将过渡金属 - 配体配合物用作催化剂。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法，其中将（甲基）丙烯酸烷基酯、取代（甲基）丙烯酸酯、N- 取代（甲基）丙烯酰胺或 N,N- 二取代（甲基）丙烯酰胺用作单体。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法，其中将有机多齿胺用作配体。

11. 一种可以通过根据权利要求 1-10 中任一项的方法得到的聚合物。

12. 根据权利要求 11 的聚合物，其为均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、梯度共聚物、接枝共聚物、星形共聚物或遥爪聚合物。

13. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物作为密封剂、粘合剂、改性剂或反应性组分用遥爪聚合物的用途。

14. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物作为 TPE 应用中的三嵌段共聚物、苯乙烯 - 丙烯腈共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯用冲击改性剂或 PVC 用增塑剂 / 冲击改性剂的用途。

15. 根据权利要求 11 或 12 的聚合物作为分散剂的用途。

借助受控自由基聚合生产聚合物

[0001] 本发明涉及一种通过受控自由基聚合制备聚合物的方法。此外，本发明涉及该方法制备的聚合物以及这些聚合物的应用。

[0002] 本发明的其他实施方案可以在权利要求书、说明书和实施例中找到。不言而喻的是本发明主题的上述特征和下面仍待解释的那些不仅可以用于在每种情况下具体示出的组合中，而且可以用于不超出本发明范围的其他组合中。尤其还优选或特别优选其中本发明主题的所有特征具有优选或特别优选含义的那些本发明实施方案。

[0003] WO96/130421A1 描述了 ATRP（原子转移自由基聚合）方法作为“活性”或“受控”自由基聚合的特殊情形。ATRP 方法基于过渡金属（例如 Cu(I)/Cu(II)）之间的氧化还原反应且用于单体如苯乙烯或（甲基）丙烯酸酯的活性自由基聚合。将有机卤素化合物用作引发剂且将过渡金属配合物用作该聚合反应的催化剂。根据 WO96/130421A1，以此方式形成具有受控且窄的摩尔质量分布的聚合物。

[0004] WO97/18247A1 同样描述了一定比例的将自由基减活的被还原或氧化过渡金属参与的 ATRP 方法。该方法的其他变化包括在均相体系中或在加溶的引发剂 / 催化剂体系存在下聚合。

[0005] WO98/40415A1 和 WO00/56795A1 描述了其中例如为过渡金属配合物选择特殊配体、抗衡离子或金属的 ATRP 方法的其他实施方案。

[0006] WO02/38618A2 涉及一种借助连续方法制备聚合物组合物的方法，其中借助具有可转移原子团的引发剂和包含过渡金属的催化剂在可以与催化剂形成配位化合物的配体存在下聚合烯属不饱和单体。

[0007] WO2008/019100A2 描述了使用 Cu(0)、Cu_2Te、CuSe、Cu_2S 和 / 或 Cu_2O 催化剂的 SET-LRP（单电子转移—活性自由基聚合）方法。此外，聚合反应使用引发剂以及包含溶剂和任选的含氮配体的组分进行。此时该组分与该单体的相互作用导致卤化铜 (I) 歧化而形成卤化铜 (II) 和金属 Cu(0)。

[0008] 在 Chemical Reviews，109，5069-5119(2009) 中，Rosen 等给出了 SET-LRP 方法的综述。

[0009] EP0850957A1 描述了（甲基）丙烯酸系单体和 / 或其他单体的受控自由基聚合方法，其中在可以至多为 0° C 的温度下在引发剂体系存在下聚合至少一种单体。该引发剂体系包含产生自由基的化合物和包含与配体的金属配合物的催化剂。

[0010] WO2009/155303A2 描述了单体的受控自由基聚合方法，尤其使用活性自由基聚合方法。这里使用包含至少一种单体、溶剂、能够与金属配位的化合物和引发剂的混合物。使该混合物在位于反应容器之外的容器中的固态催化剂表面上通过。

[0011] SET-LRP 方法使得可以以受控方式并且与常规 ATRP 方法（参见 Rosen 等）相比以提高的反应速率进行自由基聚合反应。本发明子主题之一是要使得可以工业规模地使用该效果并进一步优化反应速率。

[0012] 在该 SET-LRP 方法中存在的特别挑战是在短时间内放出的大量反应热，这仅可借助温度控制不完全地加以影响。本发明的子主题因此是要提供一种使得可以控制该反应中

的快速放热的方法。尤其使用较大待反应量以工业规模进行的 SET-LRP 方法就快速放热而言存在挑战。本发明的子主题因此是要提供一种允许反应以工业规模进行，同时遵守安全要求的方法。

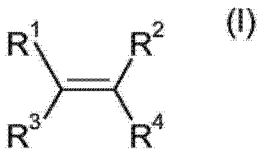
[0013] 因此，本发明的另一目的是要提供制备聚合物的 SET-LRP 方法，这些方法甚至在升高的聚合温度下也允许控制聚合物的摩尔质量分布。本发明的另一目的是要提供制备聚合物的 SET-LRP 方法，这些方法允许在非常短的时间内得到聚合物。

[0014] 通常而言，SET-LRP 方法常常以实验室规模进行，并且因此需要提供允许反应条件和原料与工业规模生产匹配的方法。具体而言，在催化剂、反应器类型和进行反应的方式上的改善是本发明的目的。

[0015] 在嵌段共聚物，特别是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的嵌段共聚物的制备中，现有技术中所述使用 Cu 盐的方法使反应速率减缓且提高了铜在所得聚合物中的引入。本发明的另一子主题因此是要提供在嵌段共聚物形成中没有这些缺点的方法。

[0016] 正如可以从本发明的公开内容可见，这些和其他目的由本发明通过受控自由基聚合制备聚合物的方法的各种实施方案实现，其中一种或多种通式 (I) 的可自由基聚合单体的聚合：

[0017]



(I)

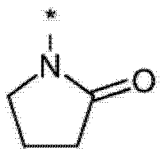
[0018] 其中

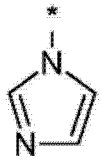
[0019] R^1 为 H、C_1-C_4 烷基，优选 H、C_1-C_2 烷基，特别优选 H，

[0020] R^2 为 H、C_1-C_4 烷基，优选 H、C_1-C_2 烷基，特别优选 H、CH_3，

[0021] R^3 为 H、C_1-C_4 烷基，优选 H、C_1-C_2 烷基，特别优选 H，

[0022] R^4 为 C(=O)OR^5，C(=O)NHR^{15}，C(=O)NR^5R^6，OC(=O)CH_3，C(=O)OH，CN，芳基，杂芳基，C(=O)OR^5OH，C(=O)OR^5Si$(OR^5)_3$，卤素，优选

[0023] Cl，NHC(O)H，P(=O)$(OR^7)_2$，

，

，

[0024] R^5 为 C_1-C_{20} 烷基，优选 C_1-C_{12} 烷基，尤其是乙基己基，

[0025] R^{15} 为 C_1-C_{20} 烷基，优选异丙基，

[0026] R^6 为 C_1-C_{20} 烷基，优选 C_1-C_{10} 烷基，特别优选 C_1-C_5 烷基，尤其是 C_1-C_2

[0027] 烷基，非常特别优选 C_1 烷基，

[0028] R^7 为 H、C_1-C_{20} 烷基，优选 C_1-C_{10} 烷基，特别优选 C_1-C_3 烷基，尤其是 C_2 烷基，

[0029] 其中取代基 R^5、R^6、R^7 和 R^{15} 各自可以被一个或多个杂原子在任意位置间隔，其中这些杂原子的数目不超过 10，优选不超过 8，非常特别优选不超过 5，尤其不超过 3，和 / 或各自可以在任意位置被 NR^8R^9、C(=O)NR^8R^9、C(=O)R^{10}、C(=O)OR^{10}、SO_3R^{10}、CN、NO_2、C_1-C_{20} 烷基、C_1-C_{20} 烷氧基、芳基、芳氧基、杂环、杂原子或卤素取代，但不超过 5 次，优选不超过 4 次，特别优选不超过 3 次，其中这些同样可以被上述基团取代不超过 2 次，优选不超过一次，

[0030] R^8、R^9、R^{10} 相同或不同且各自相互独立地为 H、C_1-C_{20} 烷基、C_2-C_{20} 链烯基、C_2-C_{20} 炔基、C_3-C_{15} 环烷基、芳基，

[0031] 在如下组分的存在下进行：

[0032] a. 一种或多种以 Cu(0)、Cu(I)、Cu(II) 或其混合物的形式包含 Cu 的催化剂，

[0033] b. 一种或多种选自有机卤化物和拟卤化物的引发剂，

[0034] c. 一种或多种配体，

[0035] d. 任选地，一种或多种溶剂，

[0036] e. 任选地，一种或多种无机卤化物盐，

[0037] 并且包括如下步骤：

[0038] i) 加入催化剂 a.，

[0039] ii) 任选地，加入通式 (I) 的单体，

[0040] iii) 任选地，加入溶剂 d.，

[0041] iv) 加入配体 c.，

[0042] v) 加入引发剂 b.，

[0043] vi) 加入通式 (I) 的单体，

[0044] vii) 任选地，加入无机卤化物盐 e.，

[0045] 条件是至少一部分通式 (I) 的单体的加料在紧临步骤 i)、iv) 和 v) 中最后一个之前或之后进行。优选至少一部分通式 (I) 的单体在进行步骤 i)、iv) 和 v) 中最后一个之前放入反应容器中。同样优选与步骤 i)、iv) 和 v) 中最后一个同时加入至少一部分通式 (I) 的单体。同样优选在步骤 i)、iv) 和 i) 中最后一个之后 60 分钟内，特别优选 30 分钟内，非常特别优选 10 分钟内，尤其是 5 分钟内加入至少一部分通式 (I) 的单体。

[0046] C_a-C_b 类型的表述对本发明而言表示具有特定碳原子数的化合物或取代基。碳原子数可以选自 a-b 的整个范围，包括 a 和 b；a 至少为 1 且 b 总是大于 a。化合物或取代基的其他说明由 C_a-C_b-V 类型的表述给出。V 在这里为一类化合物或一类取代基，例如烷基化合物或烷基取代基。

[0047] 卤素为氟、氯、溴或碘，优选氯、溴或碘，特别优选氯或溴。

[0048] 拟卤素为基团 -CN、-N_3、-OCN、-NCO、-CNO、-SCN、-NCS、-SeCN，优选 -CN、-OCN、-NCO、-SCN、-NCS。

[0049] 具体而言，对各种取代基所示的集合性术语具有下列含义：

[0050] C_1-C_{20} 烷基：具有至多 20 个碳原子的直链或支化烃基，例如 C_1-C_{10} 烷基或 C_{11}-C_{20} 烷基，优选 C_1-C_{10} 烷基，例如 C_1-C_3 烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基，或 C_4-C_6 烷基，正丁基、仲丁基、叔丁基、1,1- 二甲基乙基、戊基、2- 甲基丁基、1,1- 二甲基丙基、1,2- 二甲基丙基、2,2- 二甲基丙基、1- 乙基丙基、己基、2- 甲基戊基、3- 甲基戊基、1,1- 二甲基丁基、1,2- 二甲基丁基、1,3- 二甲基丁基、2,2- 二甲基丁基、2,3- 二甲基丁基、3,3- 二甲基丁基、2- 乙基丁基、1,1,2- 三甲基丙基、1,2,2- 三甲基丙基、1- 乙基 -1- 甲基丙基、1- 乙基 -2- 甲基丙基，或 C_7-C_{10} 烷基如庚基、辛基、2- 乙基己基、2,4,4- 三甲基戊基、1,1,3,3- 四甲基丁基、壬基或癸基以及还有其异构体。

[0051] C_1-C_{20} 烷氧基是指具有 1-20 个碳原子且经由氧原子 (-O-) 键合的直链或支化烷基 (如上所述)，例如 C_1-C_{10} 烷氧基或 C_{11}-C_{20} 烷氧基，优选 C_1-C_{10} 烷氧基，特别优选 C_1-C_3 烷氧

基如甲氧基、乙氧基、丙氧基。

[0052] C_2-C_{20} 链烯基：具有 2-20 个碳原子和在任意位置的双键的不饱和直链或支化烃基，例如 C_2-C_{10} 链烯基或 C_{11}-C_{20} 链烯基，优选 C_2-C_{10} 链烯基如 C_2-C_4 链烯基，例如乙烯基、1- 丙烯基、2- 丙烯基、1- 甲基乙烯基、1- 丁烯基、2- 丁烯基、3- 丁烯基、1- 甲基 -1- 丙烯基、2- 甲基 -1- 丙烯基、1- 甲基 -2- 丙烯基、2- 甲基 -2- 丙烯基，或 C_5-C_6 链烯基如 1- 戊烯基、2- 戊烯基、3- 戊烯基、4- 戊烯基、1- 甲基 -1- 丁烯基、2- 甲基 -1- 丁烯基、3- 甲基 -1- 丁烯基、1- 甲基 -2- 丁烯基、2- 甲基 -2- 丁烯基、3- 甲基 -2- 丁烯基、1- 甲基 -3- 丁烯基、2- 甲基 -3- 丁烯基、3- 甲基 -3- 丁烯基、1,1- 二甲基 -2- 丙烯基、1,2- 二甲基 -1- 丙烯基、1,2- 二甲基 -2- 丙烯基、1- 乙基 -1- 丙烯基、1- 乙基 -2- 丙烯基、1- 己烯基、2- 己烯基、3- 己烯基、4- 己烯基、5- 己烯基、1- 甲基 -1- 戊烯基、2- 甲基 -1- 戊烯基、3- 甲基 -1- 戊烯基、4- 甲基 -1- 戊烯基、1- 甲基 -2- 戊烯基、2- 甲基 -2- 戊烯基、3- 甲基 -2- 戊烯基、4- 甲基 -2- 戊烯基、1- 甲基 -3- 戊烯基、2- 甲基 -3- 戊烯基、3- 甲基 -3- 戊烯基、4- 甲基 -3- 戊烯基、1- 甲基 -4- 戊烯基、2- 甲基 -4- 戊烯基、3- 甲基 -4- 戊烯基、4- 甲基 -4- 戊烯基、1,1- 二甲基 -2- 丁烯基、1,1- 二甲基 -3- 丁烯基、1,2- 二甲基 -1- 丁烯基、1,2- 二甲基 -2- 丁烯基、1,2- 二甲基 -3- 丁烯基、1,3- 二甲基 -1- 丁烯基、1,3- 二甲基 -2- 丁烯基、1,3- 二甲基 -3- 丁烯基、2,2- 二甲基 -3- 丁烯基、2,3- 二甲基 -1- 丁烯基、2,3- 二甲基 -2- 丁烯基、2,3- 二甲基 -3- 丁烯基、3,3- 二甲基 -1- 丁烯基、3,3- 二甲基 -2- 丁烯基、1- 乙基 -1- 丁烯基、1- 乙基 -2- 丁烯基、1- 乙基 -3- 丁烯基、2- 乙基 -1- 丁烯基、2- 乙基 -2- 丁烯基、2- 乙基 -3- 丁烯基、1,1,2- 三甲基 -2- 丙烯基、1- 乙基 -1- 甲基 -2- 丙烯基、1- 乙基 -2- 甲基 -1- 丙烯基或 1- 乙基 -2- 甲基 -2- 丙烯基，以及还有 C_7-C_{10} 链烯基如庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基的异构体。

[0053] C_2-C_{20} 炔基：具有 2-20 个碳原子和在任意位置的叁键的直链或支化烃基，例如 C_2-C_{10} 炔基或 C_{11}-C_{20} 炔基，优选 C_2-C_{10} 炔基如 C_2-C_4 炔基，例如乙炔基、1- 丙炔基、2- 丙炔基、1- 丁炔基、2- 丁炔基、3- 丁炔基、1- 甲基 -2- 丙炔基，或 C_5-C_7 炔基，如 1- 戊炔基、2- 戊炔基、3- 戊炔基、4- 戊炔基、1- 甲基 -2- 丁炔基、1- 甲基 -3- 丁炔基、2- 甲基 -3- 丁炔基、3- 甲基 -1- 丁炔基、1,1- 二甲基 -2- 丙炔基、1- 乙基 -2- 丙炔基、1- 己炔基、2- 己炔基、3- 己炔基、4- 己炔基、5- 己炔基、1- 甲基 -2- 戊炔基、1- 甲基 -3- 戊炔基、1- 甲基 -4- 戊炔基、2- 甲基 -3- 戊炔基、2- 甲基 -4- 戊炔基、3- 甲基 -1- 戊炔基、3- 甲基 -4- 戊炔基、4- 甲基 -1- 戊炔基、4- 甲基 -2- 戊炔基、1,1- 二甲基 -2- 丁炔基、1,1- 二甲基 -3- 丁炔基、1,2- 二甲基 -3- 丁炔基、2,2- 二甲基 -3- 丁炔基、3,3- 二甲基 -1- 丁炔基、1- 乙基 -2- 丁炔基、1- 乙基 -3- 丁炔基、2- 乙基 -3- 丁炔基或 1- 乙基 -1- 甲基 -2- 丙炔基以及还有 C_7-C_{10} 炔基如庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基的异构体。

[0054] C_3-C_{15} 环烷基：具有 3-15 个环碳的单环饱和烃基，优选 C_3-C_8 环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基以及还有饱和或不饱和环状体系如降冰片基或降冰片烯基。

[0055] 芳基：包含 6-14 个环碳的单环至三环芳族环体系，例如苯基、萘基或蒽基，优选单环至双环芳族环体系，特别优选单环芳族环体系。

[0056] 芳氧基：经由氧原子 (-O-) 键合的单环至三环芳族环体系（如上所述），优选单环至双环芳族环体系，特别优选单环芳族环体系。

[0057] 杂芳基：通过由三价或二价杂原子替代一个或多个次甲基 (-C=) 和 / 或亚乙烯基 (-CH=CH-) 而形式上衍生于芳基的杂环取代基。优选的杂原子是氧、氮和 / 或硫。特别优选氮和 / 或氧。

[0058] 杂环：具有氧、氮和 / 或硫原子和任选具有多个环的 5-12 员，优选 5-9 员，特别优选 5-6 员环体系，例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、吲哚基、苯并唑基、间二氧杂环烯基、二烯基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、二甲基吡啶基、甲基喹啉基、二甲基吡咯基、甲氧基呋喃基、二甲氧基吡啶基、二氟吡啶基、甲基噻吩基、异丙基噻吩基或叔丁基噻吩基。杂环可以以任何方式化学键合，例如经由与该杂环的碳原子的键或与杂原子之一的键。此外，尤其是经由环氮键合且还可以包含 1 或 2 个其他氮原子或另一个氧或硫原子的 5 或 6 员饱和含氮环体系。

[0059] 杂原子是磷、氧、氮或硫，优选氧、氮或硫，其自由价键可以任选带有 H 或 C_1-C_{20} 烷基。

[0060] 作为通式 (I) 的单体在本发明方法中优选使用 (甲基) 丙烯酸烷基酯，取代 (甲基) 丙烯酸酯，N- 取代 (甲基) 丙烯酰胺或 N,N- 二取代 (甲基) 丙烯酰胺。

[0061] 取决于聚合物的所需性能，用于本发明方法中的组分 a.-e. 和通式 (I) 的单体的量可以在宽范围内变化。优选催化剂 a. 的比例为 0.0001-10 重量 %，引发剂 b. 的比例为 0.01-10.0 重量 %，配体 c. 的比例为 0.0001-1.0 重量 %，溶剂 d. 的比例为 0-70 重量 %，卤化物盐 e. 的比例为 0-5.0 重量 % 且通式 (I) 的单体的比例为 4-99.9898 重量 %，在每种情况下基于组分 a.-e. 以及通式 (I) 的单体的总量。通式 (I) 的单体和组分 a.-e. 的总量为 100 重量 %。特别优选催化剂 a. 的比例为 0.001-5 重量 %，引发剂 b. 的比例为 0.1-5 重量 %，配体 c. 的比例为 0.001-0.5 重量 %，溶剂 d. 的比例为 0-60 重量 %，卤化物盐 e. 的比例为 0-4 重量 %。具体而言，催化剂 a. 的比例为 0.002-4 重量 %，引发剂 b. 的比例为 0.2-4 重量 %，配体 c. 的比例为 0.002-0.4 重量 %，溶剂 d. 的比例为 0-50 重量 %，卤化物盐 e. 的比例为 0-3 重量 %。

[0062] 在本发明方法的实施方案中，Cu(0) 优选作为固体，尤其以丝、网、纱或粉末形式用于催化剂 a. 中。在进一步优选的实施方案中，催化剂 a. 包含 Cu(0) 沸石。具体而言，除了金属 Cu(0) 外还在本发明方法的催化剂中使用 Cu(II)。使用 Cu(0) 和 Cu(II) 的优点是聚合反应从一开始就以受控方式进行。

[0063] 在进一步优选的实施方案中，催化剂 a. 包含铜合金如黄铜或青铜。

[0064] 在本发明方法的进一步优选实施方案中，催化剂额外包含选自 Mn、Ni、Pt、Fe、Ru、V 的金属。

[0065] 在本发明方法中，优选使用有机氯化物和溴化物，特别优选 2,2- 二氯苯乙酮，取代磺酰氯，尤其是甲苯磺酰氯，2- 溴丙酸甲酯，2- 氯丙酸甲酯，2- 溴丙腈和 2,6- 二溴庚二酸二乙酯以及还有 2,5- 二溴己二酸乙酯作为引发剂 b.。

[0066] 作为本发明方法中的配体 c.，优选使用能够与该催化剂的一种或多种组分形成配合物的那些，特别优选配体 c. 选自有机氮化合物，特别优选有机多齿胺，尤其是六亚甲基三 (2- 氨基乙基) 胺、三 (2- 氨基乙基) 胺、2,2- 联吡啶和多胺。当然还可以使用配体 c. 的混合物。

[0067] 在本发明方法的优选实施方案中，使用一种或多种溶剂 d.，例如醇类或多元醇，优

选二甲亚砜、甲基乙基酮、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、丙醇、异丁醇、正丁醇、叔丁醇、乙二醇、甘油、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、丙酮、乳酸酯、水和这些溶剂的混合物，其中该溶剂的水含量优选为 0-10 重量 %，特别优选 0-7 重量 %，尤其是 0-5 重量 %，在每种情况下基于溶剂总量。还特别优选使用质子性和非质子性溶剂的混合物作为溶剂。

[0068] 在本发明方法的优选实施方案中，使用一种或多种卤化物盐 e.，优选 NaCl、NaBr、$CaCl_2$，还有 $CuCl_2$、$CuBr_2$。这里特别优选 NaCl 或 NaBr。使用 NaCl 或 NaBr 允许有利地制备丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的嵌段共聚物。

[0069] 在本发明方法中，单体 vi）的加料连续或不连续进行。在步骤 vi）中一次或以多个分量加入通式 (I) 的单体。

[0070] 在本发明方法的实施方案中，受控自由基聚合以半分批方法进行。半分批方法与分批自由基聚合方法的不同在于原料加料的更大可变性，例如借助单体在共聚中的进料方式，这使聚合物组成随反应进程的变化最小化。游离单体浓度通常低于分批方法中的浓度，尤其是在反应开始时，这导致该方法的危害潜力就在任何时间点释放的热的最大量而言降至最小。

[0071] 这意味着至少部分单体通过在反应开始之后合并组分 i.-v. 而缓慢引入。由于合适的单体和任选的引发剂的进料方式，该方法可以在大量待除去热（或高反应速率）下连续操作，同时避免负荷峰值。

[0072] 在本发明方法的另一实施方案中，受控自由基聚合以连续方法进行。为了在受控自由基聚合中实现窄分子量分布，必须以连续聚合方法在反应器中实现窄的停留时间分布。因此，具有活塞流特征的反应器是有用的。这些不仅可以是管式反应器，而且还可以是带式反应器、搅拌容器级联或特定的微反应器。微反应器甚至在强放热反应情况下也允许良好的温度控制，因为它们具有高传热面积。

[0073] 在本发明方法的优选实施方案中，首先使用有机溴作为引发剂将作为通式 (I) 的单体的丙烯酸酯聚合到转化率 >85%。在加入甲基丙烯酸酯作为进一步的通式 (I) 的单体之前，例如为了引入第二聚合物嵌段，优选加入无机氯化物，特别优选碱金属或碱土金属氯化物，尤其是 N_aCl。特别优选也可以由该方法制备在丙烯酸酯聚合物链末端具有甲基丙烯酸酯基团的遥爪聚合物。

[0074] 正如本领域熟练技术人员已知的那样，自由基聚合速率通常例如取决于温度、所用单体、溶剂或引发剂浓度。因此，反应速率可以在宽范围内变化。特别优选进行本发明方法以使受控自由基聚合在短时间内，优选在小于 10 小时内，特别优选在小于 6 小时内，尤其在小于 1 小时内进行到转化率大于 80%，优选大于 85%，特别优选大于 90%。

[0075] 在本发明方法中得到的聚合物在单体 80-100% 转化之后通常具有的平均摩尔质量 Mn（数均）为 1000-1000000g/mol，优选 2000-200000g/mol，尤其是 3000-150000g/mol。平均摩尔质量通常如本领域熟练技术人员已知的那样尤其取决于引发剂浓度。这里 Mn 可以取决于聚合物的所需用途在宽范围内调节。在密封剂的情况下，需要的值是 2000-4000g/mol。在树脂和热塑性塑料的情况下，需要的值是 100000-150000g/mol。

[0076] 本发明方法中所含聚合物在单体 80-100% 转化之后通常具有的平均摩尔质量 Mw（重均）为 1100-2000000g/mol，优选 2200-300000g/mol，尤其是 3300-200000g/mol。

[0077] 本发明方法中所含聚合物通常在单体 80-100% 转化之后具有的多分散性 PDI（重

均分子量与数均分子量之比）为 1.0-2.5，优选 1.05-1.5，尤其是 1.1-1.3。

[0078] 在本发明方法的优选实施方案中，首先加入催化剂 a.，然后任选加入通式 (I) 的单体和 / 或溶剂 d.，随后加入配体 c.，引发剂 b. 和任选的无机卤化物盐 e.。特别优选同时加入配体 c. 和引发剂 b.。

[0079] 在本发明方法的进一步优选实施方案中，优选仅在步骤 ii) 中加入很少通式 (I) 的单体。在这里使用基于组分 a.-e. 和通式 (I) 的单体的总量为 5-15 重量 %，优选 10-15 重量 % 的单体。

[0080] 本发明方法可以在本领域熟练技术人员已知的现有技术设备中进行。该聚合优选在搅拌容器、管式反应器、毛细管反应器、带式反应器或具有活塞流特征的另一反应器中进行。诸如配体和引发剂的组分的连续混合或优化混入优选在设备中进行且可以借助本领域熟练技术人员已知的混合设备确保。

[0081] 反应混合物通常对所用设备具有腐蚀性，因此优选使用选择的钢合金如 X1CrNiMoCuN20-18-6(1.4547)，特别优选 NiCr21Mo14W(2.4602) 作为设备材料。同样优选诸如玻璃、钛 (3.0735) 和化学搪瓷的材料。

[0082] 在优选实施方案中，组分 a. 的催化剂存在于其中要进行聚合反应的所有地方。在工业规模的反应情况下，包含在该催化剂中的 Cu(0) 至少部分，优选大部分以粉末形式存在 :Cu(0) 粉末的粒度优选显著小于或等于 45μm 且大于 45μm 的颗粒比例优选不超过 2 重量 %。铜丝、铜纱、铜网或铜绒具有的优点是该聚合物可以容易地在反应之后与该催化剂分离。特别优选使用铜丝、铜纱、铜网或铜绒与铜粉的组合作为催化剂 a. 的成分。

[0083] 在本发明方法的进一步优选实施方案中，所形成的聚合物通过借助过滤、沉淀、离子交换剂或电化学方法降低铜或铜离子残留含量的提纯额外在步骤 vii) 之后进行。

[0084] 本发明方法可以在宽范围变化的温度下进行。温度的选择例如取决于所形成的聚合物的所需性能。本发明方法还可以有利地在相对高的温度下使用。本发明方法通常在 -70° C 至 180° C，优选 0-150° C，特别优选 20-120° C，尤其是 30-120° C 的温度下进行。

[0085] 在优选实施方案中，聚合部分绝热进行，这对能耗具有积极影响，因为将反应热用于加热。

[0086] 就反应速率和控制分子量而言，有利的是在低温下，即例如在 20-50° C，优选 30-40° C 下开始聚合，以不产生额外的冷却要求。在整个温度范围 (例如 30-90° C) 内维持导致窄分子量分布的分子量控制。

[0087] 本发明方法可以在宽范围内变化的压力下进行。例如，聚合可以在稍微低于一大气压下或者在升高的压力下进行。压力优选为 1-50 巴，尤其是 1-5 巴。压力条件通常也取决于温度和该体系的组成。

[0088] 本发明进一步提供了可以借助本发明方法的实施方案得到的聚合物。这些聚合物优选具有在上述范围内的平均分子量 Mn 和 Mw 以及多分散性 (Mw/Mn)。

[0089] 本发明聚合物优选为均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、梯度共聚物、接枝共聚物、星形共聚物或遥爪聚合物。特别优选丙烯酸酯 - 甲基丙烯酸酯二嵌段共聚物和丙烯酸酯 - 甲基丙烯酸酯多嵌段共聚物，特别优选丙烯酸酯 - 甲基丙烯酸酯三嵌段共聚物以及丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的嵌段共聚物，优选 pBA-b-pMMA 或 pMMA-b-pBA-b-pMMA 的三嵌段共

聚物。

[0090] 本发明进一步提供了根据本发明制备的聚合物或本发明聚合物作为密封剂、粘合剂、改性剂或反应性组分（例如硅烷官能化）用遥爪聚合物的用途。当将它们用作密封剂或粘合剂时，例如使用结构明确的 OH 遥爪聚合物作为多元醇组分与异氰酸酯反应。

[0091] 本发明聚合物优选用作 TPE（热塑性弹性体）应用中的三嵌段共聚物、苯乙烯 - 丙烯腈共聚物或聚对苯二甲酸丁二醇酯用冲击改性剂或 PVC 用增塑剂 / 冲击改性剂。

[0092] 此外，本发明聚合物优选用作分散剂，通常以嵌段共聚物形式。

[0093] 本发明提供了允许自由基聚合反应甚至在升高的聚合温度下进行，同时维持对聚合物摩尔质量分布的控制的方法。这些方法在非常短的时间内提供了聚合物。

[0094] 本发明由实施例说明，但这些实施例并不限制本发明主题。

实施例：

[0095] 实施例 1：在管式反应器（毛细管反应器）中的连续反应

[0096] 单体：丙烯酸甲酯

[0097] 溶剂：二甲亚砜

[0098] 引发剂：2- 溴丙酸甲酯

[0099] 配体：六亚甲基三 (2- 氨基乙基）胺 (Me_6TREN)

[0100] 在管式反应器中进行许多连续操作模式的试验。试验设置示意性地示于图 1 中。

[0101] 图 1 示出了：

[0102] 图 1 所示毛细管反应器的试验设置。

[0103] 该反应器包含两根各自长 10m（内径 4mm）的毛细管 (K1，K2)，直径为 1.6mm 且长 10m 的铜丝通过各毛细管并借助恒温器 W1 和 W2 维持毛细管温度。经由 HPLC 泵 (P3) 从储槽 (B3) 连续计量加入单体，经由 HPLC 泵 (P4) 从储槽 (B5) 连续计量加入溶剂并将它们在静态混合器 (M1) 中混合。借助 HPLC 泵 (P2) 从储槽 (B1) 计量加入引发剂 / 配体进料并随后使用另一静态混合器 (M2) 与单体 / 溶剂进料混合。经由秤 A1-A4 调节通过泵 P1-P4 的流量。容器 B2、B4、B6 和 B8 使得可以切换到溶剂以清洁反应器。需要的话，单体或引发剂 / 配体可以在反应器 (K1) 和 (K2) 之间的点处借助泵 P1 由储槽 B7 引入。

[0104] 此时在紧临配体或引发剂的加料之前或之后有效引入单体。

[0105] 在约 38 分钟的停留时间（对应于反应时间）和 70° C 的恒温器 (W1) 和 (W2) 的浴温下，得到的单体转化率大于 90%（单体 / 引发剂 / 配体摩尔比为 100:1:0.1；溶剂含量：73 重量 %）。

[0106] 可以根据半分批试验以连续操作模式实现反应的显著加速。连续操作模式由于管式反应器的换热面积大而提供了良好的反应控制。

[0107] 在多分散性 (Mw/Mn) 为 1.36 下试验分子量 Mn 比理论分子量高约 38%。分子量分布因管式反应器的停留时间分布而拓宽。

[0108] 实施例 2：半分批方法

[0109] 试验设置：

[0110] 具有 ReactIR4000，软件 IC Control4.0，IC-IR4.0 的反应量热计 METTLER Toledo RC1。

[0111] 将 2m 直径为 1mm 的 Cu 丝卷绕在挡板上并经由法兰引入反应器中。与 Cu 丝的接触区域随着填充液面升高而增加，这导致单体加料过程中每体积溶液类似的 Cu 交换面积。

[0112] 按如下分析以规则间隔从反应器取出的样品：

[0113] 1) 借助 Mettler Toledo HR73IR 干燥器测定固体含量。可以使用配方参数由此计算单体转化率。

[0114] 2) 借助 GPC 单元（凝胶渗透色谱法；Agilent Technologies）测定该聚合物的分子量分布。该单元包括 4 个来自 Mainz 的 MZ-Analytik 的柱。各柱具有的尺寸为 300×8mm 并填充粒度为 5μm 的交联二乙烯基苯 - 苯乙烯聚合物。孔隙度为 100、1000、10000 和 100000 埃。将 35° C 的四氢呋喃用作洗脱剂。校准针对来自 PSS 的峰值分子量 Mp 为 2180000，1000000，659000，246000，128000，67500，32500，18100，9130，3420，1620 和 374g/mol 的窄分布聚苯乙烯标样（Ready Kal. 类型）进行。

[0115] 由测量的分子量分布确定 Mn、Mw 和 PDI。

[0116] 理论上预期的数均分子量 Mn（理论）由所有反应的单体分子在链上均等分布这一假设计算，其中在单官能引发剂如 2- 溴丙酸甲酯 (MBP) 的情况下各引发剂分子使链起始。

[0117] 所用公式为：

[0118] M_n（理论）=$m_{单体} \cdot M_{引发剂} \cdot X_{单体} / m_{引发剂}$ (1)

[0119] $M_{单体}$：初始料的单体和直到取样时流入的单体的总质量

[0120] $M_{引发剂}$：引发剂质量（初始料）

[0121] $X_{单体}$：单体向聚合物的分步转化率（再次仅考虑初始料的单体和直到取样时流入的单体）

[0122] $M_{引发剂}$：引发剂摩尔质量（在 MBP 情况下为 $167g \cdot mol^{-1}$）

[0123] 试验说明：

[0124] 初始料：13.11g 铜丝

[0125] 563.15g 二甲亚砜 (DMSO) 46.929%

[0126] 加料： 0.75g Me_6TREN 0.062%

[0127] 1.69g 2- 溴丙酸甲酯 0.141%

[0128] 40.00g 二甲亚砜 (DMSO) 3.330%

[0129] 进料流 1：594.41g 丙烯酸甲酯 49.535%

[0130] 程序：

[0131] 引入初始料并用 8 巴氮气惰性化 3 次。将反应器加热至 70° C。然后安装具有夹具的铜丝，经由闭锁装置加入 Me_6TREN 和 2- 溴丙酸甲酯并用 DMSO 漂洗闭锁装置。紧随其后开始进料流 1 并在 240 分钟内计量加入。在该进料流的引入结束之后，进行 10 小时后聚合。在计量加料过程中取出样品并用 0.01g 氢醌稳定。然后将该混合物冷却并排出。

[0132] 得到表 1 所示反应过程：

[0133] 表 1：

[0134]

时间/min	转化率/%	M_n/(g/mol)	$M_n^{理论}$/(g/mol)	PDI
0	0.0			
45	5.3	5033	581	1.94
90	9.0	5652	1989	1.76
172	6.3	5312	2661	1.85
200	5.9	5741	2894	1.80
240	5.4	5781	3178	1.82
300	9.1	10446	5360	1.33
420	56.4	54301	33119	1.26
480	72.1	65085	42369	1.30
540	78.1	70006	45902	1.31
1090	87.4	88225	51357	1.11

[0135] 替换程序有时导致该聚合的显著减缓。

[0136] 在实际反应之前（即明显在加入单体之前）制备的配体和引发剂的预混初始料给出减缓的聚合反应。配体和引发剂的预混与单体加料之间的时间越长，聚合反应随后进行得越缓慢。假定配体和引发剂的预混导致引发剂的活化，即假定形成短寿命的游离引发剂自由基并在没有单体存在下快速终止。在单体的随后加料中，假定这些引发剂此时再也不能用于反应且聚合反应显著减缓或者几乎不发生任何反应。

[0137] 在实际反应之前预混配体和引发剂的情况下，同样发现分子量控制变差，因为试验数均分子量显著高于理论计算的分子量。这可能归因于由于早期双分子终止反应而使得更少的游离引发剂自由基使链增长起始这一事实。

[0138] 在70° C的反应温度下就对各种程序的反应减缓和分子量控制的观察比在50° C下明显不那么显著。

[0139] 实施例 3：

[0140] a. 分批方法反应量热计

[0141] 初始料：

[0142] 13.11g 铜丝

[0143] 563.15g 二甲亚砜 (DMSO) 46.929%

[0144] 加料：

[0145] 0.75g Me_6TREN 0.062%

[0146] 1.69g 2- 溴丙酸甲酯 0.141%

[0147] 40.00g 二甲亚砜 (DMSO) 3.333%

[0148] 594.41g 丙烯酸甲酯 49.535%

[0149] 程序：

[0150] 引入初始料并用 8 巴氮气惰性化 3 次。将反应器加热至 70° C。然后安装具有夹具的铜丝，加入丙烯酸甲酯，直接在其后经由闭锁装置加入 Me_6TREN 和 2- 溴丙酸甲酯并用 DMSO 漂洗闭锁装置。在反应过程中取出样品并用 0.01g 氢醌稳定。然后将该混合物冷却并排出。结果总结于表 2 中。

[0151] 表 2：

[0152]

时间/min	转化率/%	M_n/(g/mol)	$M_n^{理论}$/(g/mol)	PDI
0	0.0			
15	40.3	32112	23683	1.25
45	70.7	49891	41504	1.18
138	91.2	59818	53539	1.14
190	93.5	61257	54902	1.18
260	95.8	67978	56241	1.18
320	97.0	69533	56964	1.14
410	97.9	70221	57498	1.15
500	100.0	68237	58738	1.25

[0153] b. 在实验室中的分批方法

[0154] 用保护性气体将包括圆底烧瓶、回流冷凝器、内部温度计和氮气用气体入口的反应设备简单冲洗。将铜催化剂以长 2m 的丝卷绕在该设备的桨叶搅拌器上或者作为铜粉(300mg) 加入。依次加入 1072.8g(8.37mol) 丙烯酸丁酯、250ml 甲醇和 750ml 甲基乙基酮以及还有 30.1g(83.7mmol) 二溴己二酸二乙酯和 1.93mg(8.37mmol)Me_6-TREN。然后借助维持在 60° C 下的加热浴加热该混合物。在 5 分钟内将内部温度升至回流温度 (70° C)。撤走加热浴。为了监测转化程度,测定固体含量。在加热后约 45 分钟温度降回至 58° C 并且转化程度为 91%。平均摩尔质量为 M_n=13700g/mol 且 PDIM_w/M_n 为 1.17。

[0155] 用于其他实施例的在实验室试验中的 SET-LRP 的通用程序 :

[0156] 在实验室中基本按如下进行借助 SET-LRP 的聚合 :

[0157] 玻璃设备包括回流冷凝器、氮气用气体入口、搅拌器 (桨叶搅拌器或磁力搅拌器)、内部温度计。将 Cu 丝卷绕在桨叶搅拌器或磁力搅拌器上。在某些情况下作为固体使用 Cu 粉或 Cu 沸石。在反应之前将该设备用氮气冲洗。依次向烧瓶中加入单体,然后立即加入溶剂、引发剂和配体。然后将该设备加热至所需外部温度,通常为 60° C。反应的开始通过内部温度升高且反应溶液变绿显示。在达到非常高的转化程度—可以经由借助来自 Sartorius 的 IR 干燥器测定固体含量而测定—之后,通过移走加热浴并除去 Cu 催化剂而停止该反应。取决于用途,通常需要 80-100% 的转化程度。通过借助旋转蒸发器除去残留单体和溶剂而最终后处理产物。借助在上述条件下的 GPC 进行聚合物的表征。产物额外通过在来自 Bruker 的 500MHz 光谱仪上使用 $CDCl_3$ 作为溶剂的 1H-NMR 分析。

[0158] 实施例 4 :丙烯酸丁酯的聚合

[0159] 试验结果总结于表 3 中 :

[0160] 表 3 :

[0161]

序号	X	Solv	Mn(理论) [g/mol]	Mn(试验) [g/mol]	Mw/Mn	转化率[%]
1	25	MeOH	3800	3200	1.19	95
2	500	DMSO	48000	59800	1.25	75
3	200	-	23400	20000	1.15	78
4	200	MEK	25600	23000	1.25	95
5	200	MEK/MeOH	25600	22100	1.29	95
6	200	MeOH	25600	26200	1.14	95
7	1500	MeOH	150000	116000	1.4	81
8	10000	DMSO	680000	480000	1.4	79

[0162] Solv：溶剂，MEK：甲基乙基酮，MeOH：甲醇，序号 5：MEK/MeOH=50/50（体积）；

[0163] 外部温度 T=60° C

[0164] [BA]/[I]/[L]=x/1/0.1（摩尔比）

[0165] 转化率：丙烯酸丁酯单体的转化率

[0166] 试验 1 在 4 小时后停止，剩余试验在 6 小时后停止。

[0167] 实施例 5：取决于单体加料时间的反应程序

[0168] a. 单体（部分地）初始加入

[0169] 初始料：

[0170] 13.11g 铜丝

[0171] 563.15g 二甲亚砜 (DMSO) 46.929%

[0172] 加料：

[0173] 0.75g Me_6TREN 0.062%

[0174] 1.69g 2- 溴丙酸甲酯 0.141%

[0175] 40.00g 二甲亚砜 (DMSO) 3.333%

[0176] 74.30g 丙烯酸甲酯 6.192%

[0177] 进料流 1：

[0178] 520.12g 丙烯酸甲酯 43.343%

[0179] 程序：

[0180] 引入初始料并用 8 巴氮气惰性化 3 次。将反应器加热至 70° C。然后安装具有夹具的铜丝，经由闭锁装置加入 Me_6TREN 和 2- 溴丙酸甲酯并用 DMSO 漂洗闭锁装置。然后在 5 分钟内计量加入 12.5% 单体。随后在 210 分钟内计量加入进料流 1。在该进料流加料结束之后，进行 20 小时后聚合。在计量加料过程中取出样品并用 0.01g 氢醌稳定。然后将该混合物冷却并排出。结果总结于表 4 中。

[0181] 表 4：

[0182]

时间/min	转化率/%	M_n /(g/mol)	$M_n^{理论}$ /(g/mol)	PDI
0	0.0			
30	43.9	10060	24411	6.40
93	42.2	15732	23509	2.80
162	35.1	19585	19536	1.70

[0183]

210	29.2	20288	16249	1.39
275	31.1	22918	17319	1.28
300	45.2	34078	25144	1.21
345	64.0	45591	35628	1.27
390	76.9	51519	42786	1.27
450	82.8	55269	46089	1.31
510	85.2	68523	47389	1.42
1140	92.5	64599	51486	1.46

[0184] b. 单体加料与引发剂和催化剂加料一起

[0185] 参见实施例 2。

[0186] 初始料 :13.11g 铜丝

[0187] 563.15g 二甲亚砜 (DMSO) 46.929%

[0188] 加料 : 0.75g Me_6TREN 0.062%

[0189] 1.69g 2- 溴丙酸甲酯 0.141%

[0190] 40.00g 二甲亚砜 (DMSO) 3.330%

[0191] 进料流 1 :594.41g 丙烯酸甲酯 49.535%

[0192] 程序 :

[0193] 引入初始料并用 8 巴氮气惰性化 3 次。将反应器加热至 70° C。然后安装具有夹具的铜丝,经由闭锁装置加入 Me_6TREN 和 2- 溴丙酸甲酯并用 DMSO 漂洗闭锁装置。5 分钟后开始进料流 1 并在 240 分钟内计量加入。在该进料流加料结束之后,进行 10 小时后聚合。在计量加料过程中取出样品并用 0.01g 氢醌稳定。然后将该混合物冷却并排出。结果总结于表 5 中。

[0194] 表 5 :

[0195]

时间/min	转化率/%	M_n /(g/mol)	$M_n^{理论}$/(g/mol)	PDI
0	0.0			
45	2.7			
90	5.0	5028	2941	2.05
135	6.0	4297	3542	2.03
195	3.2	4254	1853	2.16
240	3.4	4046	2004	2.11
300	4.4	4868	2597	1.80
360	26.3	28282	15427	1.38
420	60.1	65105	35313	1.11
480	73.7	85683	43305	1.13
857	92.6	105670	54404	1.21

[0196] c. 在加入引发剂和催化剂之后加入单体

[0197] 初始料 :13.11g 铜丝

[0198] 563.15g 二甲亚砜 (DMSO) 46.929%

[0199] 加料： 0.75g Me_6TREN 0.062%

[0200] 1.69g 2-溴丙酸甲酯 0.141%

[0201] 40.00g 二甲亚砜 (DMSO) 3.330%

[0202] 进料流 1:594.41g 丙烯酸甲酯 49.535%

[0203] 程序：

[0204] 引入初始料并用 8 巴氮气惰性化 3 次。将反应器加热至 70° C。然后安装具有夹具的铜丝，经由闭锁装置加入 Me_6TREN 和 2-溴丙酸甲酯并用 DMSO 漂洗闭锁装置。在开始加入进料流 1 之前将初始料搅拌 60 分钟，然后在 240 分钟内计量加入丙烯酸甲酯。在该进料流加料结束之后，进行 10 小时后聚合。在计量加料过程中取出样品并用 0.01g 氢醌稳定。然后将该混合物冷却并排出。结果总结于表 6 中。

[0205] 表 6：

[0206]

时间/min	转化率/%	M_n /(g/mol)	$M_n^{理论}$ /(g/mol)	PDI
0	0.0			
45	0.0			
90	0.0			
116	0.0			
176	0.0			
240	0.0			
300	0.0			
360	0.0			
420	7.7	15511	4542	1.67
480	33.6	62374	19744	1.16
1200	89.7	154460	52709	1.36

[0207] 方程 (1) 对表 1 和 4-6 中试验分子量的拟合使得能够估算相比于理想参比的有效引发剂浓度。这对实施例 5c 为 33%，对实施例 5b 为 51%，对实施例 2 为 61% 且对实施例 5a 为 80%。

[0208] 按如上所述针对窄分布聚苯乙烯标样校准 GPC。

[0209] 实施例 6：取决于温度分布的反应程序

[0210] a) 温度由 30° C 升至 70° C

[0211] 初始料：13.11g 铜丝

[0212] 563.15g 二甲亚砜 (DMSO) 48.024%

[0213] 加料： 0.75g Me_6TREN 0.064%

[0214] 1.69g 2-溴丙酸甲酯 0.144%

[0215] 40.00g 二甲亚砜 (DMSO) 3.411%

[0216] 74.30g 丙烯酸甲酯 6.336%

[0217] 进料流 1：520.12g 丙烯酸甲酯 42.021%

[0218] 程序：

[0219] 引入初始料并用 8 巴氮气惰性化 3 次。将反应器加热至 30° C。然后安装具有夹具的铜丝，在 5 分钟内计量加入 15% 单体，经由闭锁装置加入 Me_6TREN 和 2-溴丙酸甲酯并用

DMSO 漂洗闭锁装置。然后在 210 分钟内计量加入进料流 1 并在计量加料过程中在 40 分钟内将外部温度升至 70° C。在该进料流加料结束之后，进行 16 小时后聚合。在计量加料过程中取出样品并用 0.01g 氢醌稳定化。然后将该混合物冷却并排出。结果总结于表 7 中。

[0220] 表 7：

[0221]

时间/min	转化率/%	M_n/(g/mol)	$M_n^{理论}$/(g/mol)	PDI
0	0.0			
30	13.6	9206	7969	3.21
60	28.9	8081	16949	2.31
105	62.2	18146	36554	1.30
150	53.8	24748	31574	1.18
210	39.9	27078	23420	1.18
270	36.8	26288	21617	1.16
330	49.5	35079	29076	1.15
390	69.2	47722	40649	1.18
450	77.8	54632	45689	1.19
510	82.8	58236	48653	1.19
1123	92.9	64353	54594	1.27

[0222] b) 在 70° C 下等温

[0223] 参见实施例 5a。

[0224] 实施例 7：嵌段共聚物和盐的影响

[0225] 在甲基丙烯酸酯嵌段上的丙烯酸酯嵌段

[0226] 不使用盐

[0227] 在氮气气氛下依次向反应设备中引入 17.9g(0.14mmol) 丙烯酸丁酯，然后立即引入 15ml 甲基乙基酮和 5ml 甲醇以及还有 116mg(0.7mmol)2- 溴丙酸甲酯和 32mg(0.14mmol) Me_6TREN。借助加热浴将反应溶液加热至 60° C。在转化程度达到 91% 之后，在第二阶段中加入 14.0g(0.14mmol) 甲基丙烯酸甲酯和另外 32.1mg(0.14mmol)Me_6TREN。在 6 小时的反应时间之后，第二阶段的转化程度为 78%。产物通过由甲醇沉淀而分离并借助 GPC 测定摩尔质量。Mn=40000g/mol，PDI=1.85（双模态）。

[0228] 使用 $CuCl_2$

[0229] 在氮气气氛下依次向反应设备中引入 17.9g(0.14mmol) 丙烯酸丁酯，然后立即引入 15ml 甲基乙基酮和 5ml 甲醇以及还有 116mg(0.7mmol)2- 溴丙酸甲酯和 32mg(0.14mmol) Me_6TREN。借助加热浴将反应溶液加热至 60° C。在转化程度达到 95% 之后，在第二阶段中加入 14.0g(0.14mmol) 甲基丙烯酸甲酯以及另外 32.1mg(0.14mmol)Me_6TREN 和 3mg(0.014mmol) 氯化铜 (II)。在 6 小时的反应时间之后，第二阶段的转化程度为 33%。产物通过由甲醇沉淀而分离并借助 GPC 测定摩尔质量。Mn=26000g/mol，Mw/Mn=1.37（单模态）。

[0230] 使用 NaCl

[0231] 在氮气气氛下依次向反应设备中引入 17.9g(0.14mmol) 丙烯酸丁酯，然后立即引入 15ml 甲基乙基酮和 5ml 甲醇以及还有 116mg(0.7mmol)2- 溴丙酸甲酯和 32mg(0.14mmol)

Me_6TREN。借助加热浴将反应溶液加热至 60° C。在转化程度达到 93% 之后，在第二阶段中加入 14.0g(0.14mmol) 甲基丙烯酸甲酯和另外 32.1mg(0.14mmol)Me_6TREN 和 80mg(2mmol) 氯化钠。在 6 小时的反应时间之后，第二阶段的转化程度为 80%。产物通过由甲醇沉淀而分离并借助 GPC 测定摩尔质量。Mn=42600g/mol，Mw/Mn=1.30。

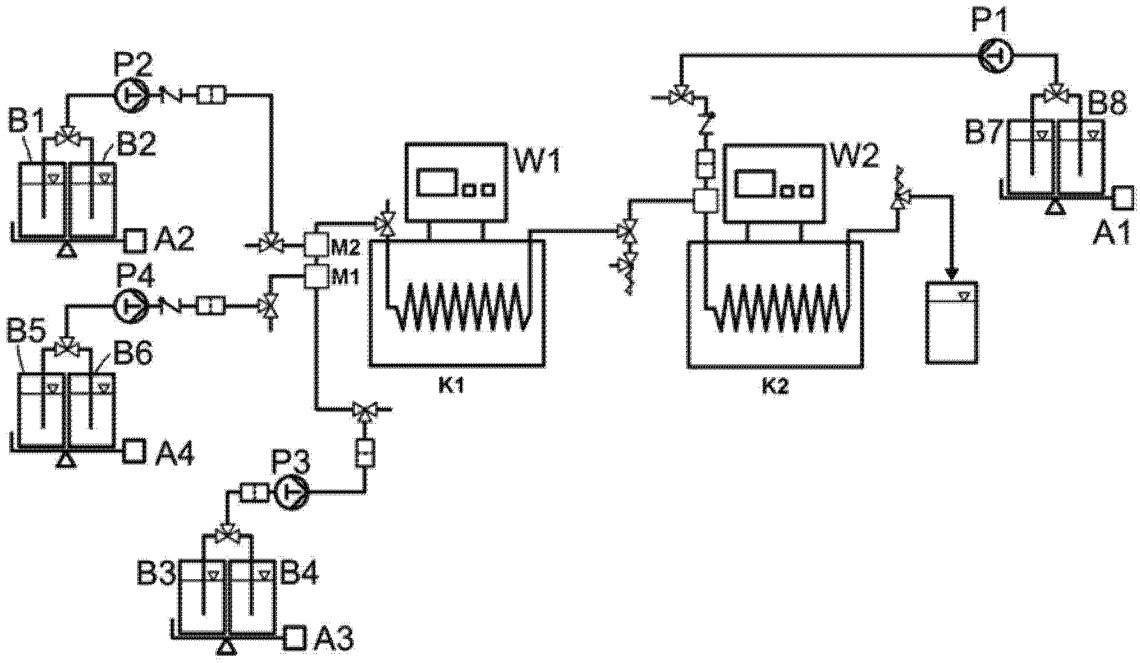


图 1