

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D211/94

C07D241/08

C07F 9/38

C08F 2/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03814665.7

[43] 公开日 2005 年 8 月 31 日

[11] 公开号 CN 1662499A

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03814665.7

[30] 优先权

[32] 2002.6.24 [33] EP [31] 02405520.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006370 2003.6.17

[87] 国际公布 WO2004/000809 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.23

[71] 申请人 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·梅赫勒巴奇 P·内斯瓦德巴

A·克拉梅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 王景朝

权利要求书 17 页 说明书 41 页

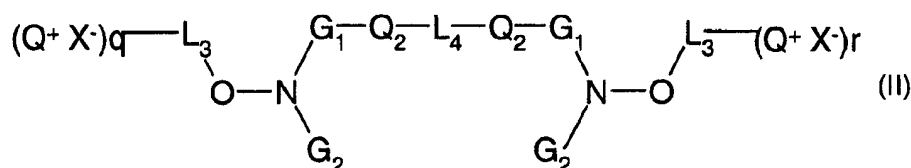
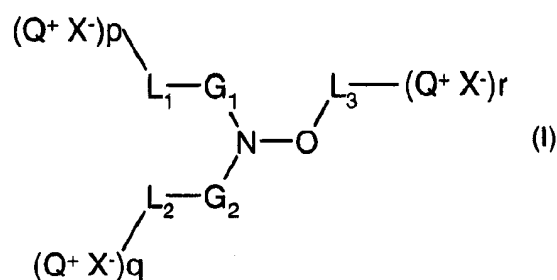
[54] 发明名称 阳离子型烷氧基胺及其在由天然或合成粘土制备纳米粒子中的应用

[57] 摘要

本发明涉及阳离子烷氧基胺，它们可以作为聚合引发剂/调节剂用于受控的稳定自由基聚合过程，以便由天然或合成粘土制备插层的和/或剥离的纳米粒子。本发明还涉及用这种方法制备的改进的纳米复合材料以及这些纳米复合组合物作为涂料、密封剂、堵缝剂、粘结剂及塑料添加剂的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种式 (I) 或式 (II) 化合物

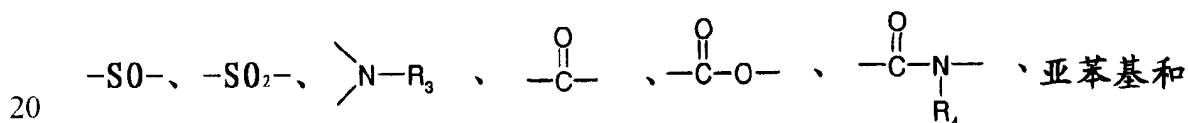


5 其中

G_1 和 G_2 独立地代表一个叔碳原子, 该原子上结合着未被取代的 C_1 - C_{18} 烷基或苯基, 或被 CN 、 COC_1 - C_{18} 烷基、 CO -苯基、 $COOC_1$ - C_{18} 烷基、 OC_1 - C_{18} 烷基、 NO_2 、 NHC_1 - C_{18} 烷基或 $N(C_1-C_{18})_2$ 烷基取代的烷基或苯基; 或者 G_1 与 G_2 中的一个结合着 $-P(O)(OR_{22})_2$ 的仲碳原子, 另一个则定义如上; 或

G_1 和 G_2 与它们所结合的氮原子一起形成一个 5 至 8 元杂环或者多环或螺环型 5 至 20 元杂环环系, 它在氮原子的邻位被 4 个 C_1 - C_4 烷基或 2 个 C_5 - C_{12} 螺环烷基取代, 并可进一步被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或 $=O$ 基团取代; 而且可以插入另一个氧或氮原子; 条件是, 在氮原子邻位处的 4 个 C_1 - C_4 烷基中至少一个是比甲基要高的烷基;

L_1 、 L_2 和 L_4 是选自以下基团的一个连接基团: 直接键, R_1 -Y 或 $R_2-C(O)-Y$, 其中 Y 连接到 G_1 和/或 G_2 上; C_1 - C_{25} 亚烷基, 插入 $-O-$ 、 $-S-$ 、

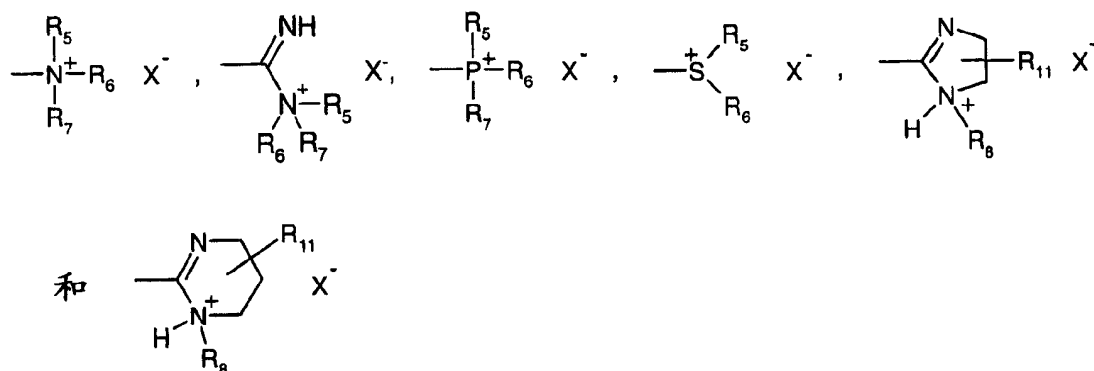


C₅-C₈ 亚环烷基的 C₂-C₂₅ 亚烷基; Y 是 O 或 NR₉;

L₃ 是一个含至少一个碳原子的基团, 而且由该基团衍生形成的自由基 · L₃-(Q⁺X⁻) 能引发烯属不饱和单体聚合;

Q₂ 是一个直接键, O, NR₅ 或 NR₅R₆;

5 Q⁺是选自以下的一个阳离子型基团



R₁ 是 C₁-C₁₈ 亚烷基,

10 R₂ 是直接键或 C₁-C₁₈ 亚烷基,

R₃ 是氢或 C₁-C₁₈ 烷基,

R₄ 是氢或 C₁-C₁₈ 烷基,

R₅、R₆ 和 R₇ 彼此独立地是氢, C₁-C₁₈ 烷基, C₃-C₁₂ 环烷基, 苯基或 C₇-C₉ 苯基烷基或 C₆-C₁₀ 杂芳基, 它们均可是未被取代的或者被卤素、

15 OH、NO₂、CN、C₁-C₄ 烷氧基取代, 或者

R₅、R₆ 和 R₇ 与它们所结合的氮或磷原子一起形成一个 3-12 元的单环或多环, 该环可以含另外的杂原子;

R₈ 是氢或 C₁-C₂₅ 烷基, 插入氧、硫或 $\text{N}-\text{R}_9$ 的 C₃-C₂₅ 烷基; 或 C₂-C₂₄ 链烯基;

20 R₉ 是氢, C₁-C₁₈ 烷基, C₃-C₁₈ 链烯基, C₃-C₁₈ 炔基, 苯基, C₇-C₉ 苯基烷基, 它们均可是未被取代的或者被一个或多个羟基、卤素或 C₁-C₄ 烷氧基取代;

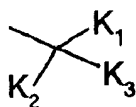
R₂₂ 是 C₁-C₁₈ 烷基;

X⁻ 是 C₁-C₁₈ 羧酸的阴离子, 该羧酸可以含一个以上的羧酸基、氟、

氯、溴、碘、亚硝酸根、硝酸根、氢氧根、乙酸根、硫酸氢根、硫酸根、 C_1-C_{18} 烷氧基硫酸根、芳族或脂族磺酸根、碳酸根、碳酸氢根、高氯酸根、氯酸根、四氯硼酸根、硼酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根或其混合物；

5 p、q 和 r 彼此独立地是从 0 到 10 的数字而且至少有一个不是 0。

2. 权利要求 1 的化合物，其中式 I 或式 II 中的 $-L_1(Q^+X^-)$ 、 $-L_2(Q^+X^-)$ 和 $-L_3(Q^+X^-)$ 是以下基团



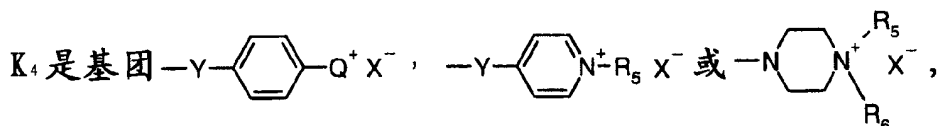
10 其中

K_1 和 K_2 是氢， C_1-C_{18} 烷基， C_5-C_{12} 环烷基，苯基或 C_7-C_9 苯基烷基，

K_3 是基团 $-COK_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$ ，其中

K_4 是基团 $-Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 或 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--[[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+X^+R_5R_6]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-]_u$ ，

15 其中 s 是数字 0-8，t 是数字 0-4，u 是 0 或 1，Y 是 $-O-$ 或 $-NR_9$ ；或者



Z 是 $-C(0)-$ 或直接键，

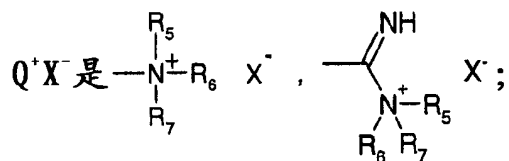
如果 Z 是 $-C(0)-$ ，则 K_5 和 K_4 的含义相同，

如果 Z 是一个直接键，则 K_5 是

20

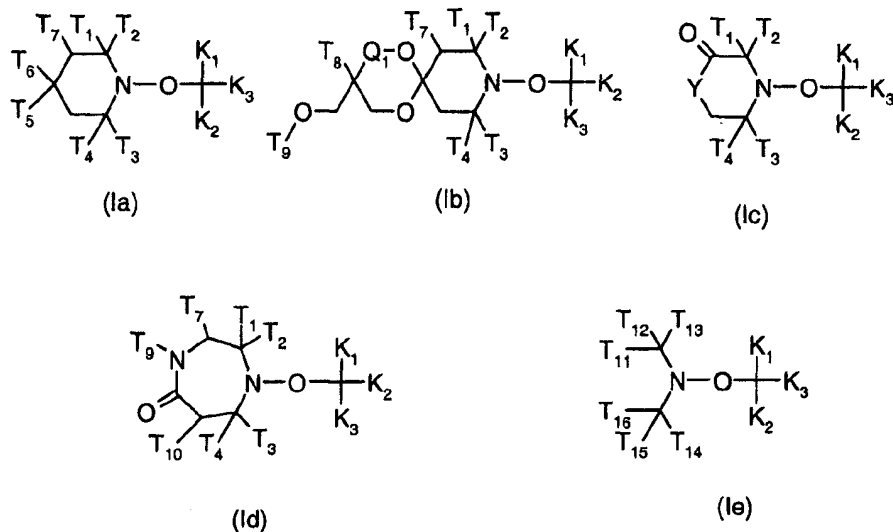
$Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--[[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-]_u$ ， Q^+X^- ， $-CH_2Q^+X^-$ 或 $-CHCH_3Q^+X^-$ ；

Y 是 $-O-$ 或 $-NR_9$ 或是一个直接键；



其它取代基的定义同权利要求 1。

3. 权利要求 1 的式 Ia、Ib、Ic、Id 或 Ie 化合物



5 其中

Q_1 是一个直接键或 $-\text{CH}_2-$ 基团；

如果 Q_1 是一个直接键，则 T_8 是氢，

如果 Q_1 是 $-\text{CH}_2-$ ，则 T_8 是甲基或乙基；

T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基，条件是至少一个是乙基；

10 T_7 和 T_{10} 独立地是氢或甲基；

T_5 和 T_6 是氢，或者

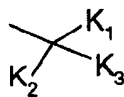
T_5 和 T_6 合起来是基团 $=\text{O}$ ， $=\text{NOH}$ ， $=\text{NO}-T_9$ ，或

15 T_5 是氢且 T_6 是 $-\text{O}-T_9$ 或 $-\text{NR}_9-T_9$ ，其中 T_9 是氢、 R_9 或 $-\text{C}(\text{O})-R_9$ ，这里 R_9 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 链烯基、 C_3-C_{18} 炔基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基，它们可以是未被取代的或者被一个或多个羟基、卤素或 C_1-C_4 烷氧基取代；

T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} 、 T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 独立地是 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 链烯基、 C_3-C_{18} 炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、苯基或 C_7-C_9 苯基烷基；或

20 T_{11} 是氢且 T_{12} 是基团 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ，其它的则定义如上；或者 T_{11} 和 T_{14} 是基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-T_9$ ，其它的如上述定义；或者 T_{16} 是基团 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-R_5$ ，其它的如上述定义；或者 T_{11} 、 T_{12} 和 T_{13} 是基团 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ；

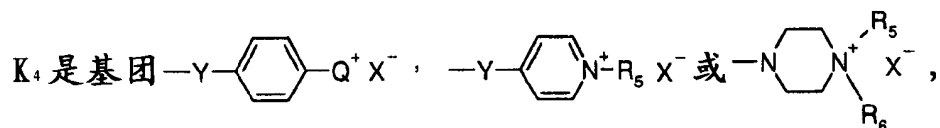
$-\text{L}_3(\text{Q}^+\text{X}^-)$ 是下述基团



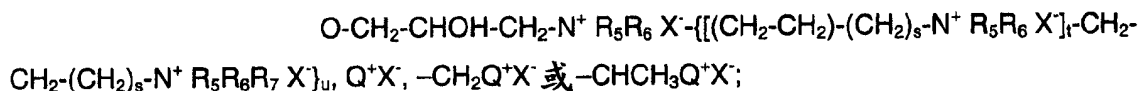
其中

- K_1 和 K_2 是氢, C_5-C_{12} 环烷基, 苯基或 C_7-C_9 苯基烷基,
- 5 K_3 是基团 $-COK_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$, 其中

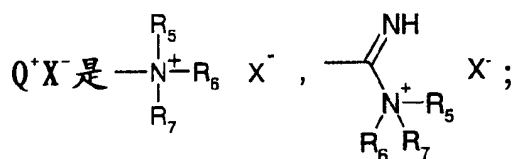
K_4 是基团 $Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 或 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--[[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-]_u$,
这里 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者



- 10 Z 是 $-C(=O)-$ 或一个直接键,
如果 Z 是 $-C(=O)-$, 则 K_5 具有 K_4 的含义,
如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是

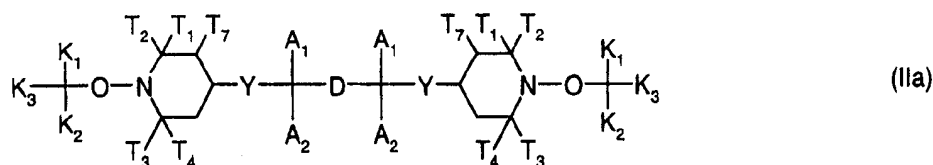


- 15 Y 是 $-O-$ 或 $-NR_9$;



X^- 和其它取代基的定义同权利要求 1。

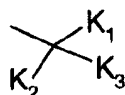
4. 权利要求 1 的式 IIa, IIb, IIc, IIId 或 IIe 化合物



20

$$\begin{array}{c} \text{K}_3 - \text{C}(\text{K}_1)(\text{K}_2) - \text{O} - \text{N}(\text{T}_2)(\text{T}_1) - \text{C}(\text{T}_7)(\text{T}_3) - \text{E} - \text{C}(\text{T}_7)(\text{T}_1) - \text{N}(\text{T}_2)(\text{T}_4) - \text{O} - \text{C}(\text{K}_1)(\text{K}_2) - \text{K}_3 \end{array} \quad (\text{IIb})$$

- 如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是氢,
 如果 Q_1 是 $-\text{CH}_2-$, 则 T_8 是氢、甲基或乙基;
 Y 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_9$;
 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基, 但至少有一个是乙基;
 5 T_7 是氢或甲基;
 $-\text{L}_3(\text{Q}^+\text{X}^-)$ 是基团



其中

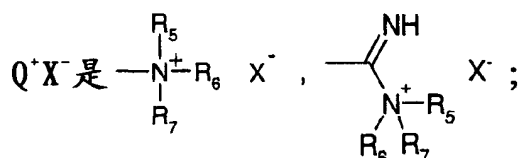
- 10 K_1 和 K_2 是氢, C_5 - C_{12} 环烷基, 苯基或 C_7 - C_9 苯基烷基,
 K_3 是基团 $-\text{COK}_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}-\text{K}_5$, 其中
 K_4 是基团 $\text{Y}-[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-$ 或
 $-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^- - \{[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-\}_u$,
 其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者
 15 K_4 是基团 $-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}^+\text{X}^-$, $-\text{Y}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{N}^+\text{R}_5\text{X}^-$ 或 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)-\text{N}^+(\text{R}_5)(\text{R}_6)\text{X}^-$,

Z 是 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或直接键,

如果 Z 是 $-\text{C}(=\text{O})-$, 则 K_5 具有 K_4 的含义,

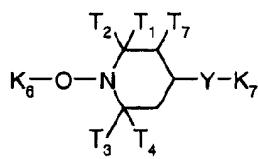
如果 Z 是直接键, 则 K_5 是

- 20 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^- - \{[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-\}_u$, Q^+X^- , $-\text{CH}_2\text{Q}^+\text{X}^-$ 或 $-\text{CHCH}_3\text{Q}^+\text{X}^-$;

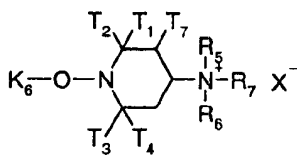


X^- 和其它取代基的定义同权利要求 1。

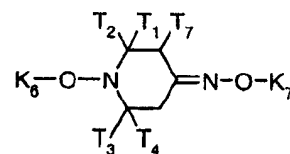
5. 权利要求 1 的式 IIIa、IIIb、IIIc、IIId 或 IIIe 化合物



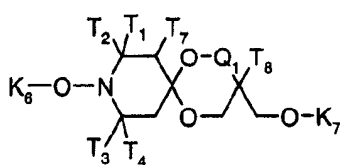
(IIIa)



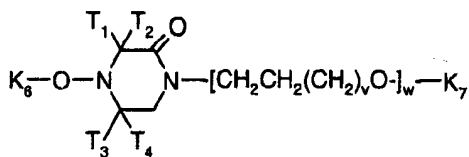
(IIIb)



(IIIc)



(IIIId)



(IIIe)

T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基，但至少有一个是乙基；

T_7 是氢或甲基；

5 Y 是 O 或 NR_9 ；

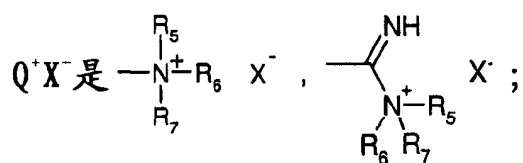
Q_1 是一个直接键或 $-CH_2-$ 基团；

如果 Q_1 是一个直接键，则 T_8 是氢，

如果 Q_1 是 $-CH_2-$ ，则 T_8 是甲基或乙基；

v 是从0到10的数字， w 是0或1；

10 K_7 是基团 $-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^-$ 、 $[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_6-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ ，其中 s 和 t 是数字0-4， u 是0或1；或者 K_7 是基团 $-D_1-Q^+X^-$ ，其中 D_1 是 C_1-C_{12} 亚烷基，被一个或多个 O 、 S 或 NR_9 插入的 C_1-C_{12} 亚烷基， C_5-C_{12} 亚环烷基或亚苯基；

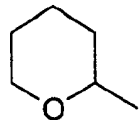


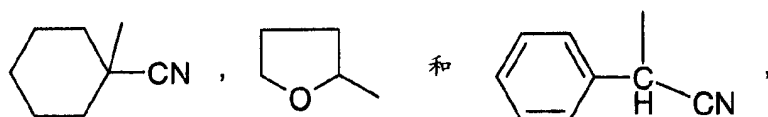
15

K_6 是选自以下的一个基团

-CH₂-芳基, 烷基(C₁-C₁₈)- $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$ -芳基, -CH₂-CH₂-芳基, 烷基(C₁-C₁₈)- $\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}$ -芳基, (C₅-

C₆ 环烷基)₂CCN, (C₁-C₁₂烷基)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-(C₆-C₁₀)芳基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-(C₁-C₁₂)烷氧基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-苯氧基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-N-二(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-CO-NH(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂-C(CH₃)=CH₂,

-CH₂-CH=CH-苯基, -CH₂-C $\equiv$ CH, 3-环己烯基, 3-环戊烯基, ,



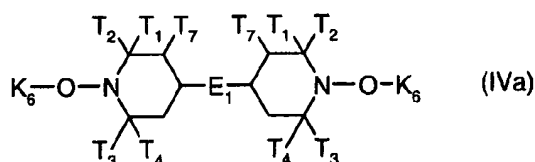
其中 R₃₀ 是氢或 C₁-C₁₂ 烷基;

- 5 烷基是未被取代的, 或是被一个或多个-OH、-COOH 或-C(O)R₃₀ 基团取代;

芳基是苯基或萘基, 它们是未被取代的或者被 C₁-C₁₂ 烷基、卤素、C₁-C₁₂ 烷氧基、C₁-C₁₂ 烷基羰基、缩水甘油氧基、OH、-COOH 或-COO(C₁-C₁₂) 烷基取代;

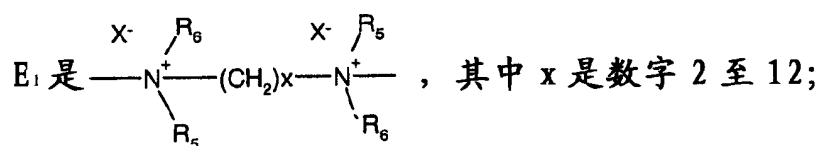
- 10 X⁻和其它取代基的定义同权利要求 1。

6. 一种式 IVa 化合物

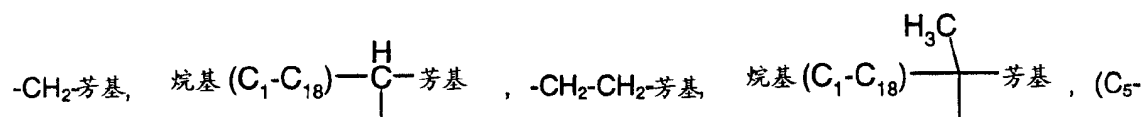


其中

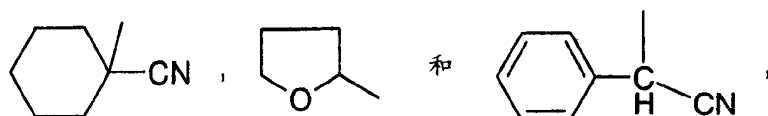
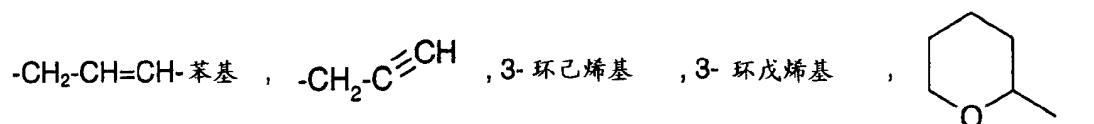
- 15 T₁、T₂、T₃ 和 T₄ 独立地是甲基或乙基, 但至少有一个是乙基;
T₇ 是氢或甲基;



K_6 是选自以下基团



C_6 环烷基) $_2CCN$, $(C_1-C_{12}$ 烷基) $_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, (C_1-C_{12}) 烷基- $CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 烷基,
 (C_1-C_{12}) 烷基- $CR_{30}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, (C_1-C_{12}) 烷基- $CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 烷氧基, (C_1-C_{12}) 烷基-
 $CR_{30}-C(O)$ -苯氧基, (C_1-C_{12}) 烷基- $CR_{30}-C(O)-N$ -二 (C_1-C_{12}) 烷基, (C_1-C_{12}) 烷基- $CR_{30}-CO-$
 $NH(C_1-C_{12})$ 烷基, (C_1-C_{12}) 烷基- $CR_{30}-CO-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$,



5

其中

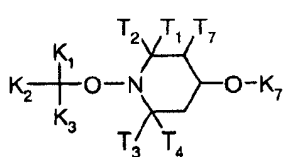
R_{30} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基;

烷基是未被取代的或是被一个或多个 $-OH$ 、 $-COOH$ 或 $-C(O)R_{30}$ 基团取代;

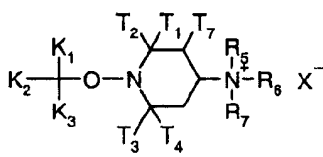
10 芳基是苯基或萘基, 它们是未被取代的或者被 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基羰基、缩水甘油氧基、 OH 、 $-COOH$ 或 $-COO$ (C_1-C_{12}) 烷基取代;

X^- 和其它取代基的定义同权利要求 1。

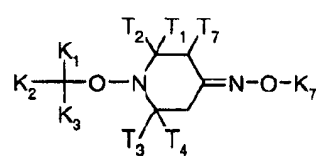
7. 权利要求 1 的式 Va、Vb、Vc、Vd 或 Ve 化合物



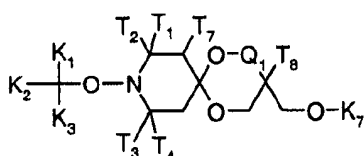
(Va)



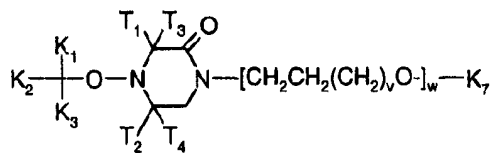
(Vb)



(Vc)



(Vd)



(Ve)

其中

5 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基和乙基，但至少有一个是乙基；

T_7 是氢或甲基；

Q_1 是一个直接键或 $-CH_2-$ 基团；

如果 Q_1 是一个直接键，则 T_8 是氢，

如果 Q_1 是 $-CH_2-$ ，则 T_8 是甲基或乙基；

K_1 和 K_2 是氢， C_5-C_{12} 环烷基，苯基或 C_7-C_9 苯基烷基，

10 K_3 是基团 $-COK_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$ ，其中

K_4 是基团 $Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 或

$-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--[[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-]_u$ ，

其中 s 和 t 是数字0-4， u 是0或1；或者

K_4 是基团 $-Y-\text{C}_6\text{H}_4-Q^+X^-$ ， $-Y-\text{C}_6\text{H}_4-N^+R_5X^-$ 或 $-N\text{C}_6\text{H}_4-N^+R_5R_6X^-$ ；

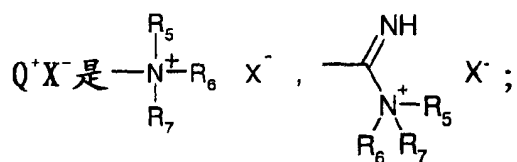
15 Z 是 $-C(0)-$ 或一个直接键，

如果 Z 是 $-C(0)-$ ，则 K_5 具有 K_4 的含义，

如果 Z 是一个直接键，则 K_5 是

O-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u, Q⁺X⁻, -CH₂Q⁺X⁻或 -CHCH₃Q⁺X⁻;

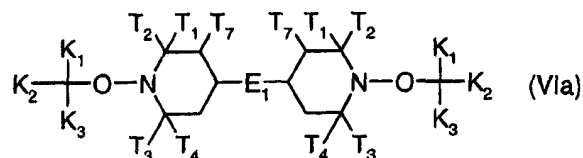
- 5 K₇是基团-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u, 其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或是基团-D₁-Q⁺X⁻, 其中 D₁ 是 C₁-C₁₂ 亚烷基, 插入一个或多个 O、S 或 NR₉ 的 C₁-C₁₂ 亚烷基, C₅-C₁₂ 亚环烷基或亚苯基;



X⁻和其它取代基的定义同权利要求 1。

8. 权利要求 1 的式 VIa 化合物

10



其中

T₁、T₂、T₃和 T₄独立地是甲基和乙基, 但至少有一个是乙基;

T₇是氢或甲基;

15 E₁是 $\begin{array}{c} X^- \quad R_6 \\ | \quad / \\ -N^+ \\ | \\ R_5 \end{array} (CH_2)_x \begin{array}{c} X^- \quad R_5 \\ | \quad / \\ -N^+ \\ | \\ R_6 \end{array}$, 其中 x 是数字 2 至 12;

K₁和 K₂是氢, C₅-C₁₂ 环烷基, 苯基或 C₇-C₉ 苯基烷基,

K₃是基团-COK₄或 $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} Z \text{---} K_5$, 其中

K₄是基团 Y-[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻或
-Y-CH₂-CHOH-CH₂-N⁺R₅R₆X⁻-{[(CH₂-CH₂)-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆X⁻]_t-CH₂-CH₂-(CH₂)_s-N⁺R₅R₆R₇X⁻]_u,

- 20 其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者

K_4 是基团 $-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}^+\text{X}^-$, $-\text{Y}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{N}^+\text{R}_5\text{X}^-$ 或 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-$,

Z 是 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或直接键,

如果 Z 是 $-\text{C}(=\text{O})-$, 则 K_5 和 K_4 的含义,

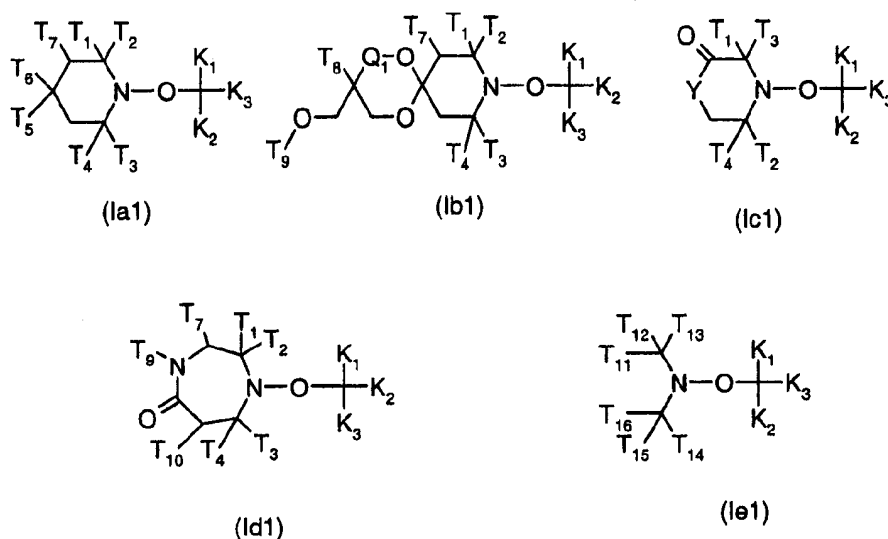
如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是

5

$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^- - \{[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_8-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-\}_u$, Q^+X^- , $-\text{CH}_2\text{Q}^+\text{X}^-$ 或 $-\text{CHCH}_3\text{Q}^+\text{X}^-$,

X^- 和其它取代基的定义如权利要求 1.

9. 权利要求 3 的式 Ia1、Ib1、Ic1、Id1 或 Ie1 化合物



10

其中

Q_1 是一个直接键或 CH_2 ;

T_1 和 T_3 是乙基, T_2 和 T_4 是甲基;

T_7 是甲基或 H;

15 如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是 H,

如果 Q_1 是 CH_2 , 则 T_8 是甲基或乙基;

如果 T_7 是甲基, 则 T_{10} 是 H; 如果 T_7 是 H, 则 T_{10} 是甲基;

T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} 、 T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 独立地是甲基或乙基; 或者

T_{11} 是 H, T_{12} 是异丙基, T_{13} 是苯基, T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 是甲基; 或者

T_{11} 是 H, T_{12} 是 $-P(=O)(OC_2H_5)_2$, T_{13} 是叔丁基, T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 是甲基;

或者

T_{11} 和 T_{14} 是 $-CH_2O-T_9$, T_{12} 和 T_{15} 是甲基或苯基, T_{13} 和 T_{16} 是甲基或乙

5 基; 或者

T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} 、 T_{14} 、 T_{15} 是甲基, T_{16} 是基团 $-CO-O-R_9$ 或 $-CON(R_9)_2$;

或者

T_{11} 、 T_{12} 和 T_{13} 是 $-CH_2OH$, T_{14} 是 H, T_{15} 是异丙基, T_{16} 是苯基;

T_9 是氢、 R_9 或 $-C(O)-R_9$, 其中 R_9 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 链烯基、

10 C_3-C_{18} 炔基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基;

K_1 是 H, K_2 是甲基或乙基,

K_3 是基团 $-CO-K_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$;

K_4 是 $-Y-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 或 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$, 其中 Y 是 O 或 NR_9 , s 是数字 0 至 2;

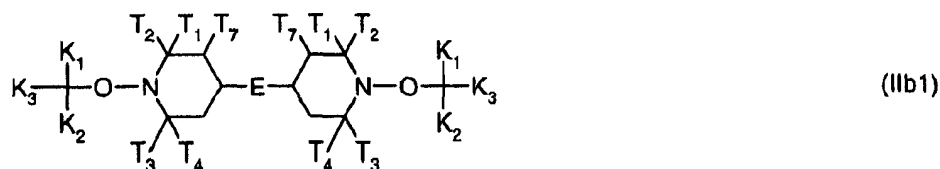
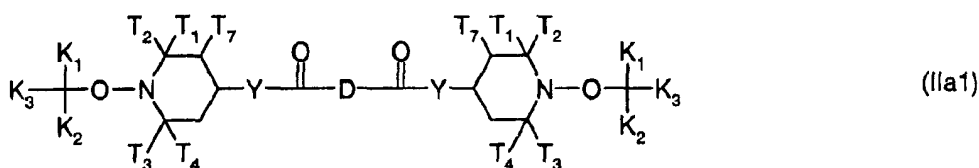
15 如果 K_3 是 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$, 则 Z 是 $-CO-$ 或一个直接键;

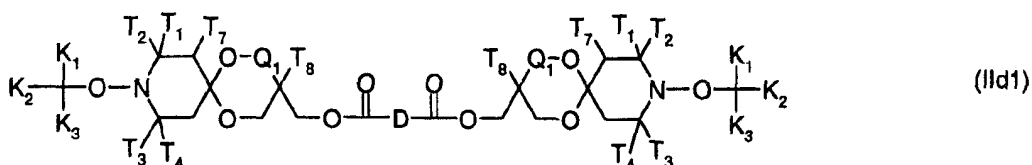
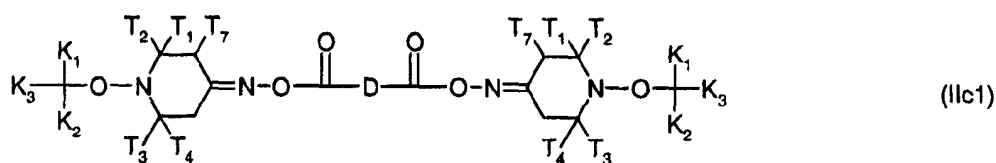
如果 Z 是 $-CO-$, 则 K_5 具有和 K_4 相同的含义;

如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是基团 $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 或 $-CH_2N^+R_5R_6R_7X^-$;

X^- 和其它取代基的定义同权利要求 1。

20 10. 权利要求 4 的式 IIa1、IIb1、IIc1 或 IId1 化合物





其中

Q_1 是一个直接键或 CH_2 ,

5 T_1 、 T_3 是乙基, T_2 、 T_4 和 T_7 是甲基;

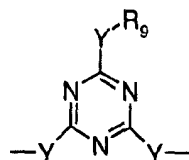
如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是 H,

如果 Q_1 是 CH_2 , 则 T_8 是甲基或乙基;

D 是一个直接键、 C_1 - C_{12} 亚烷基或亚苯基;

E 是 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_x-\text{NR}_5-$, 其中 x 是 2-12, 或是基团

10



其中 Y 是 $=\text{NR}_9$;

K_1 是 H, K_2 是甲基或乙基,

K_3 是基团 $-\text{CO}-K_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}-K_5$;

15 K_4 是 $-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{X}^-\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$ 或 $-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{X}^-\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$, 其中 Y 是 O 或 NR_9 , s 是数字 0 至 2;

R_9 是氢, C_1 - C_{18} 烷基, C_3 - C_{18} 链烯基, C_3 - C_{18} 炔基, 苯基, C_7 - C_9 苯基烷基;

如果 K_3 是 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}-K_5$, 则 Z 是 $-\text{CO}-$ 或直接键;

20 如果 Z 是 $-\text{CO}-$, 则 K_5 具有和 K_4 相同的含义;

如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是基团 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{X}^-\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$ 或 $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-$;

X^- 和其它取代基的定义同权利要求 1。

11. 一种制备单体/聚合物粘土纳米复合分散体的方法, 包括以下步骤

5 A) 形成天然或合成粘土的最初的水分散体, 该粘土可以被部分插层和/或剥离, 并且有可交换的阳离子;

向该分散体中加入权利要求 1 化合物并交换至少一部分上述阳离子;

10 B) 向该分散体加入至少一种烯属不饱和单体, 并且使至少一部分所述烯属不饱和单体聚合。

12. 权利要求 11 的方法, 其中步骤 A) 的水相在进行步骤 B) 之前至少被部分去除。

13. 权利要求 11 的方法, 其中权利要求 1 的化合物是按照粘土重量的 1-100% 加入。

15 14. 权利要求 11 的方法, 其中烯属不饱和单体或低聚物是选自苯乙烯、取代的苯乙烯、共轭双烯、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)丙烯酸酐、(烷基)丙烯酸盐、(烷基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈和(烷基)丙烯酰胺、乙烯基卤化物或 1, 1-二卤乙烯, 或它们的混合物。

20 15. 权利要求 14 的方法, 其中烯属不饱和单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 化合物, 其中 R_a 是氢或 C_1-C_4 烷基, R_b 是 NH_2 、 $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ 、缩水甘油基、未被取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、插入至少一个 N 和/或 O 原子的 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 烷氧基, 或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未被取代的 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} 烷基氨基或者羟基取代的二(C_1-C_{18} 烷基)氨基、-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 -O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$; An^- 是一价有机酸或无机酸的阴离子; Me 是一价金属原子或铵离子; Z 是氧或硫。

25 16. 权利要求 11 的方法, 其中加入一种含酸不饱和单体, 该单体是选自甲基丙烯酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸、2-丙酰氧基-2-甲基丙烷、磺酸、甲基丙烯酸二氧磷基乙酯; 该含酸单体的盐及它们的混合物。

17. 权利要求 11 的方法，其中用与第一种不同的第二种烯属不饱和单体重复步骤 B)，得到嵌段共聚物。

18. 权利要求 11 的方法，其中天然或合成粘土是选自绿土、层状硅酸盐、蒙脱石、皂石、贝得石、蒙脱石 (monttronite)、锂蒙脱石、
5 斯皂石、蛭石、高岭石、多水高岭石、合成的层状硅酸盐及其混合物。

19. 可以用权利要求 11 的方法得到的单体/聚合物粘土纳米复合分散体。

20. 一种组合物，其中含有部分插层和/或剥离的天然或合成粘土的水分散体和权利要求 1 的化合物。

10 21. 权利要求 20 的组合物，其中还含有一种烯属不饱和单体和/或一种有机溶剂。

22. 式 I 或式 II 化合物在烯属不饱和单体聚合中的应用。

23. 可以按照权利要求 11 得到的单体/聚合物粘土纳米复合物分散体作为添加剂在油漆、涂料、油墨、粘结剂、反应活性稀释剂或热
15 塑性材料中的应用。

**阳离子型烷氧基胺
及其在由天然或合成粘土制备纳米粒子中的应用**

5 本发明涉及阳离子型烷氧基胺，它们可以作为聚合引发剂/调节剂用于受控自由基聚合过程，以便由天然或合成粘土制备插层和/或剥离的纳米粒子。本发明还涉及利用这种方法制备的改进的纳米复合组合物和这些纳米复合组合物作为例如涂料、密封剂、堵缝剂、粘结剂及塑料添加剂的应用。

10 改进聚合物性能的一种方法是向聚合物中加入天然或合成粘土材料以形成复合材料。然而，向聚合物中掺加粘土可能达不到所希望的物理性能的改进，特别是聚合物的力学和光学性能可能受到不利的影响。

15 因此，含有至少部分插层和/或剥层层的细分的天然或合成粘土及烯属不饱和单体和/或聚合物的混合物的纳米复合组合物近年来很受重视。这些材料由于避免了对例如力学或光学性能的不利影响而具有被分散的粘土的预期效果。

20 这类组合物，其制备方法和在聚合物及涂料中的应用描述于例如 WO 02/24759 中。对于使用蒙脱土、丙烯酸酯单体和过硫酸铵作为自由基引发剂的聚合方法作了描述。这种常规的聚合方法导致形成宽分子量分布和多分散指数（PD）高的聚合物。

25 Y. Sogah 等（J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1615-1616）描述了通过使用硅酸盐连结的引发剂进行苯乙烯的原位活性自由基聚合，合成分散的纳米复合组合物。所用的硝酰化合物是 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶烷氧基胺。虽然 Sogah 等指出了利用受控的自由基聚合制备纳米复合组合物的原则可能性，但它们限于苯乙烯，因为已知的引发剂/调节剂的效力不足以使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯在可接受的温度下以适当的转化率聚合。

30 本发明提供了烷氧基胺，它能够通过阳离子型结合基团结合在天然或合成粘土上，并且对于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯和其它单体具有高的反应活性，结果导致具有窄分子量分布的可控的分子量。使用这些化合物，聚合反应导致在短时间内和较低温度下单体向聚合

$R_2-C(O)-Y$, 其中 Y 连接到 G_1 和/或 G_2 上; C_1-C_{25} 亚烷基, 插入 $-O-$ 、 $-S-$ 、

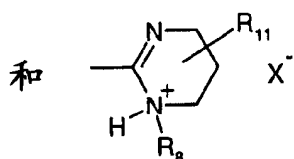
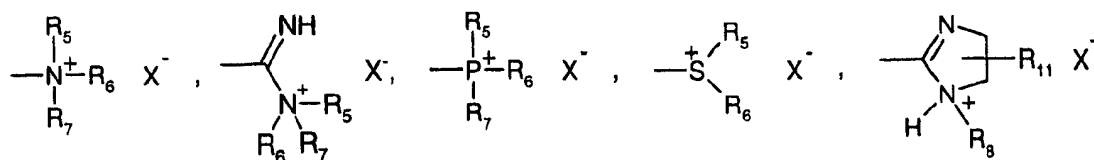
$-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 >N-R_3 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N-\text{R}_4$ 、亚苯基和

C_5-C_8 亚环烷基的 C_2-C_{25} 亚烷基; Y 是 O 或 NR_9 ;

- 5 L_3 是一个含至少一个碳原子的基团, 而且由该基团衍生形成的自由基 $\cdot L_3-(Q^+X^-)$ 能引发烯属不饱和单体聚合;

Q_2 是一个直接键, O , NR_5 或 NR_5R_6 ;

Q^+ 是选自以下的一个阳离子型基团



10

其中

R_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基,

R_2 是直接键或 C_1-C_{18} 亚烷基,

R_3 是氢或 C_1-C_{18} 烷基,

- 15 R_4 是氢或 C_1-C_{18} 烷基,

R_5 、 R_6 和 R_7 彼此独立地是氢, C_1-C_{18} 烷基, C_3-C_{12} 环烷基, 苯基或 C_7-C_9 苯基烷基或 C_6-C_{10} 杂芳基, 它们均可是未被取代的或者被卤素、 OH 、 NO_2 、 CN 、 C_1-C_4 烷氧基取代, 或者

- 20 R_5 、 R_6 和 R_7 与它们所结合的氮或磷原子一起形成一个 3-12 元的单环或多环, 该环可以含另外的杂原子;

R_8 是氢或 C_1-C_{25} 烷基, 插入氧、硫或 >N-R_3 的 C_3-C_{25} 烷基; 或 C_2-C_{24} 链烯基;

R_9 是氢, C_1-C_{18} 烷基, C_3-C_{18} 链烯基, C_3-C_{18} 炔基, 苯基, C_7-C_9 苯基

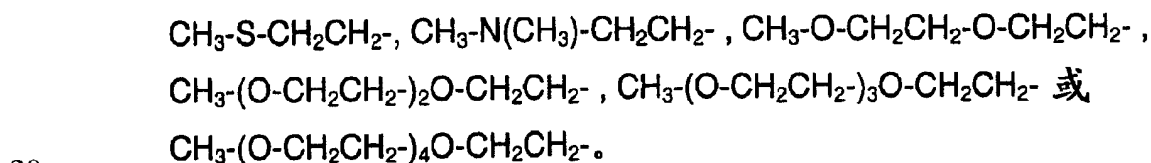
烷基，它们均可可是未被取代的或者被一个或多个羟基、卤素或 C_1-C_4 烷氧基取代；

R_{22} 是 C_1-C_{18} 烷基；

- 5 X^- 是 C_1-C_{18} 羧酸的阴离子，该羧酸可以含一个以上的羧酸基、氟、氯、溴、碘、亚硝酸根、硝酸根、氢氧根、乙酸根、硫酸氢根、硫酸根、 C_1-C_{18} 烷氧基硫酸根、芳族或脂族磺酸根、碳酸根、碳酸氢根、高氯酸根、氯酸根、四氟硼酸根、硼酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根或其混合物；

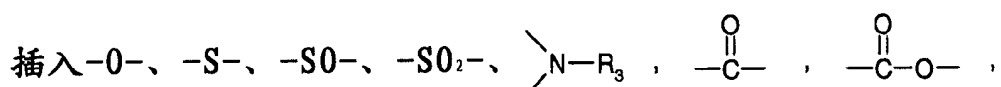
- 10 p 、 q 和 r 彼此独立地是从 0 到 10 的数字而且至少有一个不是 0。
- 15 有最多达 18 个碳原子的烷基是支链或直链基团，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1, 3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1, 1, 3-三甲基己基、1, 1, 3, 3-四甲基戊基、
- 20 壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。

插入氧、硫或 $\text{N}-R_3$ 的 C_3-C_{18} 烷基是例如，



C_7-C_9 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。优选苄基和 α ， α -二甲基苄基。

- 25 C_1-C_{25} 亚烷基是支链或直接基团，例如，亚甲基、亚乙基、亚丙基、1, 3-亚丙基、1, 4-亚丁基、1, 5-亚戊基、1, 6-亚己基、1, 7-亚庚基、1, 8-亚辛基、1, 10-亚癸基、1, 12-亚十二烷基或 1, 18-亚十八烷基。



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \\ \text{R}_4 \end{array}$ 、亚苯基或 C_5 - C_8 亚环烷基的 C_2 - C_{25} 亚烷基是例如

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

有 2-24 个碳原子的链烯基是支链或直链基团，例如，乙烯基、丙
 5 烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正-2, 4-戊二烯基、3-甲基
 -2-丁烯基、正-2-辛烯基、正-2-十二碳烯基、异十二碳烯基、油基、
 正-2-十八碳烯基或正-4-十八碳烯基。优选有 3-18 个，特别是 3-12
 个，例如 3-6 个，尤其是 3-4 个碳原子的链烯基。

有 3-18 个碳原子的炔基是支链或直链基团，例如，丙炔基、2-丁
 10 炔基、3-丁炔基、异丁炔基、正-2, 4-戊二炔基、3-甲基-2-丁炔基、
 正-2-辛炔基、正-2-十二碳炔基、异十二碳炔基。

卤素是例如氯、溴或碘。优选氯和溴。

有最多达 25 个碳原子的烷氧基是支链或直链基团，例如，甲氧基、
 乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、戊氧基、异戊氧
 15 基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基、十六烷氧基或
 十八烷氧基。优选有 1 至 12 个，尤其是 1 至 8 个，例如 1 至 6 个碳原
 子的烷氧基。

有最多 25 个碳原子的烷酰氧基是支链或直链基团，例如，乙酰氧
 基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、庚酰氧基、辛酰氧
 20 基、壬酰氧基、癸酰氧基、十一烷酰氧基、十二烷酰氧基、十三烷酰
 氧基、十四烷酰氧基、十五烷酰氧基、十六烷酰氧基、十七烷酰氧基、
 十八烷酰氧基、二十烷酰氧基或二十二烷酰氧基。优选有 2 至 18 个，
 尤其是 2 至 12 个，例如 2 至 6 个碳原子的烷酰氧基。

羟基取代的 C_2-C_{18} 烷基是支链或直链基团, 优选含有 1 至 3 个, 特别是 1 或 2 个羟基基团, 例如, 羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、4-羟丁基、3-羟丁基、2-羟丁基、5-羟戊基、4-羟戊基、3-羟戊基、2-羟戊基、6-羟己基、5-羟己基、4-羟己基、3-羟己基、2-羟己基、7-羟己基、6-羟庚基、5-羟庚基、4-羟庚基、3-羟庚基、2-羟庚基、8-羟辛基、7-羟辛基、6-羟辛基、5-羟辛基、4-羟辛基、3-羟辛基、2-羟辛基、9-羟壬基、10-羟癸基、11-羟基十一烷基、12-羟基十二烷基、13-羟基十三烷基、14-羟基十四烷基、15-羟基十五烷基、16-羟基十六烷基、17-羟基十七烷基、18-羟基十八烷基。

10 C_5-C_{12} 环烷基是例如环戊基、环己基、环庚基、甲基环戊基或环辛基。

如果 X^- 是一个饱和的、不饱和的或芳族的羧酸的一价基团, 则它是例如乙酰基、己酰基、硬脂酰基、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) 丙酰基团。

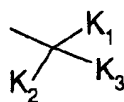
15 如果 X^- 是一个二元羧酸的二价基团, 则它是例如丙二酰基、丁二酰基、戊二酰基、己二酰基、辛二酰基、癸二酰基、马来酰基、衣康酰基、邻苯二甲酰基、二丁基丙二酰基、二苄基丙二酰基、丁基(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基) 丙二酰基或二环庚烯二羧基基团。

20 如果 X^- 是一个三元羧酸的三价基团, 则它是例如 1, 2, 4-苯三酰基、柠檬酰基或次氨基三乙酰基基团。

杂芳基是例如吡咯基、噻吩基(thiophenyl)、呋喃基、吡啶基或嘧啶基。

当 R_5 、 R_6 和 R_7 形成一个单环或多环杂环时, 所形成的阳离子是例如吡啶鎓、喹啉鎓、异喹啉鎓, 咪唑鎓或噻唑鎓阳离子。

25 在本发明的一项实施方案中, 式 I 或式 II 中的 $-L_1(Q^+X^-)$ 、 $-L_2(Q^+X^-)$ 和 $-L_3(Q^+X^-)$ 是以下基团

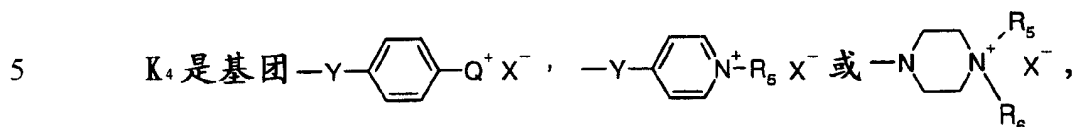


其中

30 K_1 和 K_2 是氢, C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, 苯基或 C_7-C_9 苯基烷基,

K_3 是基团 $-COK_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$, 其中

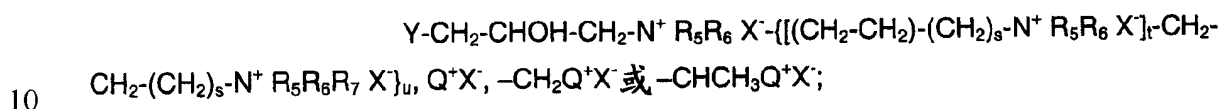
K_4 是基团 $-Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 或 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--[[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-]_u$, 其中 s 是数字 0-8, t 是数字 0-4, u 是 0 或 1, Y 是 $-O-$ 或 $-NR_9$; 或者



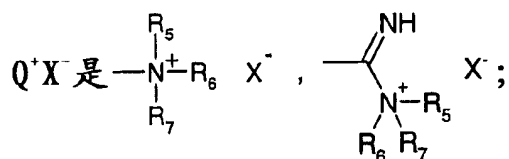
Z 是 $-C(O)-$ 或直接键,

如果 Z 是 $-C(O)-$, 则 K_5 和 K_4 的含义相同,

如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是



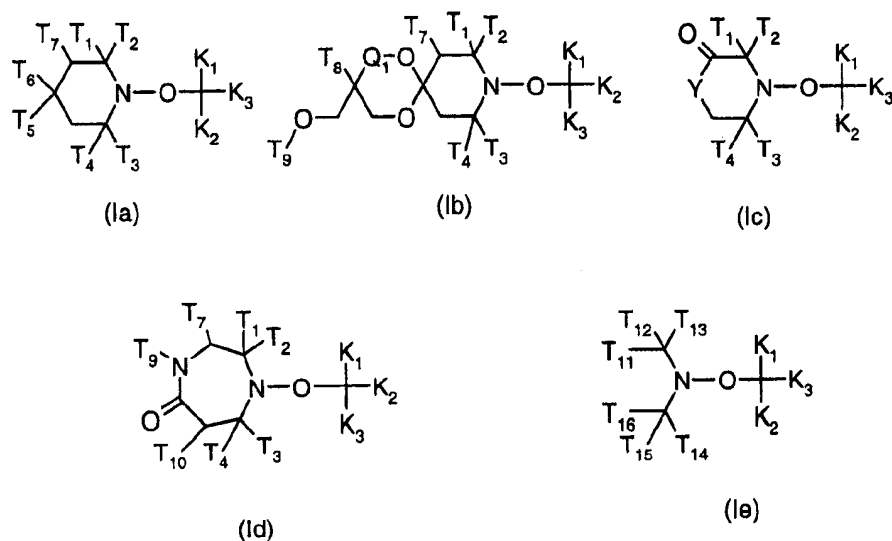
Y 是 $-O-$ 或 $-NR_9$ 或是一个直接键;



其它取代基的定义同上。

优选该化合物是式 Ia、Ib、Ic、Id 或 Ie 化合物

15



其中

Q_1 是一个直接键或 $-\text{CH}_2-$ 基团;

如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是氢,

如果 Q_1 是 $-\text{CH}_2-$, 则 T_8 是甲基或乙基;

5 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基, 条件是至少一个是乙基;

T_7 和 T_{10} 独立地是氢或甲基;

T_5 和 T_6 是氢, 或者

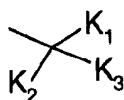
T_5 和 T_6 合起来是基团 $=\text{O}$, $=\text{NOH}$, $=\text{NO}-T_9$, 或

10 T_5 是氢且 T_6 是 $-\text{O}-T_9$ 或 $-\text{NR}_9-T_9$, 其中 T_9 是氢、 R_9 或 $-\text{C}(\text{O})-R_9$, 这里 R_9 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 链烯基、 C_3-C_{18} 炔基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基, 它们可以是未被取代的或者被一个或多个羟基、卤素或 C_1-C_4 烷氧基取代;

T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} 、 T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 独立地是 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 链烯基、 C_3-C_{18} 炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、苯基或 C_7-C_9 苯基烷基; 或

15 T_{11} 是氢且 T_{12} 是基团 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 其它的则定义如上; 或者 T_{11} 和 T_{14} 是基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-T_9$, 其它的如上述定义; 或者 T_{16} 是基团 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-R_5$, 其它的如上述定义; 或者 T_{11} 、 T_{12} 和 T_{13} 是基团 $-\text{CH}_2\text{OH}$;

$-\text{L}_3(\text{Q}^+\text{X}^-)$ 是下述基团



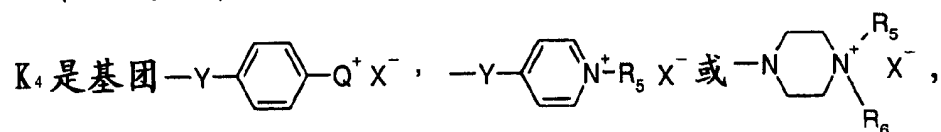
20

其中

K_1 和 K_2 是氢, C_5-C_{12} 环烷基, 苯基或 C_7-C_9 苯基烷基,

K_3 是基团 $-\text{COK}_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}-\text{K}_5$, 其中

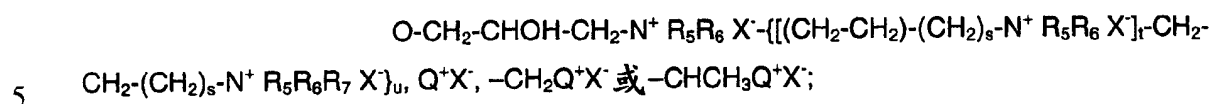
25 K_4 是基团 $\text{Y}-[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-$ 或 $-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^--[[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{X}^-\text{R}_5\text{R}_6]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-]_u$, 这里 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者



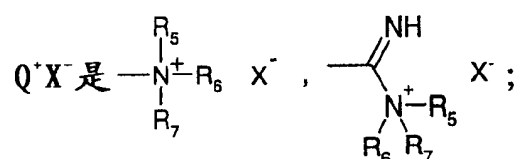
Z 是 -C(O)- 或一个直接键,

如果 Z 是 -C(O)-, 则 K_5 具有 K_4 的含义,

如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是



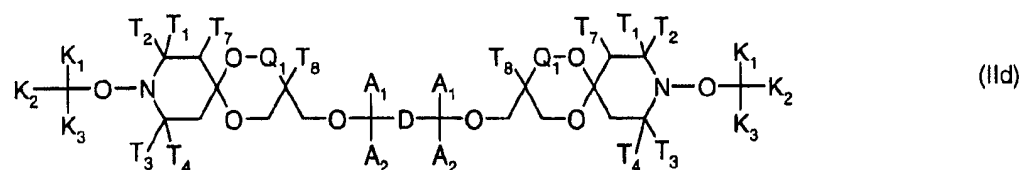
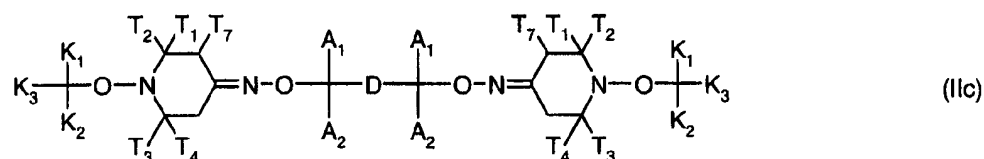
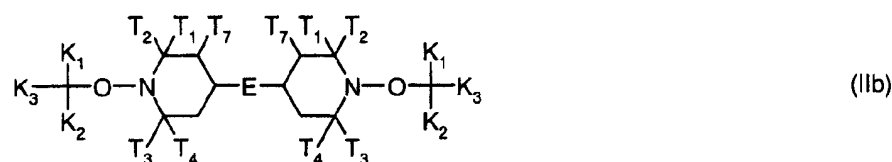
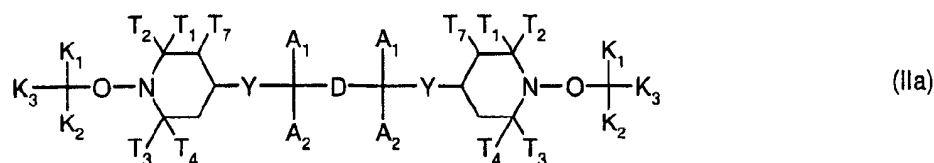
Y 是 -O- 或 -NR₃;

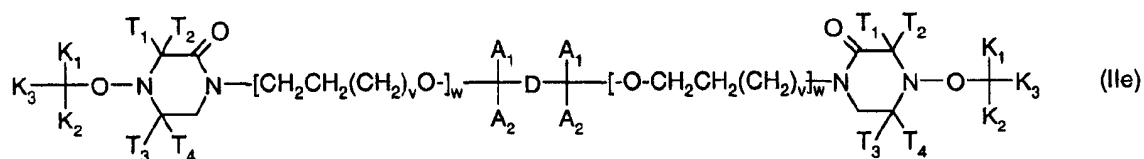


X^- 和其它取代基的定义如上。

在本发明另一实施方案中, 该化合物是式 IIa, IIb, IIc, IIId 或

10 IIe 化合物





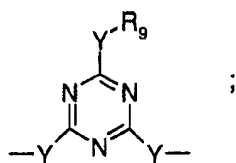
其中

A_1 和 A_2 独立地是氢，或者与它们所键合的碳原子合起来形成一个
5 羰基- $\text{C}(=\text{O})-$;

D 是一个直接键或 $-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ 亚烷基、插入一个或多个 O 、 S 或 NR_9 的
 $-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ 亚烷基， C_5-C_{12} 亚环烷基或亚苯基;

E 是基团 $-\text{NR}_9-(\text{CH}_2)_x-\text{NR}_9-$ ，其中 x 是从 2 到 12 的数字，或者 E 是
以下基团

10



v 是数字 0 至 10， w 是 0 或 1;

Q_1 是一个直接键或 $-\text{CH}_2-$ 基团;

如果 Q_1 是一个直接键，则 T_8 是氢，

15 如果 Q_1 是 $-\text{CH}_2-$ ，则 T_8 是氢、甲基或乙基;

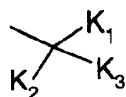
Y 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_9$;

T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基，但至少有一个是乙基;

T_7 是氢或甲基;

$-\text{L}_3(\text{Q}^+\text{X}^-)$ 是基团

20



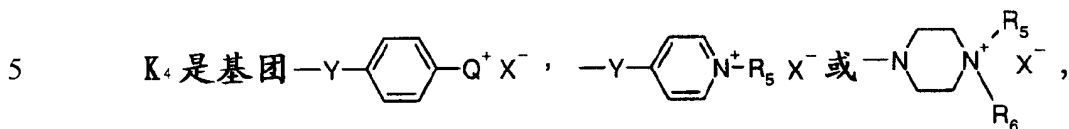
其中

K_1 和 K_2 是氢， C_5-C_{12} 环烷基，苯基或 C_7-C_9 苯基烷基，

K_3 是基团 $-COK_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$, 其中

K_4 是基团 $Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 或 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--[[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-]_u$,

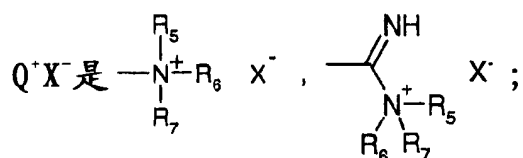
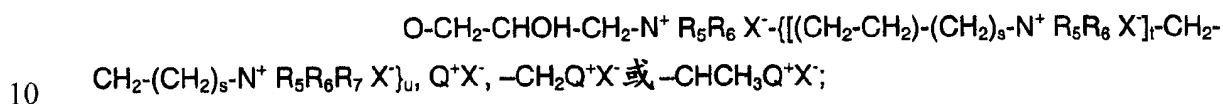
其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者



Z 是 $-C(=O)-$ 或直接键,

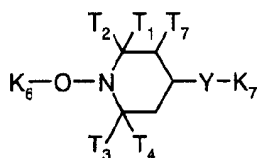
如果 Z 是 $-C(=O)-$, 则 K_5 具有 K_4 的含义,

如果 Z 是直接键, 则 K_5 是

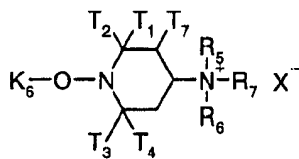


X^- 和其它取代基的定义同上。

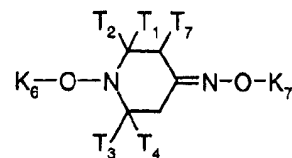
同样优选的还有式 IIIa、IIIb、IIIc、IIId 或 IIIE 化合物



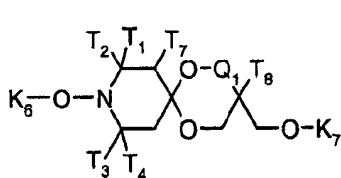
(IIIa)



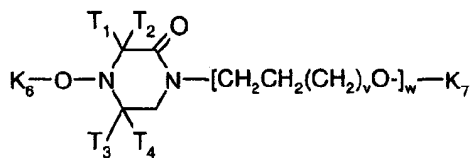
(IIIb)



(IIIc)



(IIId)



(IIIE)

15

T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基, 但至少有一个是乙基;

T_7 是氢或甲基;

Y 是 O 或 NR_9 ;

Q_1 是一个直接键或 $-CH_2-$ 基团;

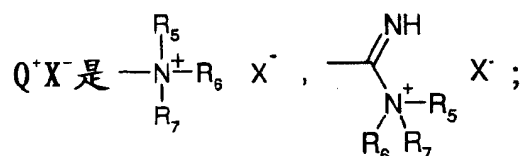
5 如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是氢,

如果 Q_1 是 $-CH_2-$, 则 T_8 是甲基或乙基;

v 是从 0 到 10 的数字, w 是 0 或 1;

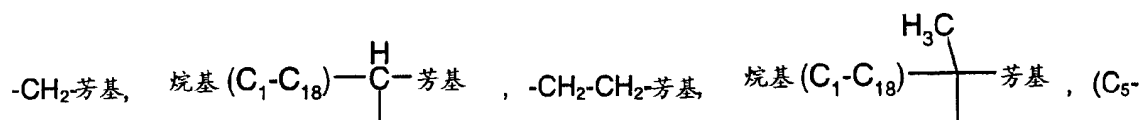
K_7 是基团 $-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^- - \{[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_6-N^+R_5R_6R_7X^-\}_u$, 其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者 K_7 是基团 $-D_1-Q^+X^-$,

10 其中 D_1 是 C_1-C_{12} 亚烷基, 被一个或多个 O 、 S 或 NR_9 插入的 C_1-C_{12} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基或亚苯基;



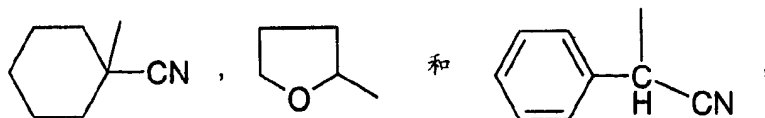
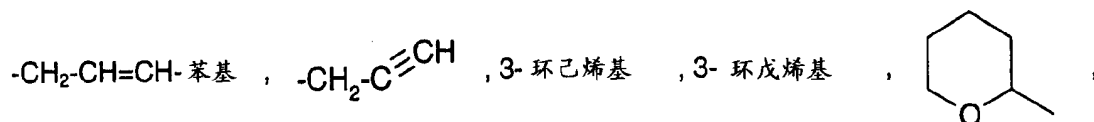
K_6 是选自以下的一个基团

15



C_6 环烷基) $_2CCN$, $(C_1-C_{12}\text{烷基})_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})\text{烷基}$,

$(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-C(O)-(C_6-C_{10})\text{芳基}$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})\text{烷氧基}$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-C(O)-\text{苯氧基}$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-C(O)-N\text{-二}(C_1-C_{12})\text{烷基}$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-CO-NH(C_1-C_{12})\text{烷基}$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-CR_{30}-CO-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$,



其中 R_{30} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基;

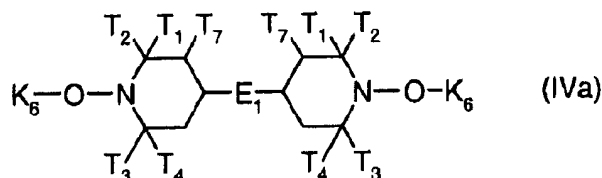
烷基是未被取代的, 或是被一个或多个 $-OH$ 、 $-COOH$ 或 $-C(O)R_{30}$ 基团取代;

- 5 芳基是苯基或萘基, 它们是未被取代的或者被 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基羰基、缩水甘油氧基、 OH 、 $-COOH$ 或 $-COO$ (C_1-C_{12}) 烷基取代;

X^- 和其它取代基的定义同上。

特别适合的是式 IVa 化合物

10

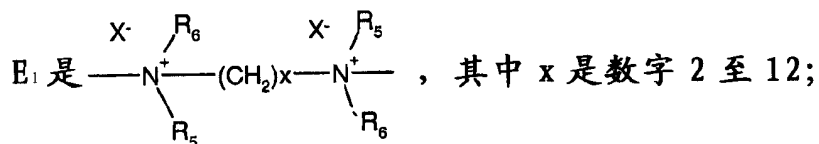


其中

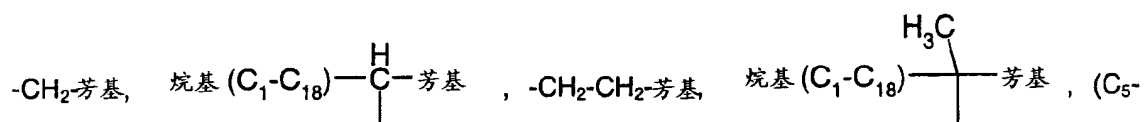
T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基或乙基, 但至少有一个是乙基;

T_7 是氢或甲基;

15

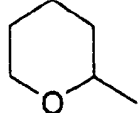


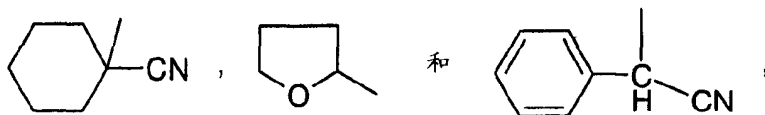
K_6 是选自以下基团



C_6 环烷基) $_2\text{CCN}$, $(C_1-C_{12}\text{烷基})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(C_1-C_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{30}-\text{C(O)}-(C_1-C_{12})\text{烷基}$,

(C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-(C₆-C₁₀)芳基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-(C₁-C₁₂)烷氧基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-苯氧基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-C(O)-N-二(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-CO-NH(C₁-C₁₂)烷基, (C₁-C₁₂)烷基-CR₃₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂-C(CH₃)=CH₂,

-CH₂-CH=CH-苯基, -CH₂-C≡CH, 3-环己烯基, 3-环戊烯基, ,



其中

R₃₀ 是氢或 C₁-C₁₂ 烷基;

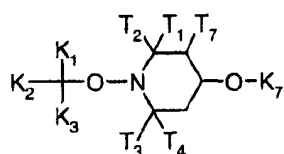
烷基是未被取代的或是被一个或多个-OH、-COOH 或-C(O)R₃₀ 基团

5 取代;

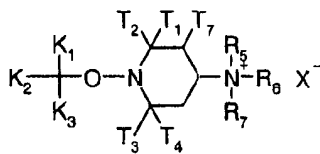
芳基是苯基或萘基, 它们是未被取代的或者被 C₁-C₁₂ 烷基、卤素、C₁-C₁₂ 烷氧基、C₁-C₁₂ 烷基羰基、缩水甘油氧基、OH、-COOH 或-COO(C₁-C₁₂) 烷基取代;

X 和其它取代基的定义同上。

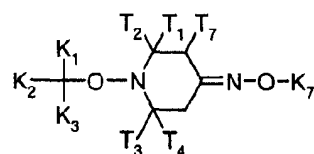
10 还优选式 Va、Vb、Vc、Vd 或 Ve 化合物



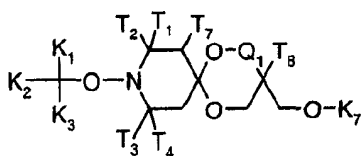
(Va)



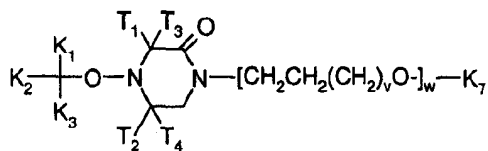
(Vb)



(Vc)



(Vd)



(Ve)

其中

T₁、T₂、T₃ 和 T₄ 独立地是甲基和乙基, 但至少有一个是乙基;

T_7 是氢或甲基;

Q_1 是一个直接键或 $-\text{CH}_2-$ 基团;

如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是氢,

如果 Q_1 是 $-\text{CH}_2-$, 则 T_8 是甲基或乙基;

5 K_1 和 K_2 是氢, C_5-C_{12} 环烷基, 苯基或 C_7-C_9 苯基烷基,

K_3 是基团 $-\text{COK}_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z}-\text{K}_5$, 其中

K_4 是基团 $\text{Y}-[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-$ 或
 $-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^--[[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-]_u$,

其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或者

10 K_4 是基团 $-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}^+\text{X}^-$, $-\text{Y}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{N}^+\text{R}_5\text{X}^-$ 或 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}^+(\text{R}_5)(\text{R}_6)\text{X}^-$;

Z 是 $-\text{C}(0)-$ 或一个直接键,

如果 Z 是 $-\text{C}(0)-$, 则 K_5 具有 K_4 的含义,

如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是

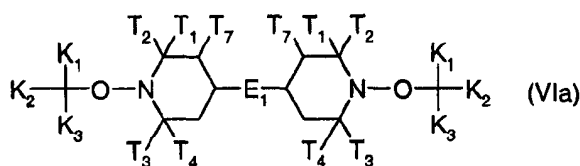
15 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^--[[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-]_u$, Q^+X^- , $-\text{CH}_2\text{Q}^+\text{X}^-$ 或 $-\text{CHCH}_3\text{Q}^+\text{X}^-$;

K_7 是基团 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^--[[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{X}^-]_t-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{X}^-]_u$, 其中 s 和 t 是数字 0-4, u 是 0 或 1; 或是基团 $-\text{D}_1-\text{Q}^+\text{X}^-$, 其中 D_1 是 C_1-C_{12} 亚烷基, 插入一个或多个 O 、 S 或 NR_9 的 C_1-C_{12} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基或亚苯基;

20 Q^+X^- 是 $-\text{N}^+(\text{R}_5)(\text{R}_6)(\text{R}_7)\text{X}^-$, $-\text{C}(\text{NH})(\text{R}_5)(\text{R}_6)(\text{R}_7)\text{X}^-$;

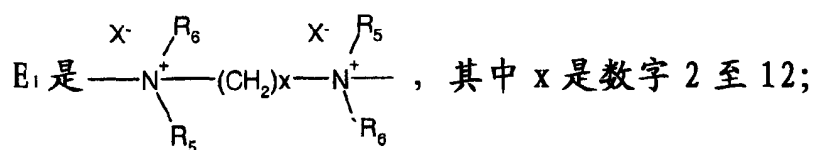
X^- 和其它取代基的定义同上。

还优选式 VIa 化合物



其中

- 5 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 独立地是甲基和乙基，但至少有一个是乙基；
 T_7 是氢或甲基；

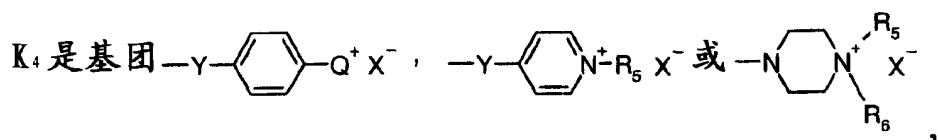


K_1 和 K_2 是氢， C_5 - C_{12} 环烷基，苯基或 C_7 - C_9 苯基烷基，

K_3 是基团 $-COK_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$ ，其中

- 10 K_4 是基团 $Y-[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-$ 或
 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N^+R_5R_6X^--\{[(CH_2-CH_2)-(CH_2)_s-N^+R_5R_6X^-]_t-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+R_5R_6R_7X^-\}_u$,

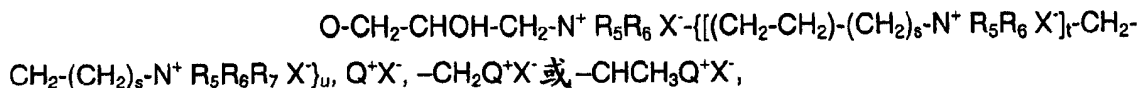
其中 s 和 t 是数字0-4， u 是0或1；或者



Z 是 $-C(0)-$ 或直接键，

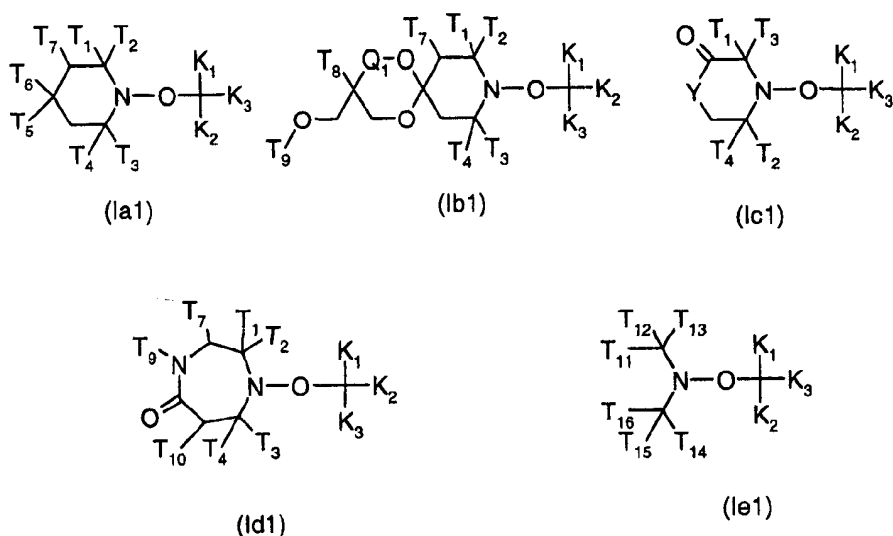
如果 Z 是 $-C(0)-$ ，则 K_5 和 K_4 的含义，

- 15 如果 Z 是一个直接键，则 K_5 是



X^- 和其它取代基的定义如上。

特别有意义的是式Ia1、Ib1、Ic1、Id1或Ie1化合物



其中

Q_1 是一个直接键或 CH_2 ;

5 T_1 和 T_3 是乙基, T_2 和 T_4 是甲基;

T_7 是甲基或 H;

如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是 H;

如果 Q_1 是 CH_2 , 则 T_8 是甲基或乙基;

如果 T_7 是甲基, 则 T_{10} 是 H; 如果 T_7 是氢, 则 T_{10} 是甲基;

10 T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} 、 T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 独立地是甲基或乙基; 或者

T_{11} 是 H, T_{12} 是异丙基, T_{13} 是苯基, T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 是甲基; 或者

T_{11} 是 H, T_{12} 是 $-P(=O)(OC_2H_5)_2$, T_{13} 是叔丁基, T_{14} 、 T_{15} 和 T_{16} 是甲基;

或者

T_{11} 和 T_{14} 是 $-CH_2O-T_9$, T_{12} 和 T_{15} 是甲基或苯基, T_{13} 和 T_{16} 是甲基或乙

15 基; 或者

T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} 、 T_{14} 、 T_{15} 是甲基, T_{16} 是基团 $-CO-O-R_9$ 或 $-CON(R_9)_2$;

或者

T_{11} 、 T_{12} 和 T_{13} 是 $-CH_2OH$, T_{14} 是 H, T_{15} 是异丙基, T_{16} 是苯基;

T_9 是氢、 R_9 或 $-C(O)-R_9$, 其中 R_9 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 链烯基、

20 C_3-C_{18} 炔基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基;

K_1 是 H, K_2 是甲基或乙基,

K_3 是基团 $-CO-K_4$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$;

K_4 是 $-Y-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 或 $-Y-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$, 其中 Y 是 O 或 NR_9 , s 是数字 0 至 2 ;

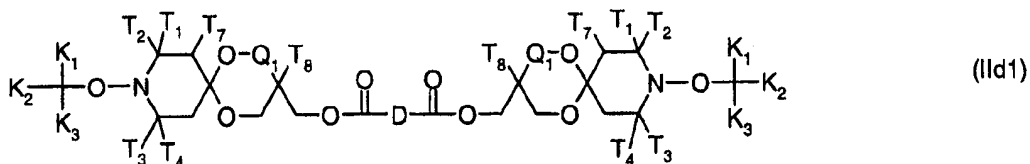
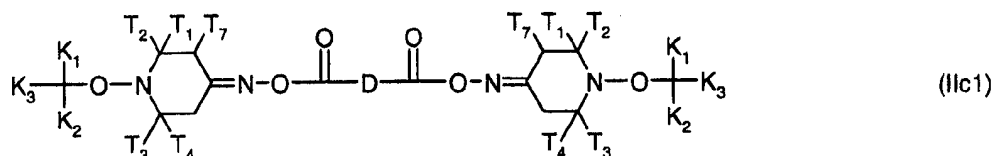
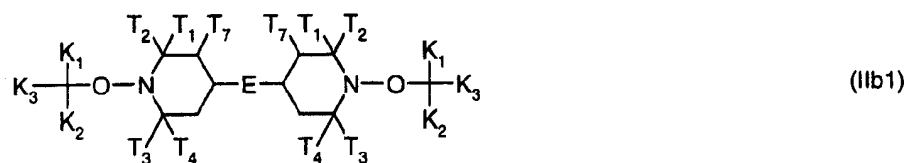
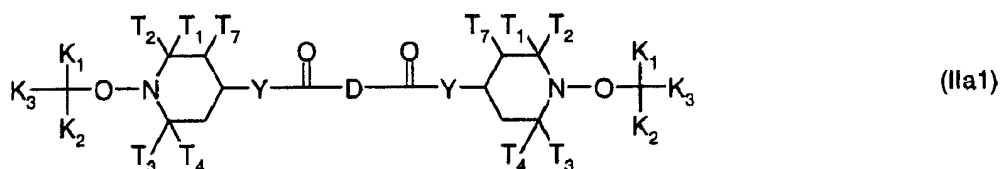
如果 K_3 是 $-\text{C}_6\text{H}_4-Z-K_5$, 则 Z 是 $-CO-$ 或一个直接键;

如果 Z 是 $-CO-$, 则 K_5 具有和 K_4 相同的含义;

- 5 如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是基团 $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 或 $-CH_2N^+R_5R_6R_7X^-$;

X^- 和其它取代基的定义同上。

特别有意义的还有式 IIa1、IIb1、IIc1 或 IId1 化合物



其中

- 15 Q_1 是一个直接键或 CH_2 ,
 T_1 、 T_3 是乙基, T_2 、 T_4 和 T_7 是甲基;

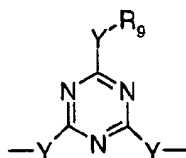
如果 Q_1 是一个直接键, 则 T_8 是 H;

如果 Q_1 是 CH_2 , 则 T_8 是甲基或乙基;

D 是一个直接键、 C_1-C_{12} 亚烷基或亚苯基;

E 是 $-NR_5-(CH_2)_x-NR_5-$, 其中 x 是 2-12, 或是基团

5



其中 Y 是 $=NR_9$;

K_1 是 H, K_2 是甲基或乙基,

K_3 是基团 $-CO-K_4$ 或  $Z-K_5$;

10 K_4 是 $-Y-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 或 $-Y-CH_2-\underset{\Delta}{CHOH}-CH_2-N-CH_2-CH_2-(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$, 其中 Y 是 O 或 NR_9 , s 是数字 0 至 2;

如果 K_3 是  $Z-K_5$, 则 Z 是 $-CO-$ 或直接键;

如果 Z 是 $-CO-$, 则 K_5 具有和 K_4 相同的含义;

如果 Z 是一个直接键, 则 K_5 是基团 $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N-CH_2-CH_2-$
15 $(CH_2)_s-N^+X^-R_5R_6R_7$ 或 $-CH_2N^+R_5R_6R_7X^-$;

X^- 和其它取代基的定义同上。

上述化合物的前体可以按照已知方法制备。

开链烷氧基胺的制备描述于例如 WO 99/03894 或 WO 00/07981
中。基于四烷基吡啶的烷氧基胺描述于例如 GB 2 335 1290 或 GB 2 361
20 235 中。在 GB 2 342 649 中描述了其它的杂环烷氧基胺。

一种很合适的 (但不是唯一的) 将阳离子部分引入烷氧基胺分子
中的方法包括先制备合适的前体烷氧基胺, 然后将其季碱化。这种烷
氧基胺的实例列在表 1 的实施例 1 中。非阳离子的前体可以按照所引述
专利中的多种方法利用带有能季碱化的亲核基团的合适构建单元制
25 备。这类基团的几个实例是伯胺、仲胺或叔胺基团、吡啶基、喹啉基、
异喹啉基、咪唑基、噻唑基、三烷基或三芳基或烷基芳基膦基团或硫
醚基团。它们可以用各式各样的亲电子试剂, 例如烷基卤化物、烷基
磺酸盐、烷基碳酸盐、三烷基铯盐、环氧化物等, 实现季碱化。一种

特殊的情形是通过用酸将所述亲核基团质子化而形成该阳离子部分。该阳离子烷氧基胺的指定的特殊阴离子可以利用例如离子交换剂或者熟知的离子置换作用与不同的阴离子交换。

本发明的另一方面是一种制备单体/聚合物粘土纳米复合分散体的方法，其步骤包括

A) 提供天然或合成粘土的最初水分散体，该粘土可以被部分插层和/或剥离，且具有可交换的阳离子；

向该分散体中加入权利要求 1 的化合物并且至少部分地交换该阳离子；

10 B) 向该分散体中加入至少一种烯属不饱和单体，将该烯属不饱和单体的至少一部分聚合。

粘土矿物通常由水合硅酸铝组成，它们是细粒状具有片状晶形。典型的粘土矿物的晶体结构是由 SiO_4 四面体层与 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 八面体层相连接构成的多层结构。其中形成了所谓的“通道”，它描述的是层状粘土矿物的限定的层间空间。依粘土矿物的不同，该通道中可以含有水和/或其它成分，例如钾、钠或钙阳离子。粘土矿物随其组分层和阳离子的组合而变。粘土矿物通常会发生阳离子的同晶取代，例如， Al^{3+} 或 Fe^{3+} 代替四面体网络中的 Si^{4+} ，或者 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 代替八面体网络中的其它阳离子，这会使粘土结构具有净负电荷。由于这一净电荷，粘土通道内天然存在的元素，例如水分子或钠、钾阳离子，被吸引在粘土层的表面。

25 纳米复合材料是这样的组合物，其组分中至少一种在一维或多维尺度（例如长度、宽度或厚度）处于纳米大小范围。这里使用的纳米复合材料一词代表物质的这样一种状态，其中聚合物分子存在于至少部分被剥离的粘土层之中。

这里使用的术语“插层纳米复合材料”表示在粘土层之间包含规则的插入物的纳米复合材料。

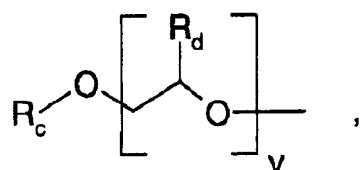
30 这里使用的术语“剥离型纳米复合材料”表示一种纳米复合材料，其中在形成纳米/微米尺度复合结构的基质（低聚物/聚合物）中分散着 1 nm 厚的粘土层。

粘土矿物是市售商品，例如 Süd-Chemie Inc., Germany 供应的商品。

- 烯属不饱和单体或低聚物优选选自乙烯，丙烯，正丁烯，异丁烯，苯乙烯，取代的苯乙烯，共轭双烯，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)丙烯酸酐，(烷基)丙烯酸盐，(烷基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯腈，(烷基)丙烯酰胺，
- 5 乙烯基卤化物或 1, 1-二卤乙烯。

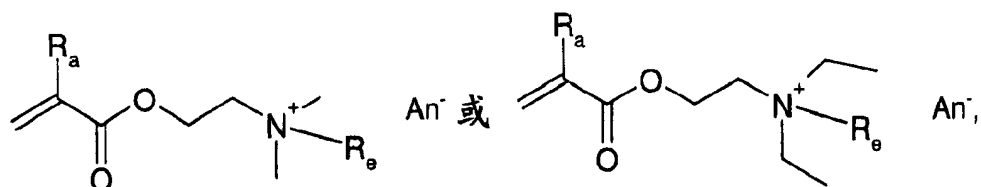
- 烯属不饱和单体特别是乙烯，丙烯，正丁烯，异丁烯，异戊二烯，1, 3-丁二烯， α -C₅-C₁₈ 烯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，对甲基苯乙烯或者式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 化合物，其中 R_a 是氢或 C₁-C₄ 烷基， R_b 是 NH_2 、 $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ 、缩水甘油醚基、未被取代的 C₁-C₁₈ 烷氧基、插入至少一个 N
- 10 和/或 O 原子的 C₂-C₁₀₀ 烷氧基、或羟基取代的 C₁-C₁₈ 烷氧基，未被取代的 C₁-C₁₈ 烷基氨基，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^- 是一价有机酸或无机酸的阴离子；Me 是一价金属原子或铵离子；Z 是氧或硫。

- 15 作为插入至少一个 O 原子的 C₂-C₁₀₀ 烷氧基的 R_a 的实例是下式基团



- 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 是从 1 到 50 的数字。这些单体是例如通过将相应的烷氧基化醇
- 20 或酚进行酰化，由非离子表面活性剂衍生得到。重复单元可以由环氧乙烷、环氧丙烷或二者的混合物衍生形成。

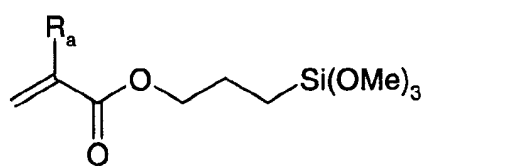
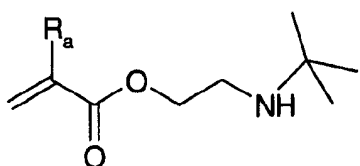
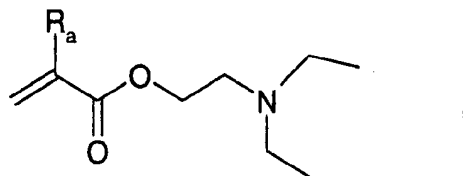
合适的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的其它实例给出如下。



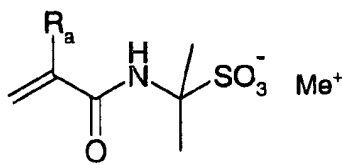
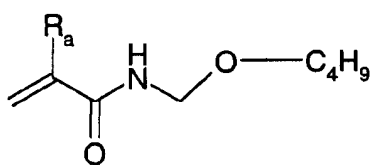
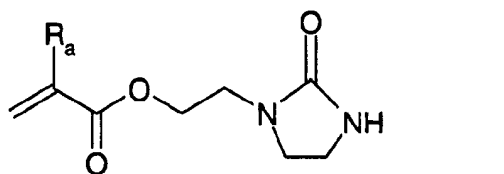
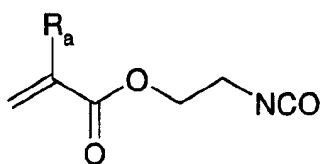
- 25 其中 An^- 和 R_a 的定义如上， R_e 是甲基或苄基。 An^- 优选是 Cl^- 、 Br^- 或

$^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_3$ 。

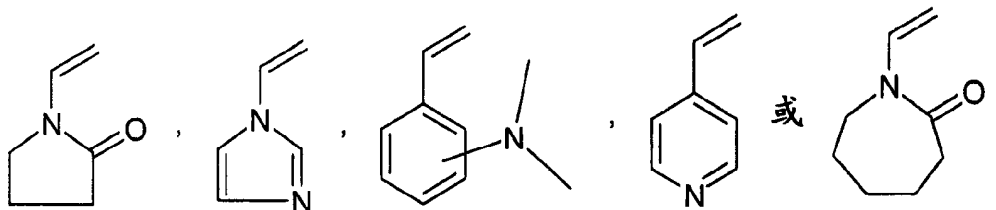
其它的丙烯酸酯单体是



5



合适的非丙烯酸酯单体的实例是



10

优选 R_a 是氢或甲基, R_b 是 NH_2 , 缩水甘油醚基, 未取代的或被羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基, 未被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基氨基, 二 ($\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基) 氨基, 羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基氨基或者羟基取代的二 ($\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基) 氨基;

和 Z 是氧。

合适的烯属不饱和单体还有苯乙烯，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基酯，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基酯，(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。

在一种优选的方法中，烯属不饱和单体是选自甲基丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯，丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯，(甲基)丙烯酸异冰片基酯，(甲基)丙烯酸月桂酯，(甲基)丙烯酸烯丙酯，(甲基)丙烯酸硬脂酯，丙烯酸，衣康酸，甲基丙烯酸，丁二烯，乙酸乙烯基酯，叔碳酸乙烯酯，苯乙烯，(甲基)丙烯酸羟乙酯，(甲基)丙烯酸羟丙酯，乙烯基芳族单体，二乙烯基苯，二乙烯基吡啶，二乙烯基甲苯，邻苯二甲酸二烯丙酯，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，二乙烯基二甲苯，二乙烯基乙基苯，二乙烯基砷，二乙烯基酮，二乙烯基硫，马来酸二烯丙酯，富马酸二烯丙酯，丁二酸二烯丙酯，碳酸二烯丙酯，丙二酸二烯丙酯，草酸二烯丙酯，己二酸二烯丙酯，癸二酸二烯丙酯，癸二酸二乙烯酯，酒石酸二烯丙酯，硅酸二烯丙酯，丙三羧酸三烯丙酯，乌头酸三烯丙酯，柠檬酸三烯丙酯，磷酸三烯丙酯，N，N-亚甲基二甲基丙烯酰胺，N，N-亚甲基二甲基丙烯酰胺，N，N-亚乙基二丙烯酰胺，三乙烯基苯以及乙二醇、丙三醇、季戊四醇、间苯二酚、二醇的一硫和二硫代衍生物的聚乙烯基醚和它们的组合物。

特别优选的是这样一种方法，其中加入含酸的不饱和单体，该单体是选自甲基丙烯酸酐，马来酸酐，衣康酸酐，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，马来酸，富马酸，丙烯酰氧基丙酸，(甲基)丙烯酰氧基丙酸，苯乙烯磺酸，甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷，磺酸，甲基丙烯酸二氧磷基乙酯，该含酸单体的相应的盐，以及它们的混合物。

在本发明的一项实施方案中，在实施该方法时先将步骤 A) 中的水相至少部分地去除，然后再进行步骤 B)。

还可以在步骤B)中另外加入一种有机溶剂。

优选的方法中,通过加热,在60-160℃的温度下进行聚合反应。

优选的方法中,按照粘土重量的1-100%加入式I或式II化合物。

步骤B)中加入的烯属不饱和单体和步骤A)中至少部分地被式I
5 或式II化合物插层的粘土之重量比优选为500:1至1:5。

在本发明的一项具体实施方案中,该方法实施时在步骤A)中还加入一种选自阳离子表面活性剂的阳离子型化合物。

典型的表面活性剂是氨基酸或烷基铵离子。

氨基酸表面活性剂由COOH基团传递给NH₂基团一个质子,形成一个
10 个NH₃⁺基团,它可以与粘土矿物的阳离子交换。

例如,烷基铵离子是CH₃-(CH₂)_n-NH₃⁺,其中n是1-18。据信该烷基铵阳离子容易与处在粘土片晶之间的天然存在的阳离子交换,形成插层状态。

还可以用与第一种不同的第二种烯属不饱和单体重复步骤B),形成嵌段共聚物。
15

该粘土可以是天然的或合成的粘土矿物。

当粘土矿物是合成粘土时,它可以用气相法或溶胶-凝胶法制备,例如SiO₂[如Degussa的Aerosil[®]; DuPont的Ludox[®]; Nissan Chemical的Snowtex[®]; Bayer的Levasil[®];或Fuji Silysia Chemical的Sylsilia[®]];
20 胶体二氧化硅[例如Klebosol[®]],或有机溶胶[例如Clariant的Highlink[®] OG]。

典型的粘土是天然或合成的层状硅酸盐,它可以是亲有机物质改性的蒙脱石[例如Nanocor的Nanomer[®]或Suedchemie的Nanofil[®]],膨润土[例如Southern Clay Products的Cloisite[®]],贝得石,锂蒙脱石,皂石,囊脱石,锌蒙脱石,蛭石,伊利石,麦羟硅钠石,水羟硅钠石或斯皂石。
25

这些材料以其天然形式或部分插层的形式在市场上销售。

特别优选的是这样一种方法,其中天然或合成粘土是选自绿土、层状硅酸盐、蒙脱石、皂石、贝得石、囊脱石(montronite)、锂蒙脱石、斯皂石、蛭石、高岭石、多水高岭石(hallosite),合成的层状硅酸盐及其混合物。
30

最优选的是蒙脱石。

本发明的另一方面是可以由上述方法得到的单体/聚合物粘土纳米复合分散体，含有部分插层和/或部分剥离的天然或合成粘土及一种上述化合物的水分散体的组合物，以及另外还含有一种烯属不饱和单体和/或有机溶剂的组合物。

- 5 本发明的又一方面是由式 I 或式 II 化合物对于烯属不饱和单体的聚合反应的应用和可根据上述方法得到的单体/聚合物粘土纳米复合分散体作为添加剂在油漆、涂料、油墨、粘合剂、活性稀释剂或热塑性材料中的应用。

以下实施例示例说明了本发明。

10

A) 化合物的制备实施例

实施例 A1: 氯化{4-[1-(4-叔丁基-2, 2-二乙基-6, 6-二甲基-3-氧代-哌嗪-1-基氧)乙基]苄基}三乙基铵(化合物 101, 表 1)

- 15 a) 1-叔丁基-4-[1-(4-氯甲基苄基)乙氧基]-3, 3-二乙基-5, 5-二甲基哌嗪-2-酮

- 20 向 13.4 g (0.052 mol) 1-叔丁基-3, 3-二乙基-5, 5-二甲基哌嗪-2-酮-4-N-氧自由基(按照德国专利 DE 19949352 A1 制备)和 8 g (0.052 mol) 4-氯甲基苯乙烯在 320 ml 乙醇中的溶液加入 5 g (0.00788 mol) (S, S)-Jacobsen 催化剂。随后依次加入 9.6 ml (0.052 mol) 叔丁基过氧化氢(70%水溶液)和 4 g (0.010 mol) 硼氢化钠。将混合物在室温于氮气下搅拌 20 小时, 随后减压蒸发。残余物用 50 ml 水稀释, 然后用 2 × 50 ml 二氯甲烷萃取。萃取液用 MgSO₄ 脱水, 在硅胶上用色谱法(己烷-乙酸乙酯, 2 : 1)纯化。纯级分自戊烷中结晶后, 得到 4.5 g 标题化合物, mp. 66-68°C。

- 25 C₂₃H₃₇ClN₂O₂ (409.02) 计算值: C: 67.54%, H 9.12%, N 6.85; 实验值: C 67.58%, H 9.16%, N 6.77%。

b) 季碱化

- 30 向 20 ml 三乙胺在 20 ml 乙腈中的溶液加入 4 g (0.0098 mol) a) 中得到的产物。将溶液在 60°C 搅拌 10 小时后蒸发。将固体残余物悬浮在 30 ml 叔丁基甲基醚中, 过滤并干燥。得到 4.7 g 白色粉末状的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.57-7.49 m (2ArH), 7.41-7.38 m (2 ArH), 4.93-4.69 m (3H), 3.57-3.37 m (6 H), 3.21-2.93 m (2H), 2.0-0.62 m (37 H).

实施例 A2: 碘化 4-[4-[1-(4-叔丁基-2, 2-二乙基-6, 6-二甲基-3-氧代哌嗪-1-基氧) 乙基] 苯甲酰]-1, 1-二甲基哌嗪-1-鎓盐 (化合物 102, 表 1)

a) 1-叔丁基-2, 3-二乙基-5, 5-二甲基-4-[1-[4-(4-甲基哌嗪-1-羰基) 苯基] 乙氧基] 哌嗪-2-酮

向 0.5 g (0.00124 mol) 4-[1-(4-叔丁基-2, 2-二乙基-6, 6-二甲基-3-氧代哌嗪-1-基氧) 乙基] 苯甲酸 (按照 W0 01/02345 A2 制备) 在 10 ml 二氯甲烷中的溶液加入 0.4 g (0.00248 mol) 羰基二咪唑。将该混合物在室温和氩气下搅拌 30 分钟。随后加入 0.275 ml (0.00248 mol) N-甲基哌嗪, 将溶液再搅拌 12 小时。然后用 3×5 ml 水洗该溶液。用 MgSO_4 脱水后蒸发。残余物在硅胶上色谱法纯化 (己烷-乙酸乙酯, 2 : 1), 得到 0.46 g 粘性油状标题化合物。

15

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.39-7.28 m (4 ArH), 4.75-4.69 m (1H), 4-0.65 m (41H).

b) 季碱化

向 1 g (0.002 mol) a) 中得到的产物在 2 ml 乙腈中的溶液加入 2 ml 甲基碘, 将该溶液在室温下搅拌 1 小时。蒸发后得到 1.2 g 标题化合物, 为黄色粉末。

20

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 7.45 s(4 ArH), 4.79-4.73 m (1H), 4.1-0.58 m (43H).

实施例 A3: 溴化 {3-[2-(2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧) 丙酰氨基] 丙基} 乙基二甲基铵 (化合物 103, 表 1)

a) 2-氯-N-(3-二甲基氨基丙基) 丙酰胺

25

以一定的速度向 12.25 g (0.1 mol) 2-氯丙酸甲酯中加入 10.25 g (0.1 mol) 3-二甲基氨基-1-丙胺, 使得反应温度保持低于 40°C 。室温下搅拌该混合物 4 小时, 随后在 $40^\circ\text{C}/1$ 毫巴下蒸发。接着蒸馏出

反应中形成的甲醇，得到 18.4 g 无色油状的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.47 bs (NH), 4.41-4.34 q(1H), 3.40-3.34 m(2H), 2.47-2.40 m(2H), 2.24 s (6H), 1.70-1.68 d (3H), 1.73-1.64 m (2H)

5 b) 2-(2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)丙酰胺

在氩气下向 13.85 g (0.07 mol) 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-N-氧自由基 (按照 DE 2621841 制备) 在 70 ml 乙酸乙酯中的溶液依次加入 13.9 g (0.14 mol) 氯化亚铜和 24.25 g (0.14 mol) 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)。随后在 10 分钟内逐滴加入 14.95 g (0.0735 mol) 步骤 a) 中得到的产物。室温下搅拌该混合物 12 小时，然后再加入 3.05 g a) 中制备的氯酰胺、2 g CuCl 和 4.3 ml PMDETA, 20 ml 乙酸乙酯和 10 ml DMF。将混合物在室温下再搅拌 96 小时。将该悬浮液过滤，滤饼用 100 ml 乙酸乙酯洗。滤液用 3×100 ml 水洗，然后用 2×60 ml 的 1% EDTA 二钠盐水溶液洗，用 MgSO_4 脱水。残余物在硅胶上色谱法纯化 (己烷-乙酸乙酯, 2 : 1)。得到 7.7 g 粘稠黄色油状标题化合物。

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2$ (355.8), 实验值: $\text{MH}^+=356.3$ (APCI-MS)。

20 c) 季碱化

向 7.6 g (0.0214 mol) 步骤 b) 产物在 10 ml 乙腈中的溶液加入 10 ml 乙基溴，将溶液在室温下搅拌 12 小时。蒸发后得到 9 g 白色粉末状的标题化合物。

$[\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_2]^+ \times \text{Br}^- = [384.64] \times [79.904]$; 实验值 M^+ (阳离子) = 384.6 (直接输注 ESI-MS)

25

实施例 A4: 溴化 {3-[2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)丙酰氨基]丙基} 乙基二甲基铵 (化合物 104, 表 1)

30 a) 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)丙酰胺

在氩气下向 21.4 g (0.1 mol) 2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-

三甲基哌啶-1-N-氧自由基（按照 DE 19909767 A1 制备）在 50 ml DMF 中的溶液加入 19.8 g (0.2 mol) 氯化亚铜。随后在 20 分钟内加入 34.7 g (0.2 mol) 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) 和 22.1 g (0.11 mol) 2-氯-N-(3-二甲基氨基丙基) 丙酰胺（按照实施例 3 制备）。加入时
5 温度保持低于 40℃。将混合物在室温保持 4 小时，然后加 500 ml 水和 150 ml 二氯甲烷。分离出有机相，水相用 2 × 100 ml 二氯甲烷萃取。有机相用 5 × 100 ml 水洗，然后用 3 × 60 ml 1% EDTA 二钠盐水溶液洗，用 MgSO₄ 脱水后蒸发，得到粘稠的黄色油状标题化合物 33.55 g。

10

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.34-7.14 bs (1H), 4.29-4.20 m (2H), 3.6-3.1 m (2H), 2.6-0.83 m (30H), 2.22 s (6 H).

b) 季碱化

向 28.35 g (0.076 mol) 步骤 a) 得到的产物在 25 ml 乙腈中的溶液加入 25 ml 乙基溴，室温下搅拌该溶液 12 小时。蒸发后得到 36.5
15 g 白色粉状标题化合物。

$[\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3]^+ \times \text{Br}^- = [400.626] \times [79.904]$; 实验值 M^+ (阳离子) = 400.4 (直接输注 ESI-MS)。

实施例 A5: 溴化[3-(2-{N-叔丁基-N-[1-(二乙氧基磷酰)-2, 2-二甲基丙基]氨基氧}丙酰氨基)丙基]乙基二甲基铵(化合物 105, 表
20 1)

a) 1-{叔丁基-[1-(3-二甲基氨基丙基氨甲酰)乙氧基]氨基}-2, 2-二甲基丙基) 膦酸二乙酯

与实施例 A4 相似，由在 10 ml DMF 中的 5.01 g (0.017 mol) N-(1, 1-二甲基乙基)-N-(1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基)-N-氧自由基（根据 Macromolecules (2000), 33 (4), 1141-1147 制备）、3.35 g (0.034 mol) CuCl、5.9 g (0.034 mol) PMDETA 和 3.95 g (0.0196 mol) 2-氯-N-(3-二甲基氨基丙基) 丙酰胺（根据实施例 A3 制备），得到 5.6 g 粘稠的黄色油状标题化合物（反应时间
30 19 小时）。

$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}$ (451.59), 计算值 C 55.85%, H 10.27%, N 9.31%;

实验值 C 55.09%, H 9.91%, N 8.86%。

b) 季碱化

向 4.95 g (0.011 mol) 步骤 a) 中得到的产物在 23 ml 乙腈中的溶液加入 3.3 ml 乙基溴, 室温下搅拌该溶液 17 小时。将悬浮液蒸发, 残余物悬浮在 25 ml 乙醚中过滤, 得到 5.45 g 白色粉末状标题化合物。

实施例 A6: 溴化{3-[2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-1-(1-苯基乙氧基)哌啶-4-亚基氨基氧]丙基}乙基二甲基铵(化合物 106, 表 1)

a) 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-1-(1-苯基乙氧基)哌啶-4-酮-0-(3-二甲基氨基丙基)脞

向氢氧化钠(4.36 g, 0.1 mol, 55%矿物油中)在 DMF (30 ml) 中的浆体逐滴加入 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-1-(1-苯基乙氧基)哌啶-4-酮脞(16.6 g, 0.05 mol, 按照 WO 02/100831 A1 制备)溶液。将该混合物在 25℃搅拌 150 分钟, 然后在 1 小时内加入 3-二甲基氨基丙基氯(9.48 g, 0.06 mol)。室温下搅拌混合物 18 小时, 然后将 DMF 减压蒸发。残余物溶在乙酸乙酯(100 ml)中, 用水(2 × 25 ml)洗, 用 MgSO₄脱水后蒸发。在硅胶柱上色谱分离(己烷-乙酸乙酯, 1 : 1)。得到 12.55 g 无色油状标题化合物。

MS (DEP-C1), C₂₅H₄₃N₃O₂ (417.64), 实验值 418 (100, [M+H]⁺)。

b) 季碱化

向 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基-1-(1-苯基乙氧基)哌啶-4-酮-0-(3-二甲基氨基丙基)脞(10.2 g, 0.0244 mol)在乙腈(12 ml)中的溶液加入乙基溴(7.5 ml)。室温下搅拌该溶液 24 小时, 然后蒸发。将残余物溶于二氯甲烷, 用 MgSO₄脱水, 蒸发后得到 11.5 g 白色粉末状标题化合物。

MS (ESI), 阳离子 C₂₇H₄₈N₃O₂ (446.4), 实验值 446.9。

实施例 A7: 溴化{3-[2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)丙酰氨基]丙基}乙基二甲基铵对苯二甲酸盐(化合物 107,

表 1)

a) 对苯二甲酸二(2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-N-氧-4-基)酯

向 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-4-羟基-N-氧自由基(25.72 g, 0.12 mol, 按照 DE 19909767 A1 制备)在二氯甲烷(80 ml)和吡啶(30 ml)中的溶液加入对苯二甲酰氯(12.2 g, 0.06 mol)。将混合物搅拌 72 小时, 然后用二氯甲烷(100 ml)和水(100 ml)稀释。有机层用水(2 × 50 ml)洗, 用 $MgSO_4$ 脱水后蒸发。残余物在硅胶柱上色谱分离(500 g, 己烷-乙酸乙酯, 4 : 1)。得到 31.85 g 粘稠的红色油状标题化合物。

b) 对苯二甲酸二-[1-[1-(3-二甲基氨基丙基氧甲酰)乙氧基]-2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-4-基]酯

对苯二甲酸二(2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-N-氧-4-基)酯(16.76 g, 0.03 mol)、 $CuCl$ (11.9 g, 0.12 mol)、 $PMDETA$ (20.8 g, 0.12 mol)和 2-氯-N-(3-二甲基氨基丙基)丙酰胺(13.7 g, 0.071 mol)按照实施例 A3 中所述反应, 得到 21.1 g 标题化合物, 为无定形固体。

$MS (APCI)$, $C_{48}H_{84}N_6O_8$ (873.24): 实验值 $M^+ = 872.8$ 。

c) 季碱化

向对苯二甲酸二[1-[1-(3-二甲基氨基丙基氧甲酰)乙氧基]-2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-4-基]酯(11.0 g, 0.0125 mol)在乙腈(20 ml)中的溶液加入乙基溴(7.5 ml)。室温下搅拌该混合物 17 小时, 然后蒸发, 得到 14.1 g 标题化合物, 为无色的无定形固体。

$MS (ESI)$, 阳离子 $C_{52}H_{94}N_6O_8$ (930.7); 实验值 931.8。

实施例 A8: 乙基-[3-[2-(4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-基氧)丙酰氨基]丙基]二甲基溴化铵(化合物 108, 表 1)

a) N-(3-二甲基氨基丙基)-2-(4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-基氧)丙酰胺

4-羟基-TEMPO(25.84 g, 0.15 mol)、 $CuCl$ (29.7 g, 0.3 mol)、

PMDETA (52.0 g, 0.3 mol) 和 2-氯-N-(3-二甲基氨基丙基)丙酰胺 (35.75 g, 0.18 mol) 按照实施例 A3 中所述反应。经萃取后处理, 残余物的最后纯化通过自甲苯 (45 ml) 和己烷 (50 ml) 中结晶完成, 得到 31.13 g 标题化合物, 为白色固体, 熔点 85-88℃。

- 5 $C_{17}H_{35}N_3O_3$ (329.49), 计算值/实验值 (%): C 61.97/61.85, H 10.71/10.55, N 12.75/12.61.

b) 季碱化

- 10 向 N-(3-二甲基氨基丙基)-2-(4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-基氧)丙酰胺 (10.9 g, 0.033 mol) 在乙腈 (30 ml) 中的溶液加入乙基溴 (9.85 ml)。将混合物在室温下搅拌 22 小时, 然后蒸发, 得到 14.7 g 标题化合物, 为无色的无定形固体。

MS (ESI) 阳离子 $C_{19}H_{40}N_3O_3$ (358.3); 实验值 358.6。

- 15 实施例 A9: 溴化{3-[2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-2-甲基丙酰氨基]丙基}乙基二甲基铵 (化合物 109, 表 1)

- 20 向 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基丙酰胺 (20.5 g, 0.053 mol, 化合物 110) 在乙腈 (35 ml) 中的溶液加入乙基溴。将混合物于室温下搅拌 18 小时, 然后蒸发, 得到 26.63 g 标题化合物, 为无色固体。

MS (ESI) 阳离子 $C_{23}H_{48}N_3O_3$ (414.4): 实验值 414.5。

实施例 A10: 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基丙酰胺 (化合物 110, 表 1)

- 25 **a) 2-溴-N-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基丙酰胺**

- 30 在 50 分钟内向 3-二甲基氨基丙胺 (25 ml, 0.1 mol) 在 THF (50 ml) 中的溶液逐滴加入溴代异丁酰溴 (23.0 g, 0.1 mol), 其间保持温度在 0-10℃。将混合物在室温下再搅拌 3 小时, 随后减压蒸除 THF。向残余物中加水 (20 ml), 混合物用叔丁基甲基醚 (2 × 30 ml) 和乙酸乙酯 (30 ml) 萃取。合并的萃取液用饱和 NaCl 溶液 (10 ml) 洗, 用 $MgSO_4$ 脱水, 蒸发后得到 24.1 g 标题化合物, 为无色油状物。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.51 (bs, NH), 3.39-3.34 (m, CH_2), 2.47-2.43 (t, CH_2), 2.25 (s, 2 x CH_3), 1.94 (s, 2 x CH_3), 1.72-1.64 (m, CH_2)

b) 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基丙酰胺

5 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-4-羟基-N-氧 (12.86 g, 0.06 mol, 按照 DE 19909767 A1 所述制备)、 CuCl (11.9 g, 0.12 mol)、 PMDETA (20.8 g, 0.12 mol) 和 2-溴-N-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基丙酰胺 (16.5 g, 0.066 mol) 按照实施例 A3 中所述进行反应, 得到 23.6 g 标题化合物, 为无定形固体。

10

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.4-7.25 (bs, NH), 4.19-4.11 (m, 1H), 3.44-3.24 (m, 2H), 2.39-0.79 (m, 39H).

实施例 A11: 氯化苄基-{3-[2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-2-甲基丙酰氨基]丙基}二甲基铵(化合物 111, 表 1)

15 向 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基丙酰胺 (2.2 g, 0.0057 mol, 化合物 110) 在乙腈 (3 ml) 中的溶液加入苄基氯 (0.87 g, 0.0069 mol), 将混合物在室温下搅拌 19 小时后蒸发。残余物用乙醚研制以除去过量的苄基氯, 滤出固体, 干燥后得到 3.0 g 标题化合物, 为无色的无定形固体。

20 MS (ESI) 阳离子 $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{O}_3$ (476.4): 实验值 476.4。

实施例 A12: 氯化苄基-{3-[2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)丙酰氨基]丙基}二甲基铵(化合物 112, 表 1)

25 向 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)-N-(3-二甲基氨基丙基)丙酰胺 (10.1 g, 0.0272 mol) 在乙腈 (15 ml) 中的溶液加入苄基氯 (3.8 g, 0.03 mol), 将混合物在室温下搅拌 18 小时后蒸发。残余物用乙醚研制以除去过量的苄基氯, 滤出固体, 干燥后得到 13.1 g 标题化合物, 为无色的无定形固体。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOH-d_4): 7.60-7.51 (m, C_6H_5), 4.56 (s, CH_2), 4.25-4.15 (m, 2H), 3.35-3.29 (m, 4H), 3.06 (s, 6H), 2.15-0.80 (m, 29H).

实施例 A13: 溴化{3-[2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)丙酰氨基]丙基}三丁基磷(化合物 113, 表 1)

5 a) 2-溴丙酸 3-溴丙酯

在 20 分钟内向 2-溴丙酰溴 (17.9 g, 0.079 mol) 在甲苯 (75 ml) 中的溶液加入 3-溴丙醇 (10.75 g, 0.075 mol), 其间保持温度为 15-20 $^{\circ}\text{C}$ 。室温下搅拌该混合物 6 小时, 然后在激烈搅拌下倒入 1 M Na_2CO_3 溶液 (80 ml) 中。分离出有机层, 用水洗 (3×50 ml),
10 用 MgSO_4 脱水, 蒸发后得到 19.75 g 标题化合物, 为无色油状物。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 4.42-4.24 (m, $\text{CH}+\text{CH}_2$), 3.55-3.47 (t, CH_2), 2.27-2.19 (m, CH_2), 1.84-1.82 (d, CH_3).

b) 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)丙酸 3-溴丙酯

15 2, 6-二乙基-2, 3, 6-三甲基哌啶-4-羟基-N-氧自由基 (10.7 g, 0.05 mol, 按 DE 19909767 A1)、 CuCl (9.9 g, 0.1 mol)、 PMDETA (17.3 g, 0.1 mol) 和 2-溴丙酸 3-溴丙酯 (17 g, 0.055 mol) 按照实施例 A3 所述反应, 得到 16.4 g 标题化合物, 为无色油状物。

20 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 4.38-4.17 (m, 4H), 3.54-3.46 (m, 2H), 2.23-0.79 (m, 28H).

c) 季碱化

向 2-(2, 6-二乙基-4-羟基-2, 3, 6-三甲基哌啶-1-基氧)丙酸 3-溴丙基酯 (4.08 g, 0.01 mol) 在乙腈 (5 ml) 中的溶液加入三丁基磷 (3 ml, 0.012 mol)。将该溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 于氩气下搅拌 23 小时。
25 蒸除溶剂, 残余物用乙醚研制 (2×50 ml) 以除去多余的磷。将在乙醚中不溶的油状残余物干燥, 得到 6.45 g 标题化合物, 为粘稠的树脂状物。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 4.38-4.13 (m, 4H), 2.66-2.47 (m, 8H), 2.1-0.83 (m, 49H).

这些化合物总结在表 1 中。

5 表 1

编号	结构	编号	结构
101		102	
103		104	
105		106	
107		108	

109		110	
111		112	
113			

B) 应用实施例 聚合的证明

丙烯酸正丁酯用阳离子型烷氧基胺 (NOR) 聚合

- 5 在纯的丙烯酸正丁酯单体中试验阳离子型 NOR: 在一只装有真空和氮气进管及磁搅拌器的 50 ml 圆底烧瓶中将 10 g 丙烯酸正丁酯 (BASF, 工业品) 与 1.5 mol% 的阳离子烷氧基胺 (NOR) 混合, 抽空并用氮气吹洗 3 次, 在油浴中于 140℃ (实施例 B1-B4) 和充分搅拌下聚合 7-20 小时。转化率用 $^1\text{H-NMR}$ 测定, M_n 和 PDI 在 THF 中用 GPC 测定, 数值是以 PS 作标准样的数值。聚合结果列在表 2 中。
- 10

表 2

NOR	时间	转化率% (¹ H-NMR)	M _n (实验值)	PDI
实施例 B1 化合物 101	17 h	90%	6980	1.47
实施例 B2 化合物 102	20 h	78%	5470	1.24
实施例 B3 化合物 103	7 h	70%	6660	1.68
实施例 B4 化合物 104	7 h	60%	5080	1.46
实施例 B5 化合物 106	7 h	42%	3770	1.35
	120℃ 7 h 140℃			
		94%	6600	1.49
实施例 B6 化合物 107	22h 140℃	76%	4000	1.88
实施例 B7 化合物 110	5h 140℃	71%	6150	1.21
实施例 B8 化合物 111	7h 140℃	65%	6270	1.34
实施例 B9 化合物 112	7h 140℃	58%	3680	2.18

- 5 表 2 中的结果清楚地表明, 所有化合物均能引发丙烯酸正丁酯的受控聚合。

C) 应用实施例 片状硅酸盐用阳离子 NOR 插层

实施例 C1: Nanofil EXM 588 (得自德国 Süd Chemie 的蒙脱石型层状

10 硅酸盐) 用化合物 101 插层

在 50 ml 圆底烧瓶中将 2.0 g Nanofil EXM 588 分散在 30 ml 化合物 101 的 0.05 M 水溶液中并在室温下磁力搅拌 24 小时。在 2000 rpm (相当于约 850 g) 下离子 (IEC Centra GP8 Zentrifuge, 100-180 ml 玻璃容器) 20 分钟后, 取上层清液样品, 用紫外光度计在 $\lambda = 245 \text{ nm}$ 测定剩余的 (=未插层的) 化合物 101 的浓度。插层的化合物 101 的数量经测定为每克层状硅酸盐 358 mg (= 0.702 mmol)。

倒走上层溶液, 将固体用水洗, 离心和倾倒 3 次。用 MeOH 重复此步骤。沉降和洗过的产物进行粉末 X 射线 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 分析, 在 $2\theta_{\max} = 3.86^\circ$ 处出现主峰, 这相当于层间距 d 为 2.29 nm。与天然的片状硅酸盐 ($2\theta_{\max} = 7.1^\circ$, $\Rightarrow d = 1.24 \text{ nm}$) 相比, 层间距增加 1.05 nm, 与插层分子的大小大致相当。与原始的层距相对应的在 $2\theta_{\max} = 7.1^\circ$ ($d = 1.24 \text{ nm}$) 处的峰已经几乎完全消失。

为了检验插层化合物 101 被吸附的数量, 将一样品在真空下彻底干燥, 用热重分析 (TGA) 法测定失重: 加热速度: $10^\circ\text{C}/\text{分}$, 由室温至 600°C 。所得到的失重 26.3% 与理论值 26.4% 对应得很好。

实施例 C2-C5 与实施例 C1 类似地进行, 以下的阳离子 NOR 被插层到 Nanofil EXM 588 中, 结果列在表 3 中。

表 3

实施例号	NOR	插层数量 NOR'	插层后层距	注
实施例 C2	化合物 104	22.7 wt. % (=0.47 mmol/g)	$2\theta_{\max} = 4.2^\circ$ $\Rightarrow d = 2.11 \text{ nm}$	≈完全交换
实施例 C3	化合物 103	24.9 wt. % (=0.53 mmol/g)	$2\theta_{\max} = 4.3^\circ$ $\Rightarrow d = 2.03 \text{ nm}$	≈完全交换
实施例 C4	化合物 111	29.2 wt. % (=0.61 mmol/g)	$d = 2.21 \text{ nm}$	≈完全交换
实施例 C5	化合物 112	25 wt. %	$d = 2.10 \text{ nm}$	≈完全交换

以层状硅酸盐+NOR 化合物的总重为基础

D) 应用实施例 用阳离子 NOR 插层的片状硅酸盐的聚合

实施例 D1:

- 5 在装有磁搅拌和真空及氮气进口的 500 ml 圆底烧瓶中,将 0.5 g 用化合物 101 插层的 Nanofil EXM 588 在 9.5 g 丙烯酸正丁酯 (BASF, 工业品) 中于超声浴内分散和均化。在抽空和和 N_2 吹洗 5 次后,将单体在 140℃ (浴温) 于激烈搅拌下聚合 9 小时。用 1H -NMR 测定的单体转化率为 85%。将该分散体在 2000 rpm 下离心 60 分钟, 10 沉降出的固体用 EtOAc 洗后干燥,共得 57 mg。TGA 结果 (见实施例 6: 25-600℃失重: 26%, 理论值: 23%) 表明,该固体是纯的用化合物 101 插层的 Nanofil EXM 588, 不含聚合物。

将清液蒸发和干燥。根据 TGA 分析,该组合物中含约 10%的层状硅酸盐和 90%聚合物。

- 15 固体的 X 射线分析只给出 $2\theta > 10^\circ$ 的峰,说明完全剥离。该固体的一份样品 (150 mg) 与 15 ml 0.1 M LiBr/THF 溶液在 65℃回流 17 小时,以便从该片状硅酸盐中裂解掉聚合物。过滤后用 GPC 法在 THF 中测定的分子量(M_n)和 PDI (以 PS 为标准样): $M_n = 18000$, $M_w = 38600$, $PDI = 2.15$ 。

- 20 该清液可以离心 (2000 rpm, 相当于约 850 g) 很多小时而没有进一步沉降。即使用 EtOAc 稀释 10 倍后,它仍稳定几个月 (观察不到沉淀),这证明粒子是纳米尺寸,显示了完全剥离。

对照实施例 D-Com

- 25 此实验使用 0.5 g 用 α, α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐插层的 Nanofil EXM 588 在 9.5 g 丙烯酸正丁酯中,不另加溶剂,与实施例 1 类似地进行。聚合反应: 80℃ 3 小时 (浴温)。

- 将分散体用 240 ml 甲苯稀释,在 2000 rpm 下离心 20 分钟。洗涤和干燥后,得到 0.35 g 固体,根据 TGA 分析,它相当于纯的用 α, α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐插层的 Nanofil EXM 588, 不含聚合物! 30

将上层清液完全蒸发,残余物溶在 150 ml THF 中。在 2000 rpm 下离心 1 小时,再次得到 50 mg 用 α, α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐插

层的 Nanofil EXM 588。将所有溶剂蒸发并在 60℃真空干燥 24 小时后, 根据 TGA 分析得到 2.0 g 聚合物与 0.1 g 用 α, α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐插层的 Nanofil EXM 5881: 25-600℃失重: 97% (计算值: 96.5%)。

- 5 将此固体的一份样品 (150 mg) 与 15 ml 0.1 M LiBr/THF 溶液在 65℃回流 17 小时, 以便使聚合物与片状硅酸盐分离。然后将溶液过滤, 用 GPC 法在 THF 中测定 M_n 和 PDI (以 PS 为标准样): $M_n = 658000$, $M_w = 1360000$, PDI = 2.06。

本发明实施例 D1 与对照实施例 D-Com 的比较表明, 使用插层的 NOR (实施例 1) 并随后进行受控自由基聚合对于层状硅酸盐的剥离要有效得多: 首先, 单体转化率高得多 (85%对 20%); 其次, 只有少量的层状硅酸盐没有剥离 (11.4%比 80%, 实施例 1), 这可以用所有层中均有效激发来解释; 第三, 所形成的聚合物具有低得多的受控分子量。

15

实施例 D2: 与实施例 D1 相类似, 利用苯乙烯的受控自由基聚合将用阳离子 NOR 化合物 104 插层的层状硅酸盐 Nanofil EXM 588 剥离。根据 TGA 测定结果, 剥离的层状硅酸盐中含有 66%重量的聚苯乙烯和 34%重量的片状硅酸盐。附着的 (在片状硅酸盐层上的) 聚苯乙烯的分子量为 $M_n = 2050$, $M_w = 4010$ (GPC 分析)。

20

实施例 D3: 与实施例 D1 相似, 将 10 g 用化合物 104 插层的 Nanofil EXM 588 (实施例 7)、40 g 丙烯酸正丁酯 (BASF, 工业品) 和 120 g 2-甲氧基丙基乙酸酯在 350 ml 圆底烧瓶中用 Ultraturax 混合器分散 25 分钟。抽空并用 N_2 气吹洗 5 次后, 将单体在 140℃ (油浴温度: 155℃) 于机械搅拌下聚合 18 小时。用 1H -NMR 测定的单体转化率为 33%。该分散体用 100 ml 乙醇稀释, 在 2000 rpm 下离心 60 分钟, 得到由剥离的片状硅酸盐和附着的聚合物组成的 2 种产物:

25

30 沉降的固体再分散于乙醇中, 离心 (2000 rpm/小时), 将沉降的产物于 90℃真空干燥过夜。得到 11.4 g 灰色固体。用 TGA (25-600℃, 10℃/分) 测得的失重表明在片状硅酸盐 (54%重量) 上附着

46%重量的聚合物。为了测定附着的聚(丙烯酸正丁酯)链的分子量,将此固体的一份样品(150 mg)与 15 ml 0.1 M LiBr/THF 溶液在 65℃下回流 17 小时。GPC 给出分子量 M_n 为 3380, M_w 为 5150, 相当于 PDI 为 1.52, 因此聚合反应被很好地控制。将上层清液也蒸发和干燥, 得到 18.75 g 固体。TGA (25-600℃, 10℃/分) 失重测定得到, 片状硅酸盐(40%重量)上附着 60%重量的聚合物。用 GPC 测定附着的聚丙烯酸正丁酯链的分子量, 得到 M_n 为 2340, M_w 为 4140, 相当于 PDI 为 1.77。此级分中聚合反应也受到很好的控制。

两个样品的 X 射线分析只给出 $2\theta > 10^\circ$ 的峰, 表明完全剥离。

实施例 D4: 与实施例 D3 相似, 将化合物 111 插层的 Nanofil EXM 588 (实施例 9)、40 g 丙烯酸正丁酯 (BASF, 工业品) 和 120 g 2-甲氧基丙基乙酸酯在 350 ml 圆底烧瓶中用 Ultraturax 混合器分散 25 分钟。在抽空和用氮气吹洗 5 次后, 该单体在 140℃ (油浴温度: 155℃) 于机械搅拌下聚合 19 小时。将该分散体倒入旋转蒸发仪中蒸走全部溶剂。将极其粘稠的残余物倒入索氏萃取器中用 300 ml 乙酸乙酯连续萃取 18 小时。剩下的固体在 90℃下真空干燥过夜, 得到 15.5 g 灰色固体。TGA (25-600℃, 10℃/分) 测得的失重表明在片状硅酸盐(36%重量)上附着 64%重量的聚合物。用 GPC 测定附着的聚(丙烯酸正丁酯)链的分子量, 得到 M_n 为 2530, $M_w = 4090$, 相当于 PDI 为 1.62, 表明聚合反应受到很好控制。

萃取到的级分(7.1 g)含有 86%重量的聚合物和 14%重量的片状硅酸盐(TGA 分析), 附着的聚(丙烯酸正丁酯)链的分子量 M_n 为 2470, M_w 为 4070 (PDI = 1.65)。

在两个级分中聚合均受到很好控制, 该片状硅酸盐完全剥离(X 射线分析)。

实施例 D5: 与实施例 D4 相似, 将 7.5 g 用化合物 111 插层的 Nanofil EXM 588 (实施例 9)、32.5 g 苯乙烯 (Fluka, 纯) 和 75 g 乙酸丁酯 (Fluka, 纯) 在 350 ml 圆底烧瓶中用 Ultraturax 混合器分散 25 分钟。在抽空和用 N_2 吹洗 5 次后, 将该单体在 120℃于机械搅拌下聚合 24 小时。该分散体于乙醇中沉淀, 将固体在真空烘箱

中于 50℃干燥过夜，得到 20 g 白色固体。将其磨成细粉，放入索氏萃取器中用 300 ml 乙酸乙酯连续萃取 18 小时。剩余的固体在高真空下于 90℃干燥过夜，得到 12.1 g 灰色固体。X 射线分析表明完全剥离。

- 5 用 TGA(25-600℃, 10℃/分)测得的失重表明在片状硅酸盐(28%重量)上附着 72%重量的聚合物。用 GPC 测定附着的聚(丙烯酸正丁酯)链的分子量得到 $M_n = 4190$, $M_w = 4640$, 相当于 PDI 为 1.11, 表明聚合反应控制得极好。

- 10 萃取的级分只有 1.6 g, 根据 TGA 测定结果, 含 82%的聚苯乙烯和仅仅 18%的片状硅酸盐。此级分主要含有受控很好的聚苯乙烯 ($M_n=3500$, $M_w=4230$, PDI=1.21), 它未附着在硅酸盐层上。它不被用于试验。根据总质量平衡, 苯乙烯转化率经计算为约 31%。

- 15 实施例 D6: 与实施例 D4 相似, 将 5 g 用化合物 111 插层的 Optigel SH、25.8 g 丙烯酸正丁酯 (BASF, 工业品) 和 77.3 g 2-甲氧基丙基乙酸酯 (Fluka, 纯) 在 350 ml 圆底烧瓶中用 Ultraturax 混合器分散 25 分钟。在抽空和用 N₂ 气吹洗 5 次后, 该单体在 140℃于机械搅拌下聚合 19 小时。将分散体倒入旋转蒸发仪中蒸除全部溶剂。然后将浆状体倒入索氏萃取器中用 300 ml 乙酸乙酯连续萃取 18 小时。剩余的固体在 90℃下于高真空干燥过夜, 得到 6.4 g 白色固体。X 射线分析表明完全剥离。TGA (25°-600℃, 10℃/分) 测得的失重表明在片状硅酸盐 (51%重量) 上附着 49%重量聚合物。用 GPC 测定附着的聚(丙烯酸正丁酯)链的分子量, 得到 $M_n = 3270$, $M_w = 5140$, 相当于 PDI 为 1.57, 表明聚合反应受到很好控制。

- 25 萃取的级分 (5.2 g) 由未附着在片状硅酸盐层上的几乎纯的聚合物组成。根据质量平衡可以算出, 丙烯酸正丁酯的转化率为约 32%, 得出聚(丙烯酸正丁酯)的理论 (计算) 分子量 $M_n = 3270$ 。这与观察到的分子量十分符合, 更确认了用此方法使聚合物链长得到很好的控制。