



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96100655.2

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 10 月 23 日

C08F120 / 10

[22]申请日 96.1.16

[30]优先权

[32]95.1.20 [33]FR[31]9500639

[71]申请人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 布鲁诺·沃伊莱 菲利普·泰西
王锦山

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

C08F 4 / 48

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用阴离子催化聚合方法制备(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物

[57]摘要

制备(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的阴离子催化聚合方法,反应过程是在有作为引发剂的锂的烷氧基醇化物存在下进行,该反应是在其溶解参数," δ ",小于 20 的溶剂中进行的。

权 利 要 求 书

1、制备(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的阴离子值催化聚合方法,它是在有一种锂基引发剂存在下进行,其特征在于,(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合反应是在有一种作为引发剂的其化学式为 ROLi 的醇化物存在下进行的,式中的 R 具有 $\text{R}^1(\text{OR}^2)_m$ 的化学式,其中 R^1 是含有2-4个碳原子的直链的或支链的烷基, R^2 是含有2-4个碳原子的直链的或支链的亚烷基,而 m 是1、2或3的整数,而且该聚合反应是在溶解性参数, δ ,小于20的溶剂中进行的。

2、根据权利要求1的方法,其特征在于,所述单体是一个其烷基含有1-18个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯。

3、根据权利要求2的方法,其特征在于,所述甲基丙烯酸烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸乙基-2-己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯。

4、根据权利要求3的方法,其特征在于,所述单体为甲基丙烯酸甲酯。

5、根据权利要求1的方法,其特征在于,所述单体为伯烷基的丙烯酸酯、仲烷基的丙烯酸酯、叔烷基的丙烯酸酯,其中的烷基,可以被至少一个卤原子和/或一个羟基所取代或者不被取代,并含

有1-18个碳原子。

6、根据权利要求5的方法，其特征在于，所述丙烯酸烷基酯选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙基-2-己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异癸酯。

7、根据权利要求1-2中之一的方法，其特征在于，在该引发剂的化学式中， R^1 是甲基、乙基、丁基、苄基，而 R^2 是乙烯基、丙烯基、丁烯基、异丙烯基。

8、根据权利要求1-7中之一的方法，其特征在于，所述溶剂选自四氢呋喃、二甲氧基乙烷、甲苯和乙基苯。

9、根据权利要求1-8中之一的方法，其特征在于，所述聚合反应是在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +60^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

说明书

用阴离子催化聚合方法制备(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物

本发明涉及(甲基)丙烯酸烷基酯单体的阴离子催化聚合作用。特别涉及一个成本不高、并在工业条件下进行的制备方法。

人们研究制备(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物,尤其是甲基丙烯酸甲酯方法,通过在有碱金属的烷基化物或碱金属的醇化物型的引发剂存在下用阴离子催化聚合法进行。然而,通常(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合作用较难达到,这是因为反应过程中的阴离子、酯基团或氢原子在丙烯酸酯的 α 位置上优先发生次级反应的缘故。

人们为了解决上述问题,如欧洲专利EP-A-185641所述,使用一种引发体系,它包括一个碱金属的有机化合物作为引发剂,如丁基锂和一个碱金属的无机盐,如氯化锂。在该方法中,人们能够制备叔烷基的丙烯酸酯聚合物,甲基丙烯酸甲酯聚合物,或者苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯或叔烷基的丙烯酸酯的二序列聚合物。

该方法可以进一步控制聚合作用以制备出其分子量更高、多分子性更小的聚合物。然而,这需要在很低的温度条件下,如 -78°C 下进行。

如在欧洲专利EP-A-524054所述,人们改进了(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合作用的可行性。其中使用了一个引发体系,它包括一个作为引发剂的碱金属的丁基化物和—一个配位体化合物,即碱金属的

烷氧基醇化物(alcoxy alcoolate)。

利用上述的引发体系，人们可以更好地控制(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合作用。

但是，上述方法总是需要一个包含两个组分或甚至三个组分的引发体系。例如，为了进一步提高其效率，人们向丁基锂添加了如二苯乙烯的化合物，这样就增加了该方法的成本。此外，该聚合作用还须在低温中进行。

M. TOMOI等人在“聚合物”(Polymer Journal)杂志(第6卷，第5期，438-444页，1974年)中提出一种在有碱金属存在下的醇盐的甲基丙烯酸甲酯的聚合方法。然而，该聚合反应只能在某些溶剂中进行。而且会导致所制备的甲基丙烯酸甲酯聚合物中的间同立构的三联体百分比例变小。

提高甲基丙烯酸甲酯聚合物中的间同立构三联体的百分比例是十分重要的。因为该种聚合物具有较高的玻璃化转变温度，即具有较高的耐热性能。

本发明的目的，在于寻找一个新的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合方法，该方法应该通过成本较低的易于工业化的方法，而且可以提高聚合反应的反应温度。

该方法尤其应该能够制备出其间同立构的三联体百分比例较高，例如，超过70%，的甲基丙烯酸甲酯聚合物。

根据本发明的方法，通过在有锂基引发剂存在下的阴离子催化聚合作用而制备(甲基)丙烯酸烷基酯。其特征在于(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合反应中有作为引发剂的其化学式为 ROLi 的醇化物，式中的R是 $\text{R}^1(\text{OR}^2)_m$ ，其中 R^1 是含有2-4个碳原子的直链的或支链的

烷基, R^2 是含有2-4个碳原子的直链的或支链的亚烷基团, 而 m 是1、2或3的整数。而且该聚合反应是在溶解性参数, δ , 小于20的溶剂中进行的。

对于甲基丙烯酸烷基酯, 一般情况下如有必要该烷基可以被至少一个卤素原子所代替, 而且该烷基可以含有1-18个碳原子。例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸乙基-2-己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯。

对于丙烯酸烷基酯, 认为共有伯烷基的丙烯酸酯, 仲烷基的丙烯酸酯、叔烷基的丙烯酸酯。其中的烷基如有必要可以至少被一个卤素原子, 例如氯或氟和/或一个至少经过保护后的羟基所代替。而且该烷基可以含有1-18个碳原子。实际上它们包括: 丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙基-2-己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异癸酯。人们同样地可以使用丙烯酸苯酯、丙烯酸降冰片酯、丙烯酸异冰片酯和丙烯酸烷基硫代烷基酯或丙烯酸氧烷基酯, 特别是甲氧基的丙烯酸酯与乙氧基乙基的丙烯酸酯, 同样地, 还包括丙烯腈和双烷基丙烯酰胺的丙烯酸酯。

引发剂 $ROLi$ 是如同在欧洲专利EP-A-524054中所述的化合物, 在上述文献中, 作为配位体它与一个碱金属的丁基化物一起结合使

用。

如前所述，在上述化学式 $ROLi$ 中， R 表示化学式 $R^1(OR^2)_m$ ，其中 R^1 可以是甲基、乙基、丁基、苯甲基、 R^1 最好是甲基； R^2 可以是乙烯基、丙烯基、丁烯基、异丙烯基，并以乙烯基为宜。

如前所述，聚合反应是在溶剂中进行的，其中该溶剂的溶解性参数， δ ，小于20。这种溶剂可以包括：四氢呋喃，二甲氧基乙烷，甲苯和乙苯。

聚合反应的反应温度范围是 $-40^{\circ}C - 60^{\circ}C$ ，并以 $0^{\circ}C$ 为宜。

本发明的一个重要特点是作为引发剂的化合物应该是纯净的、绝不含有任何残余醇。

为此，人们能制备出用于全方法过程的引发剂 $ROLi$ ，以便能制备出纯净的产品。在这里我们提出下列的制备方法A和B。

甲氧基乙氧基乙醇锂的制备方法(方法A)

把0.5摩尔的 $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 醇加入到500毫升的环己烷中。在有几滴二苯乙烯(DPE)存在下，用0.5摩尔的 $BuLi$ (丁基锂)与上述醇进行反应制备出醇化物，该DPE化合物是用作颜色指示剂($BuLi + DPE$ 的反应)，以指示已没有醇存在。

甲氧基乙氧基乙醇锂的制备方法(方法B)

用0.5摩尔的 $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 醇和1摩尔的金属锂在500毫升的四氢呋喃(THF)中反应制得0.5摩尔的 $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OLi$ 。

反应过程持续12个小时，接着进行6个小时的回流加热，蒸馏掉THF。然后加入需要量的环己烷，以得到所需要浓度的溶液。该反应转化率是100%。

根据本发明聚合反应是在引发剂存在下进行的，最好是在没有

水份和氧气的条件下进行。

在聚合反应结束后，可以制得(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物。其中的活性聚合物由于与浓的质子源进行反应，尤其是醇或酸，使其失去活性。

所制得的聚合物，尤其是甲基丙烯酸甲酯聚合物，具有10,000 - 2,000,000的分子量，它的多分子性是1.5 - 4，这些数值与通常制得的丙烯酸酯类聚合物相符合，并呈现良好的机械强度。此外，根据本发明方法制得的聚甲基丙烯酸甲酯中的间同立构的三联体百分比至少是70%。因此，其参照的玻璃化转变温度至少是120°C。下列实施例进一步详述本发明的内容，但并不构成对本发明的限制。

在下列实例中，对一些化合物采用如下的表示：

MAM: 甲基丙烯酸甲酯

LiOEM: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$

LiOE_2M : $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$

LiOE_2Bu : $\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$

LiOE_3M : $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$

实施例1

把溶于甲苯的甲基丙烯酸甲酯(MAM)溶液(10%溶液)加入到由上述A方法制得的 4×10^{-3} 摩尔的甲氧基乙氧基乙醇锂(LiOE_2M)中，在0°C温度下反应1个小时后，再加入溶于甲苯中的 5×10^{-3} 摩尔的甲醇使其反应中止。在甲醇中沉淀，回收所制备的聚合物，在80°C温度下真空干燥，并称量。然后，用GPC色谱和RMN核磁共振测试其特性，反应产率是100%。

分子量(Mn): 326,000

多分子性 (lp): 2.36

三联体%: 间同立构的, 77

杂同立构的, 22

全同立构的, 1

实施例2

重复如实施例1的操作步骤, 但使用了由上述A方法制得的 2×10^{-3} 摩尔的 LiOE_2M , 且聚合反应时间是30分钟。制得聚合物的产率为90%, 它的特性如下述:

分子量 (Mn): 246,000

多分子性 (lp): 2.20

三联体%: 间同立构的, 75

杂同立构的, 24

全同立构的, 1

实施例3

把溶于甲苯中的MAM溶液 (35% 溶液) 加入到由A方法制得的 3.8×10^{-3} 摩尔的 LiOE_2M 中。在 0°C 下反应10分钟后, 再加入溶于甲苯中的甲醇使反应中止。经在甲醇中沉淀, 回收所制得的聚合物。在 80°C 温度下真空干燥, 并称量之, 然后用GPC和RMN测试其特性:

(Mn): 104,000

多分子性 (lp): 2.03

三联体%: 间同立构的, 74

杂同立构的, 24

全同立构的, 2

实施例4

重复实施例3的操作步骤，但使用了由上述B方法制得的 4×10^{-3} 摩尔的 LiOE_2Bu ，制得了其产率为95%的聚合物，该聚合物的特性如下：

Mn: 78,000

多分子性(lp): 2.79

三联体%: 间同立构的, 74

杂同立构的, 24

全同立构的, 2

实施例5

把溶于甲苯的MAM溶液(10%溶液)加入到由上述B方法制得的 20×10^{-3} 摩尔的 LiOE_2Bu 中，聚合反应时间持续1个小时，然后如实施例3那样，再加入甲醇使反应中止，并回收所得的聚合物，其产率是100%。如实施例1那样测定该聚合物的特性，其特性如下：

Mn: 112,000

多分子性(lp): 3.0

三联体%: 间同立构的, 75

杂同立构的, 24

全同立构的, 1

实施例6

把MAM加入到由A方法制得的 5×10^{-3} 摩尔的 LiOE_3M 中，聚合反应时间持续1分钟，然后再加入溶于甲苯的甲醇使反应中止。经过在甲醇中沉淀，回收所制得的聚合物，在 80°C 温度下真空干燥，并称量之，然后用GPC色谱和RMN(核磁共振)测试其特性。

Mn: 118,000

多分子性(lp): 3.04

三联体%: 间同立构的, 75

杂同立构的, 23

全同立构的, 2

实施例7

重复实施例3的操作, 但使用了由B方法制得 4×10^{-3} 摩尔的LiOEM, 制得其产率为94%的聚合物, 该聚合物的特性如下:

Mn: 367,000

多分子性(lp): 3.4

三联体%: 间同立构的, 73

杂同立构的, 23

全同立构的, 4

实施例8

重复实例1的操作, 但使用 5×10^{-3} 摩尔的LiOEM并用溶于甲苯的甲基丙烯酸正丁酯溶液(10%溶液)代替MAM溶液。在 0°C 下反应1个小时以后, 再加入 1×10^{-2} 摩尔的甲醇, 使反应中止。把制得的聚合物在 80°C 下真空干燥, 并称量之。然后用GPC和RMN测试其特性。它的产率是100%。

Mn: 222,000

多分子性(lp): 2.56

实施例9

重复实施例8的操作, 但用溶于甲苯的丙烯酸叔丁酯溶液(10%溶液)代替MAM溶液。在 0°C 下反应1个小时后, 再加入 10^{-2} 摩尔的MeOH使反应中止。把制得的聚合物在 80°C 下真空干燥, 并称量之。然后

用GPC和RMN测试其特性, 它的产率为100%。

Mn: 192,000

多分子性(lp): 3.1