



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90106949.3

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1995 年 5 月 24 日

C07C323 / 60

[24]颁证日 95.3.3

[21]申请号 90106949.3

[22]申请日 90.8.11

[30]优先权

[32]89.8.11 [33]US[31]392,491

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 安德鲁·威廉姆·格劳斯

威廉姆·大卫·爱蒙斯

C07C319 / 12

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C08F 2 / 38

标事务所

代理人 任宗华

说明书页数:

附图页数:

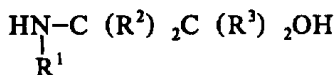
[54]发明名称 制备硫端基羟基酰胺的方法

[57]摘要

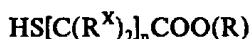
公开了一类新型硫端基羟基酰胺, 和制备这类酰胺的方法, 通过含硫官能基烷基酯(例如巯基丙酸甲酯)与摩尔过量的醇取代胺(例如 β -羟烷基胺)的反应可制得这类羟基酰胺化合物。这类硫端基羟基酰胺可用作聚合反应链转移剂, 特别是当要求制备含官能羟基酰胺端基的聚合物或低聚物时, 通过链终止使上述聚合物或低聚物具有活性羟基酰胺端基, 所得的聚合物或低聚物可进一步与含酸单体或聚合物反应以产生嵌段或接枝共聚物。

权利要求书

1.一种制备硫端基羟基酰胺的方法,该方法包括使结构通式如下述的羟基胺与结构通式如下述的含硫官能基烷基酯反应;羟基胺的结构通式为



式中: R^1 为氢、1—5个碳原子的低级烷基或 $\text{HO}(\text{R}^3)_2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}-$; R^2 和 R^3 是相同的或不同的基,从氢或1—5个碳原子的直链或支链低级烷基中选取,或 R^2 基中的一个和 R^3 基中的一个位于相邻碳原子上并与该相邻碳原子连接在一起;上述含硫官能基烷基酯的结构通式为



式中: R 为甲基或任何直链或支链的低级烷基; R^x 为氢、甲基或1—5个碳原子的低级烷基; n 为整数。

2.权利要求1所述的方法,其中硫官能基烷基酯是从硫基丙酸烷基酯和硫基乙酸酯这类酯中选取。

3.权利要求1所述的方法,其中羟基胺对硫官能基酯的用量是摩尔过量。

4.权利要求3所述的方法,其中的摩尔过量比为约2/1~约3/1。

5.权利要求1所述的方法,其中还包括用有机溶剂萃取法纯化反应产品。

6.权利要求5所述的方法,其中的有机溶剂是二氯甲烷。

本发明涉及一类可用作聚合反应链转移剂的新型硫端基羟基酰胺化合物,更具体地说,本发明涉及一类通过含硫官能基的烷基酯与醇取代胺的反应所制得的硫官能基羟基酰胺,尤其是硫官能基 β -羟基酰胺。这种硫官能基羟基酰胺可用来制备具有活性羟基酰胺端基的聚合物或低聚物以便下一步制备嵌段或接枝共聚物。

正如美国专利 4,076,917、4,101,606、4,115,637、4,138,541、4,727,111 和 4,801,680 中所述,具有羟基式酸酐基的聚合物通过用 β -羟基烷基酰胺或含有 β -羟基烷基酰胺官能度的聚合物对其处理,可有效地固化和交联。可聚合

到聚合物主链上并且可用 β -羟基烷基酰胺交联的适宜酸类或酸酐类单体的例子包括:不饱和一元羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸和丁烯酸等;不饱和二元羧酸,例如顺式丁烯二酸、2-甲基顺式丁烯二酸、亚甲基丁二酸、2-甲基亚甲基丁二酸和 α , β 亚甲基戊二酸等;不饱和酸酐,例如顺式丁烯二酸酐、亚甲基丁二酸酐、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐等;通过脂族多元醇和/或环脂族多元醇与脂族的和/或芳族的多元羧酸和酐的缩合反应所生成的含羧酸基的无定形聚酯。

在《含羧基聚合物用 β -羟基烷基酰胺型低污染交联剂》(B-Hydroxyalkylamide, Low Polluting Crosslinkers for Carboxyl Containing Polymers) J. Lomax 和 G. Swift 著,涂料工艺杂志 (Journal of Coatings Technology) 卷 50, 643 期, 1978 年 8 月, 49 ~ 55 页、《N-(2-羟基烷基)酰胺的酯化作用》(Esterification of N-(2-Hydroxyalkyl)

Amides) Z. W. Wicks 和 N. C. Chiang 著,涂料工艺杂志,卷 54, 686 期, 1982 年 3 月, 27 ~ 31 页和《N-(2-羟基烷基)酰胺基化合物的反应》(Reaction of N-(2-Hydroxyethyl) Amido Compounds) Z. W. Wicks, M. R. Appelt 和 J. C. Soleim 著,涂料工艺杂志,卷 57, 726 期, 1985 年 7 月, 51 ~ 61 页等三篇文献中都研讨了 β -羟基烷基酰胺的合成和这类酰胺作为交联剂的应用,例如在制备热固性涂料中用作交联剂。

但是,这些参考文献中无一篇述及或建议用硫端基羟基酰胺,或这类酰胺在聚合反应中作为链转移剂的应用。

本发明的一个目的是,确定能否制取硫端基羟基酰胺(例如硫端基 β -羟基酰胺),和能否将它当作链转移剂用来制备含羟基酰胺官能基的聚合物或低聚物。

此外,本发明的再一个目的是,确定上述含羟基酰胺的聚合物和低聚物能否继续与含酸的单体或聚合物反应,以形成嵌段或接枝共聚物。

对本说明书来说,“低聚物”这个术语是指在下一步聚合反应中可与其它单体或聚合物反应的起单体作用的低分子量聚合物。技术上也称这类官能性低聚物为“大分子单体”。这类低聚物的重均分子量一般是在低至约 300 到高至约 5000 的范围内。

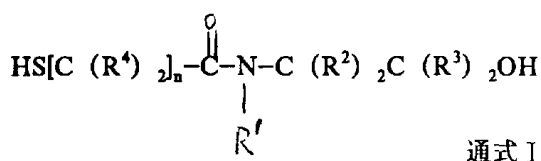
本发明提供了一类新型硫端基羟基酰胺化合

3

4

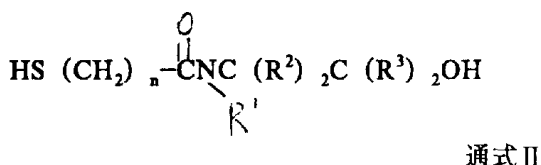
物,尤其是硫端基 β -羟基酰胺,可用作聚合反应的链转移剂。制备这类化合物的方法是,用羟基胺使含巯基官能团的烷基酯酰胺化,在胺对酯摩尔过量的条件下反应为好。这类含巯基的羟基酰胺还可用于制备接枝和嵌段共聚物。

本发明的硫端基羟基酰胺化合物是通过用羟基胺使含巯基官能团的烷基酯酰胺化的方法制备的。本发明的这类硫端基羟基酰胺化合物可用结构通式I表示:



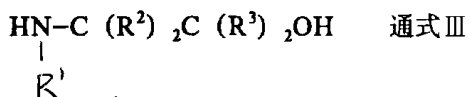
式中: R^1 为氢、具有1~5个碳原子的低级烷基或为 $\text{HO}(\text{R}^3)_2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}-$; R^2 、 R^3 和 R^4 为相同的或不同的基,选自氢,或具有1~5个碳原子的直链或支链低级烷基,或 R^2 基中的一个和 R^3 基中的一个可以通过其中的碳原子连接在一起, n 为1或大于1的整数。

本发明优选的硫端基羟基酰胺所具有的结构通式II为:



式中: R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 的定义同上述;式I中的 R^4 在此式中为氢。

上述的羟基胺是一种具有通式III结构的化合物:



式中: R^1 为氢,1~5个碳原子的低级烷基或 $\text{HO}(\text{R}^3)_2\text{C}(\text{R}^2)_2\text{C}-$; R^2 和 R^3 为相同的或不同的基团,从氢和1~5个碳原子的直链或支链烷基中选取,或 R^2 基中的一个和 R^3 基中的一个可以通过碳原子连接在一起。这种类型的一些有代表性的胺包括2-氨基乙醇、2-甲基氨基乙醇、2-乙基氨基乙醇、2-正丙基氨基乙醇、2,2'-亚胺基二乙醇、2-氨基丙醇、2,2'-亚胺基二异丙醇、2-氨基环己醇、2-氨基环戊醇、2-氨基甲基-2-甲基乙醇、2-正丁基氨基乙醇、2-甲基氨基-1,2-二甲基乙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-氨基

-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇和2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇。

可用的硫官能基烷基酯是结构通式IV所示的硫官能基烷基酯。结构通式IV为 $\text{HS}[\text{C}(\text{R}^X)]_n\text{COO}(\text{R})$ 。式中: R 为甲基或任何直链或支链烷基,最好为甲基; R^X 为氢、甲基或具有1~5个碳原子的低级烷基; n 为一个整数,其值最好为1或2。当 R^X 为氢和 n 为2时,这种酯为巯基丙酸烷基酯;当 R^X 为氢和 n 为1时,这种酯为巯基乙酸酯。

提高硫官能基烷基酯中 n 的值,或较为可取的是在羟基胺中用更为疏水性的 R^1 ,都可增加所得硫端基酰胺的疏水性。这对于获得所需要的既对水又对有机溶剂具有所要求的溶解度可能是有用的。

当硫官能基烷基酯为巯基乙酸酯时,酰胺化反应是放热的,而且是可在室温下进行的。当硫官能基烷基酯中 n 之值为2或更大时,反应可在温度范围为约25~约120℃下进行。在上述两种情况下,反应都是可在无催化剂存在的条件下进行的。我们发现,在上述温度范围内,完成反应所需要的时间随着反应温度的升高而下降;最好是在较低的温度下进行反应,这样便可避免或减少产生所不需要的副产品(例如缩合反应所产生的副产品),以增加所需产品的产率。

除了采用较温和的反应温度外,我们还发现,为了促使反应生成所期望的产物为主,最好是使羟基胺的摩尔数超过硫官能基酯的摩尔数。我们发现,在每当量巯基所用的胺低于一当量的情况下,产品产率明显下降(低于50%),并且高分子量副产品的量升高。我们已发现,要使所得产品的产率在约70%到75%的范围内,宜用过摩尔数的胺,胺对巯基的摩尔比例为约2/1~约3/1;反应温度范围为60~80℃(当硫官能基烷基酯中的 n 值大于1时),在上述例子中更宜用的过量摩尔比例为2/1和80℃的温度。

可以采用除去其中未反应的胺和缩合副产品的方法提高产品的纯度。我们已发现,最好用有机溶剂(例如二氯甲烷)萃取法来纯化产品,而不用真空蒸馏法。

硫端基羟基酰胺可用作任何类型自由基引发聚合的聚合反应链转移剂。这种试剂不论在水中或是

在有机溶剂中都能终止任何自由基引发的聚合反应并制得活性端基封端的聚合物。这种封端聚合物在下一步加工或应用时，比用非活性普通聚合反应链转移剂封端的同类聚合物具有更多的优点。我们已发现，可用本发明的硫端基羟基酰胺作为链转移剂制备聚合物和重均分子量低达 300 左右的低聚合物。此外，硫端基羟基酰胺可用于使重均分子量大约 10,000 或更高的较高分子量聚合物链终止。这种硫端基羟基酰胺用于终止聚合反应的用法与技术上熟知的使用普通链转移剂（例如正十二烷基硫醇）的方法相同，所用的浓度与使用上述普通链转移剂时相同，且无特殊的加工要求。

通过使羟基酰胺官能基接在聚合物尾端所制得的聚合物具有更高的与含酸聚合物反应的能力。对制备热固性涂料组合物（例如 丙烯酸或聚酯的粉状涂料）来说，这或许是特别有益的，例如使得涂料能够与较低浓度的交联剂调合以得到相同的交联密度。

硫端基羟基酰胺可用于制备活性低聚合。羟基酰胺端基可与包括含羧酸可聚合单体在内的任何含羧酸化合物反应。实现这种反应的方法是：首先使硫端基羟基酰胺与含羧酸的化合物混合，然后将混合物加热到约 100~160℃，最好是约 110~130℃。在含羧酸化合物是可聚合单体的情况下，那末所得的大分子单体可在普通的自由基引发聚合条件下与一个或多个可共聚单体共聚，以把大分子单体以侧接枝链段的形式结合在聚合物的主链上。

下面实施例是用来说明本发明的硫端基羟基酰胺的制备和应用的。这些实施例仅是说明性的而不是限制性的，因此，应该不会构成对本发明的限制。对一般熟悉本专业的人员来说，从这里提供的说明应该很明了制备及应用本发明硫端基羟基酰胺的其它方法也是本发明的范围。

实施例 1 硫端基羟基酰胺的制备

将 1 摩尔 (117 克) 的 N-丁基-N-羟乙基胺加入 500 毫升烧瓶中。把烧瓶放在冰浴内冷却。然后，在 1 小时内将半摩尔 (53 克) 的巯基乙酸甲酯滴入烧瓶，同时保持瓶内物的温度在约 45℃。然后，在 5 小时内使烧瓶慢慢地回复到室温。将瓶内物移到分液漏斗。用 200 毫升二氯甲烷冲洗烧瓶，并将所得的冲洗液加入分液漏斗中。然后用三份 (150 毫升) 5% 氢氧化钠水溶液洗涤

移出物。这足以形成硫醇阴离子，使得该巯基的化合物萃入水相。将碱水萃出物合并在一起，每次用 50 毫升二氯甲烷洗涤两次以除去所有的非碱水溶性污染物，例如高分子量的缩合副产物。排除二氯甲烷洗涤液后，用 6N 盐酸将碱水溶液酸化到 pH 值为 1。这可用来使硫醇阴离子质子化，从而降低它的水溶解度，并使得它可被萃入二氯乙烷中，用三份 150 毫升二氯甲烷洗涤酸化过的水相三次，通过与 10 克无水硫酸镁形成浆液的方法使合并在一起的萃取物干燥。通过玻璃纤维柱过滤，除去硫酸镁，用 Buchi 旋转式蒸发器，在 35℃ 和 20 毫米汞柱下脱除二氯甲烷。所得的产品为 N-丁基-N-羟乙基巯基乙酰胺 (63 克，0.36 摩尔，产率 72%)。用 NMR (Bruker AM-250MHz) 对产品进行了分析。硝酸银的滴定结果是，5.65 毫克当量巯基 / 克 (理论值为 5.71 毫克当量巯基 / 克)。

实施例 2 N-丁基-N-羟乙基-3-巯基丙酰胺的制备

将 100 克 (0.832 摩尔) 的巯基丙酸甲酯和 195 克 (1.66 摩尔) 的 N-丁基羟乙胺加入 500 毫升烧瓶中。将反应混合物加热到 80℃，停留 8 小时，然后冷却到室温。按照实施例 1 中所述方法对产品——N-丁基-N-羟乙基-3-巯基丙酰胺——进行纯化。产品的产率为 70%。

实施例 3 分子量约 2000 的羟乙基酰胺封端聚甲基丙烯酸甲酯低聚物的制备

在 2.5 小时内，将三种分开的原料滴入保持在 80℃ 下的、搅拌良好的、充满氮气的盛有 100 克甲苯的烧瓶中。所述的三种分开的原料是：1) 300 克 (2.99 摩尔) 甲基丙烯酸甲酯和 150 克甲苯所组成的溶液；2) 28.5 克 (0.149 摩尔) N-丁基-N-羟乙基巯基乙酰胺；和 3) 用作引发剂的由 1.5 克 2, 2-偶氮二 (2-甲基丁腈) 和 10 克甲苯所组成的溶液。在加完上述原料之后，维持反应混合物在 85℃ 下再反应 1 小时，然后冷却到室温。测定结果表明，有 95% 转变成聚合物。

实施例 4 β-羟乙酰胺封端的聚甲基丙烯酸甲酯低聚物的甲基丙烯酸酯官能化

将实施例 3 的聚甲基丙烯酸甲酯低聚物 (330 克，0.149 摩尔) 的甲苯溶液和 14.1 克 (0.164 摩尔) 甲基丙烯酸以及 0.1 克用作阻聚剂的甲氧基氢

酞一道加热回流。回流 6 小时之后，滴定反应混合物的等分试样所得的结果是，甲基丙烯酸的耗量大于理论投料量 95%。NMR 的分析结果证明，几乎定量地转变成大分子单体。

实施例 5 制备接枝聚合物——带有甲基丙烯酸酯侧链的聚丙烯酸丁酯

A) 将含 5% 甲基丙烯酸的聚丙烯酸丁酯聚合物 (500 克) 的甲苯溶液连同 200 克 β -羟乙基酰胺封端的聚甲基丙烯酸甲酯低聚物 (实施例 3) 一起加热到回流。8 小时之后，酸碱滴定等分试样的结果是，聚甲基丙烯酸甲酯低聚物差不多完全酯化接枝到聚丙烯酸丁酯主链上。

B) 将实施例 4 的甲基丙烯酸酯官能化的聚甲基丙烯酸甲酯低聚物 (100 克)、丙烯酸丁酯 (240 克) 和甲基丙烯酸 (10 克) 的溶液在 2.5 小时内滴加到在 85℃ 下的、搅拌良好的和盛有 100 克甲苯的烧瓶中。同时将由 2.5 克偶氮二 (2-甲基丁腈) 和 10 克甲苯配成的溶液加到反应混合物中，以引发聚合反应。再保持反应混合物在 85℃ 下反应 1 小时，然后冷却到室温。用 NMR (Bruker AM-250MHz) 和凝胶渗透色谱对产品进行了分析。两种分析结果都证明，实施例 4 的聚甲基丙烯酸甲酯低聚物基本上完全结合在聚丙烯酸丁酯的主链上。