



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105143303 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201480016425. X

代理人 王刚

(22) 申请日 2014. 03. 17

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

13001358. 4 2013. 03. 18 EP

C08G 63/08(2006. 01)

C08G 63/82(2006. 01)

C08L 67/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/059897 2014. 03. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/147546 EN 2014. 09. 25

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 R·杜恰特乌 M·P·F·佩佩斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

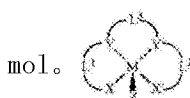
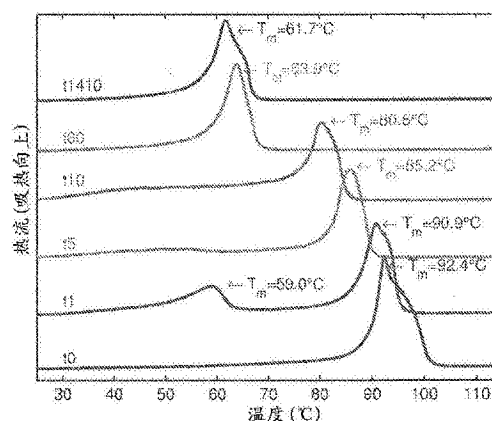
权利要求书2页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

制备共聚物的方法

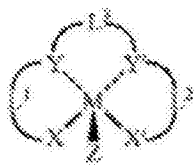
(57) 摘要

一种制备共聚物的方法,其包括使用式 I 的化合物作为催化剂,使环尺寸为 4-11 个原子的第一环酯和环尺寸为 12-40 个原子的第二环酯进行开环共聚,其中 M 是三价 Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、钇、Sc 或镧系元素;X 和 X' 都是杂原子;Y 和 Y' 是 O、N、S 或 P;Z 是本文所述的取代基;L1 是连接 X 和 Y 的有机结构部分;L2 是连接 X' 和 Y' 的有机结构部分;L3 是连接 Y 和 Y' 的有机结构部分,并且 Y 和 Y' 之间的链长是至少 2 个原子。该共聚物的无规度是至少 0.5 和数均分子量是至少 15000g/



式 I

1. 制备共聚物的方法,其包括提供第一环尺寸为 4-11 个原子的第一环酯和第二环尺寸为 12-40 个原子的第二环酯,和使用式 I 的化合物作为催化剂使第一和第二环酯进行开环共聚:



式 I

其中

M 是选自铝、钛、钒、铬、锰、钴、钇、铈和镧系元素的三价金属;

X 和 X' 都是杂原子,并且可以相同或不同;

Y 和 Y' 独立地选自 O、N、S 和 P;

Z 选自氢、硼氢化物基、铝氢化物基、二价碳基、甲硅烷基、氢氧基、烷氧基、芳氧基、羧酸酯基、硫代羧酸酯基、二硫代羧酸酯基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、胍基、酰氨基、硫醇基、磷基、胂基、酰亚胺、氰基、氰酸酯基、硫代氰酸酯基、叠氮基、硝基、硅氧基和卤素;

L1 是连接 X 和 Y 的有机结构部分;

L2 是连接 X' 和 Y' 的有机结构部分;

L1 和 L2 相同或不同;和

L3 是连接 Y 和 Y' 的有机结构部分,并且 Y 和 Y' 之间的链长是至少 2 个原子。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该有机结构部分 L3 是直链的或支链的脂族链,或者环状的或芳族的结构部分,其包含 2-30 个碳原子,任选地含有选自 N、O、F、Cl 和 Br 的 1-10 杂原子。

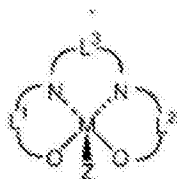
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该有机结构部分 L3 在 Y 和 Y' 之间的链长是至少 3 和优选至多 5 个原子。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项或多项所述的方法,其中该三价金属 M 选自铝、钇和铈,并且优选是铝。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项或多项所述的方法,其中该连接结构部分 L1、L2 和 L3 与 X、X'、Y 和 Y' 一起形成结合到金属 M 的四配位基配体,该四配位基配体优选是 salen。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项或多项所述的方法,其中 Z 选自烷氧基 (-OR, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)、羧酸酯基 (-OC(=O)R, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)、胺 (-NR₂, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)、硫醇基 (-SR, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基) 或硼氢化物基 (BH_{4-x}R_x, 其中 x 是整数 1-3 和 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项或多项所述的方法,其中该催化剂是式 II 的化合物:



式 II.

8. 根据权利要求 1-7 中任一项或多项所述的方法,其中该催化剂是式 III 的化合物:



式 III

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基、甲硅烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷氧基、芳基、芳氧基、 C_{1-10} 胺、 C_{1-10} 硝基、 C_{1-10} 氰基、卤素 (F、Cl、Br、I) 和含有选自氧、硫、氮和磷的 1-4 个杂原子的 5 元或 6 元杂环。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2, 2- 二甲基丁烷、2- 甲基戊烷、3- 甲基戊烷、2, 3- 二甲基丁烷、环己烷、金刚烷基、甲氧基、乙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、芳氧基和卤素。

10. 根据权利要求 1-9 中任一种或多种的方法, 其中第一环酯是内酯和 / 或第二环酯是内酯。

11. 根据权利要求 1-10 中任一种或多种的方法, 其中第一环酯具有 4-8 个原子的第一环尺寸, 或者其中第二环酯具有 12-24 个原子的第二环尺寸, 或者其中第一环酯的第一环尺寸是 4-8 个原子和第二环酯的第二环尺寸是 12-24 个原子。

12. 根据权利要求 1-11 中任一种或多种的方法, 其中该共聚在一个步骤中进行。

13. 第一环酯和第二环酯的共聚物, 第一环酯优选是内酯, 其具有 4-11 个原子的第一环尺寸, 和第二环酯优选是内酯, 其具有 12-40 个原子的第二环尺寸, 其中所述共聚物的无规度是至少 0.5, 优选是至少 0.80 和优选至多 1.5, 该无规度根据说明书所述的方法测定, 和其中所述共聚物的数均分子量是至少 15000g/mol, 其通过尺寸排阻色谱法, 在 1, 2, 4- 三氯苯中在 160°C 使用聚乙烯标准物来测量。

14. 根据权利要求 13 所述的共聚物, 其中该共聚物通过权利要求 1-12 中任一项或多项所述的方法获得。

15. 聚合物组合物, 其包含根据权利要求 13 或 14 所述的共聚物和选自聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯和聚酰胺的另外的聚合物。

制备共聚物的方法

[0001] 本发明涉及一种制备第一环尺寸为 4-11 个原子的第一环酯和第二环尺寸为 12-40 个原子的第二环酯的共聚物的方法。本发明进一步涉及共聚物和涉及聚合物组合物。

[0002] 聚酯是令人感兴趣的材料,这归因于这些材料能够表现出的性能。这些性能例如包括生物相容性、生物降解性和药物渗透性。另外,当用于膜应用时,它们会表现出优选的阻隔性能。所以,聚酯是医疗和食品包装应用中所非常关注的。对于这些目的来说,期望的是具有工程化结构的材料,其意味着对聚合反应进行高水平控制的需要。另外,具有正确的性能时,某些聚酯会形成令人感兴趣的生物可降解的选项,用于不同应用中的聚乙烯。传统的聚酯合成策略使用例如缩聚,产生了根本的问题,其会使得这些材料的受控合成变成一种冗长方法。

[0003] 例如,通过缩聚制备聚酯会伴随着化学计量的问题,需要高转化率来获得可评估的分子量和除去反应过程中所形成的小分子。用于这些常规策略的一种合适的替代是内酯的开环聚合,该内酯是环酯。这种类型的聚合基于环状单体的开环和依靠链增长方法形成聚合物链。

[0004] 已知的是内酯(其是环酯)的开环聚合反应可以用酶来进行,其在适度聚合条件下具有令人满意的转化率。例如,脂肪酶例如南极假丝酵母属脂肪酶 B(Candida Antarctica Lipase B, CALB) 在内酯的开环聚合中是高活性的,并且表现出对于具有大的环尺寸的内酯(有时候称作大环内酯)具有特别高的聚合速率。内酯在这种方法中的反应性不受控于小环尺寸内酯的高环张力(顺式酯键),但是脂肪酶对于大环内酯中存在的反式酯键构造是优先的。大环内酯因此能够容易地通过 CALB 聚合。例如,已经报道了数均分子量高至 150000g/mol 的聚(十五烷内酯)(Focarete 等人, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2001, 39, 1721 和 De Geus 等人, Polym. Chem. 2010, 1, 525)。但是,对于所形成的聚酯的分子量和多分散度指数(特别是~2 的多分散度指数)的控制是有限的。此外,使用酶的开环聚合受到使用温度的强的限制,因为酶典型地无法经受住较高的反应温度。另外,能够用于内酯的开环聚合的酶相当昂贵。

[0005] 由于酶开环聚合的局限,已经尝试了寻找合适的可选的金属调节的开环聚合方法。这样的方法是特别吸引人的,因为它们允许通过使用亲核引发剂对聚合物分子量、分子量分布、共聚物组成和形态和端基进行高水平的控制。通常公认的是内酯的开环聚合背后的驱动力是在从环酯向聚酯链转变中释放环张力,或者在热力学方面,通过焓的负改变。因此,由于环张力随着内酯尺寸的增加而降低,因此金属调节的开环聚合的反应性也同样降低。通过实验,这由 Duda 在使用辛酸锌/丁醇作为催化剂/引发剂的不同尺寸的内酯的开环聚合的比较性研究中揭示(Duda 等人, Macromolecules 2002, 35, 4266)。虽然对于六元(δ -戊内酯)和七元(ϵ -己内酯)内酯来说发现聚合的相对速率分别是 2500 和 330,但是 12-17 元内酯的反应速率仅是约 1。因此,在文献中仅能找到少数几个金属催化的大环内酯(如 15-十五烷内酯)的开环聚合,而可以找到的那些例子仅报道了相对低的产率和相对低的分子量。最佳结果是使用三(异丙基氧化)钪来获得的,其产生了可接受的转化率和高至绝对数均分子量 30000g/mol 的分子量(Zhong 等人, Macromol. Chem. Phys. 2000,

201,1329)。

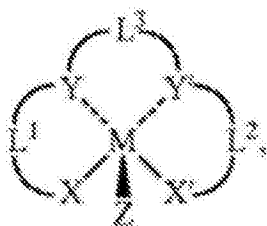
[0006] 具有小的环尺寸的环酯的共聚是例如从 W02010/110460 中已知的,其公开了一种生产交酯/ ϵ -己内酯共聚物的方法,由此可以生产接近于理想的无规共聚物的交酯/ ϵ -己内酯共聚物,同时控制分子量和分子量分布。W02010/110460 中公开的共聚方法使用铝-salen 络合物作为催化剂来进行。

[0007] ω -十五烷内酯和 ϵ -己内酯的共聚物,即小环尺寸内酯和大环尺寸内酯的共聚物已经由 Bouyahyi 等人公开 (Bouyahyi, M. 等人, Macromolecules 2012, 45, 3356-3366)。这个论文公开了 1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD) 与苄醇 (BnOH) 组合作为引发剂用于 ω -十五烷内酯和 ϵ -己内酯共聚的活性催化剂。作为分子内和分子间酯交换快速竞争的结果,仅获得了无规共聚物。Bouyahyi 等人公开的方法的一个缺点是它需要使用有机催化剂,其不允许高的聚合速率和高的聚合物分子量。

[0008] H. Uyama 等人 (Acta Polymer., 47, 357-360) 公开了一种使用不同来源的不同脂肪酶作为催化剂,大量地酶开环聚合 15-十五烷内酯 (PDL)。这个参考文献进一步公开了 PDL 与 ϵ -己内酯 (ϵ -CL 或 eCL) 的共聚。这些共聚物的 NMR 数据表明该共聚物不是统计上无规的。

[0009] W02012/065711 公开了一种制备聚酯的方法,包括提供环尺寸为 6-40 个碳原子的任选取代的内酯;和将所述内酯进行金属调节的开环聚合,并且使用通式 (I) 的化合物作为催化剂:

[0010]



[0011] 其中

[0012] M 选自 Al、Ti、V、Cr、Mn 和 Co;

[0013] X 和 X' 独立地是杂原子,优选 X 和 X' 相同;

[0014] Y 和 Y' 独立地选自 O、N、S、P、C、Si 和 B,优选 Y 和 Y' 相同;

[0015] Z 选自氢、硼氢化物基、铝氢化物基、二价碳基、甲硅烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、羧酸酯基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、胺、硫醇基、磷和卤素;

[0016] L1 和 L2 独立地是有机配体,其分别将 X 和 Y 连接在一起和将 X' 和 Y' 连接在一起,优选 L1 和 L2 相同;和

[0017] L3 是任选的有机配体,其将 Y 和 Y' 连接在一起。

[0018] 根据 W02012/065711,该任选的基团 L3 优选是直链的或支链的脂族链,或者环状的或芳族结构部分,其包含 2-30 个碳原子,任选地含有选自 N、O、F、Cl 和 Br 的 1-10 杂原子。更优选地, L3 选自 $-(CH_2)_2-$ 、1,2-苯基和 1,2-环己基。W02012/065711 没有涉及小环内酯和大环内酯的共聚。

发明内容

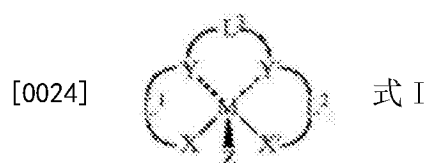
[0019] 本文描述了一种制备具有小环尺寸的环酯和具有大环尺寸的环酯的无规共聚物的方法。

[0020] 还描述了一种制备具有小环尺寸的环酯和具有大环尺寸的环酯的无规共聚物的方法,该无规共聚物具有高的分子量。

[0021] 仍然另外地,描述了一种制备具有小环尺寸的环酯和具有大环尺寸的环酯的无规共聚物的方法,该方法在成本和产率方面是商业上可行的。

[0022] 这些方法具体涉及内酯。

[0023] 因此,一种制备共聚物的方法,其包括提供第一环尺寸为 4-11 个原子的第一环酯和第二环尺寸为 12-40 个原子的第二环酯,和使用式 I 的化合物作为催化剂,使第一和第二环酯进行开环共聚:



[0025] 其中

[0026] M 是选自铝、钛、钒、铬、锰、钴、钇、铈和镧系元素的三价金属;

[0027] X 和 X' 都是杂原子,并且可以相同或不同;

[0028] Y 和 Y' 独立地选自 O、N、S 和 P;

[0029] Z 选自氢、硼氢化物基、铝氢化物基、二价碳基、甲硅烷基、氢氧基、烷氧基、芳氧基、羧酸酯基、硫代羧酸酯基、二硫代羧酸酯基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、胍基 (guanidate)、酰氨基、硫醇基、磷基、腙基 (hydrazonate)、酰亚胺、氰基、氰酸酯基、硫代氰酸酯基、叠氮基、硝基、硅氧基和卤素;

[0030] L1 是连接 X 和 Y 的有机结构部分;

[0031] L2 是连接 X' 和 Y' 的有机结构部分;

[0032] L1 和 L2 相同或不同;

[0033] L3 是连接 Y 和 Y' 的有机结构部分,并且链长是至少 2 个原子。

[0034] 在上式 I 中的提及“Y”和“Y'”不应当与金属钇的缩写(其通常是缩写“Y”)混淆。为了避免混淆,金属钇在此仅称作“钇”。

附图说明

[0035] 图 1 的图显示了对于使用催化剂 1 的某些环酯的均聚来说,作为时间的函数的转化率。

[0036] 图 2 的图显示了对于使用催化剂 2 的某些环酯的均聚来说,作为时间的函数的转化率。

[0037] 图 3 的图显示了在使用催化剂 1 的 eCL 和 PDL 的一锅法共聚过程中,作为时间的函数的二元组百分比。

[0038] 图 4 的图显示了使用催化剂 1 在一锅法共聚中制备的 PDL-eCL 共聚物的熔点,作为 PDL 含量的函数。

[0039] 图 5 的图显示了在使用催化剂 2 的 eCL 和 PDL 的一锅法共聚过程中,作为时间的

函数的二元组百分比。

[0040] 图 6 的图显示了使用催化剂 2 在一锅法共聚中制备的 PDL-eCL 共聚物的熔点, 作为 PDL 含量的函数。

[0041] 图 7 是在使用顺序进料技术的 eCL 和 PDL 共聚过程中所取的聚合物的某些样品的 DSC 图。

具体实施方式

[0042] 本发明人令人惊讶地发现本发明的方法使得形成了无规共聚物, 即使单个环酯的 (均) 聚合速率可能不同。

[0043] 不打算受限于理论, 本发明人相信用于本发明方法的催化剂不仅允许环酯相对快的聚合速率, 而且允许快的酯交换速率, 这产生了无规共聚物, 而非嵌段共聚物。

[0044] 所以, 通过使用本文所述的方法, 满足了至少部分的前述优点。

[0045] 关于基团 Z:

[0046] 硼氢化物基可以是 $\text{BH}_4 \text{R}_x$, 其中 x 是整数 0-3, 和 R 是二价碳基或烷氧化物,

[0047] 铝氢化物基可以是 $\text{AlH}_4 \text{R}_x$, 其中 x 是整数 0-3, 和 R 是二价碳基或烷氧化物,

[0048] 二价碳基可以是任何烃、 $-\text{CR}_3$ 、 $-\text{Ar}$ (芳基)、 $-\text{CR} = \text{CR}_2$ 、 $-\text{C} \equiv \text{CR}$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0049] 甲硅烷基可以是 $-\text{SiR}_3$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0050] 烷氧基可以是 $-\text{OR}$, 其中 R 是任选取代的烷基,

[0051] 羧酸酯基可以是 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0052] 硫代羧酸酯基可以是 $-\text{SC}(=\text{O})\text{R}$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0053] 二硫代羧酸酯基可以是 $-\text{SC}(=\text{S})\text{R}$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0054] 胍基可以是 $(-\text{N} = \text{C}(\text{R}^a)\text{N}(\text{R}^b)\text{R}^c$ 或 $\text{N}(\text{R}^b)\text{C}(\text{R}^a) = \text{NR}^c$, 其中 R^a 、 R^b 、 R^c 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0055] 碳酸酯基可以是 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OR}$, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0056] 氨基甲酸酯基可以是 $-\text{OC}(=\text{O})\text{NR}_2$, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0057] 酰胺可以是 $-\text{NR}_2$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0058] 硫醇基可以是 $-\text{SR}$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0059] 磷基可以是 $-\text{PR}_2$, 其中 R 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基,

[0060] 脒基可以是 $(-\text{N}(\text{R}^a)\text{N} = \text{C}(\text{R}^b)\text{R}^c$, 其中 R^a 、 R^b 、 R^c 是氢, 任选取代的烷基, 任选取代的芳基,

[0061] 所示酰亚胺可以是 $(-\text{N} = \text{C}(\text{R}^a)\text{R}^b$, 这里 R^a 、 R^b 是氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基。

[0062] 作为本文使用的, 术语“二价碳基”意指全部类型的烃, 包括烷基、芳基、乙烯基和乙炔。

[0063] 在一个优选的实施方案中, L3 有机结构部分的链长是至少 3 个原子, 和优选至多 5 个原子。本发明人令人惊讶地发现, 如果有机结构部分 L3 在 Y 和 Y' 基团之间的长度是至少 3 个原子, 则与长度小于 3 个原子的有机结构部分 L3 相比, 小环尺寸内酯的聚合速率明

显增加,这产生了更高的整体聚合速率,但不影响所获得的共聚物的无规度。

[0064] 金属M优选是选自铝(Al)、钪、钇和镧系元素的三价金属。更优选地,金属M是铝。

[0065] 在通式(I)的化合物中,优选的是X和X'相同。

[0066] 在通式(I)的化合物中,优选的是Y和Y'相同。

[0067] 在通式(I)的化合物中,优选的是L1和L2相同。

[0068] 取代基Z可以是硼氢化物或铝氢化物等。硼氢化物(例如 BH_4)和铝氢化物(例如 AlH_4)是经由氢化物结合的离子物质。这可以表示为 $\text{M}(\mu\text{-H})_2\text{AH}_2$ (M=定义如上,A=B或Al)。

[0069] 优选Z是具有1-4个碳原子的二价碳基,例如乙基或甲基,或者Z是含有1-20个碳原子的烷氧化物基团,例如甲氧基化物、乙氧基化物或苄基氧化物。

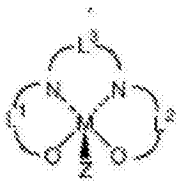
[0070] 如果Z是具有1-4个碳原子的二价碳基,则在使用中,当用例如醇来活化催化剂时,各自的有机分子以气态形式从反应混合物中释放,不留下残留物。例如,如果Z是乙基,则活化催化剂时会释放乙烷。

[0071] 连接结构部分L1、L2和L3与X、X'、Y和Y'一起形成结合到金属M的四配位基配体。这个四配位基配体优选选自卟啉、salen和希夫碱(Schiff-base),更优选该四配位基配体是salen。

[0072] 优选X和/或X'是氧(O),和更优选X和X'相同。

[0073] 优选Y和/或Y'是氮(N),和更优选Y和Y'相同。

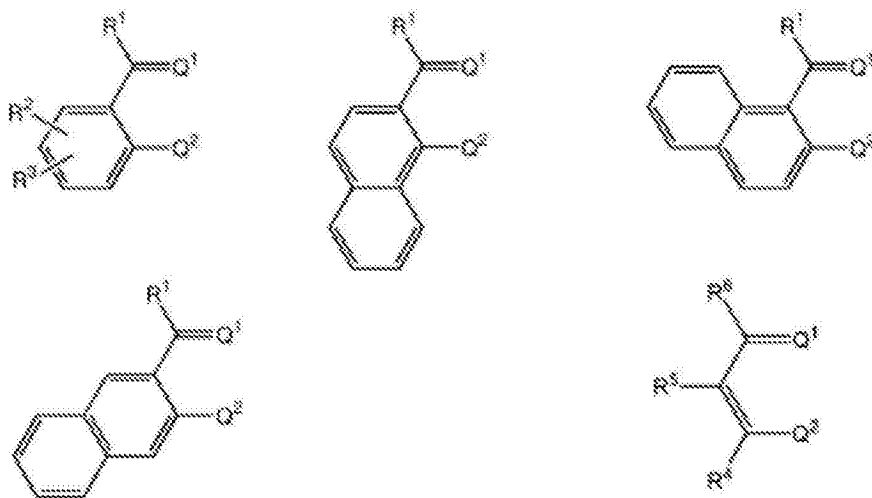
[0074] 在一个优选的实施方案中,该催化剂是式II的化合物:

[0075]  式II

[0076] 其中M、Z、L1、L2和L3定义如上。

[0077] L1和L2优选是选自下面所列的有机结构部分:

[0078]



[0079] 其中:

[0080] Q1和Q2分别是Y和X,或者分别是Y'和X';

[0081] R^1 选自氢、 C_{1-6} 烷基（例如甲基、乙基或丙基）、芳基、苯基；

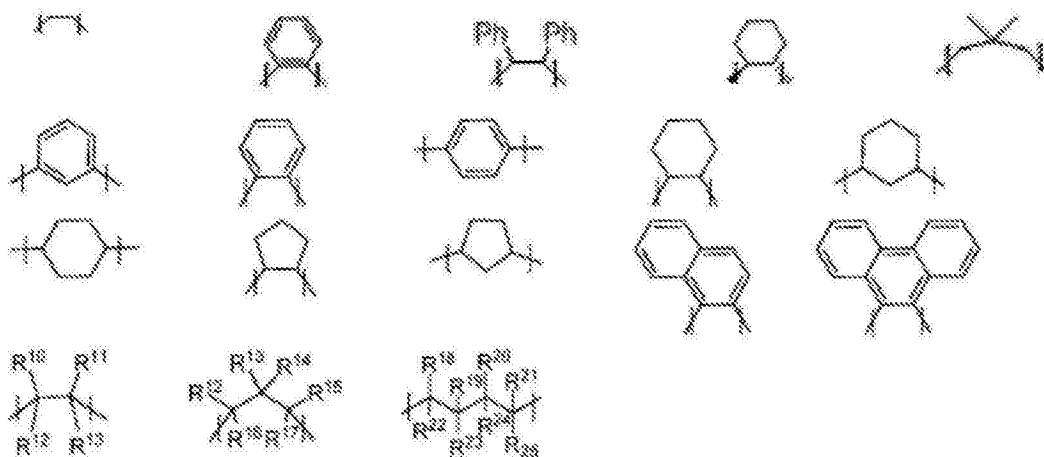
[0082] R^2 和 R^3 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基、甲硅烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷氧基、芳基、芳氧基、 C_{1-10} 胺、 C_{1-10} 硝基、 C_{1-10} 氰基、卤素（F、Cl、Br、I）和含有选自氧、硫、氮和磷的 1-4 个杂原子的 5 元或 6 元杂环；

[0083] R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 卤代烷基（例如氟化烷基）、甲硅烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷氧基、芳基、芳氧基、 C_{1-10} 胺、 C_{1-10} 硝基、 C_{1-10} 氰基、卤素（F、Cl、Br、I）和含有选自氧、硫、氮和磷的 1-4 个杂原子的 5 元或 6 元杂环，或者 R^4 和 R^5 一起形成 5 元或 6 元环状体系，其任选地含有 1-4 个杂原子，或者 R^5 和 R^6 一起形成 5 元或 6 元环状体系，其任选地含有 1-4 个杂原子；

[0084] L3 结构部分的链长（Y 和 Y' 之间）是至少 2，优选至少 3 个原子，和优选是直链的或支链的脂族链，或者环状的或芳族结构部分，其包含 2-30 个碳原子，任选地含有选自 N、O、F、Cl 和 Br 的 1-10 杂原子。

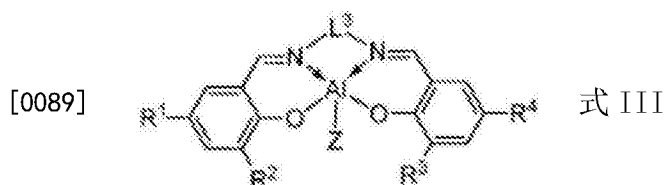
[0085] 优选的 L3 结构部分是：

[0086]



[0087] 其中 R_{10} - R_{25} 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷氧基和含有选自氧、硫、氮和磷的 1-4 个杂原子的 5 元或 6 元杂环。

[0088] 甚至更优选地，用于本发明方法的催化剂化合物是下面的通式 (III) 的化合物：



[0090] 其中

[0091] L3 和 Z 具有上面所定义的同含义；和

[0092] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基、甲硅烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷氧基、芳基、芳氧基、 C_{1-10} 胺、 C_{1-10} 硝基、 C_{1-10} 氰基、卤素（F、Cl、Br、I）和含有选自氧、硫、氮和磷的 1-4 个杂原子的 5 元或 6 元杂环。

[0093] 已经发现式 III 中的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 （其是比本文所定义的更大或更大体积的）对于聚合速率有不利影响。不希望受限于任何理论，本发明人相信大体积残基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 引起了铝核周围的空间位阻，其据信增加了单体接近核的能垒。这又将明显降低反

应速率。

[0094] 所以,在一个优选的实施方案中,用于式 III 的催化剂的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是相对的,并且可以例如独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2,2-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷、环己烷、金刚烷基、甲氧基、乙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、芳氧基、卤素。甚至更优选地,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。最优选地,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、甲基和乙基。

[0095] 在一个实施方案中,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少两个相同。

[0096] 在另一实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少三个相同。

[0097] 在一个优选的实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 全部相同。这样的实施方案是优选的,因为更易于制备这样的催化剂。

[0098] 取代基 Z 优选是烷氧化物 ($-OR$, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)、羧酸酯 ($-OC(=O)R$, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)、胺 ($-NR_2$, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)、硫醇酯 ($-SR$, 其中 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基) 或硼氢化物 (BH_4R_x , 其中 x 是整数 1-3, 和 R 是任选取代的烷基、任选取代的芳基)。这些取代基能够引发它们本身的开环聚合反应。具有不同的 Z 取代基 (例如氢化物、任选取代的烷基或任选取代的芳基) 的通式 (III) 的化合物可以用于与合适的引发剂化合物例如醇、水、羧酸或胺相组合。

[0099] 开环聚合的机理和引发是本领域技术人员公知的,并且例如描述在“Handbook of Ring Opening Polymerization, 2009, Eds. Philippe Dubois, Olivier Coulembier, Jean-Marie Raquez, Wiley VCH, ISBN :9783527319534”中。

[0100] 在一个优选的实施方案中,Z 选自氢、甲基、乙基、正辛基、甲氧基、乙氧基和苄氧基 ($-OCH_2C_6H_5$)。

[0101] 良好的结果用通式 (III) 的化合物来获得,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、和其中 Z 选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基,式 (III) 的化合物然后用于与合适的引发剂相组合。

[0102] 环酯

[0103] 用于该方法的第一环酯的环尺寸为 4-11, 优选 4-8 个原子。优选第一环酯是内酯,其是在环中具有尤其是单个酯基等的环酯。第一环酯可以是例如 β -丙内酯、 β -丁内酯、3-甲基氧杂环丁-2-酮、 γ -戊内酯、己内酯、 ϵ -己内酯、 ϵ -癸内酯、5,5-二甲基-二氢-呋喃-2-酮、(S)- γ -羟基甲基- γ -丁内酯、 γ -辛内酯、 γ -壬内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 δ -癸内酯、 δ -十一烷内酯、 δ -十二烷内酯、乙交酯、交酯 (L、D、内消旋)、庚内酯、辛内酯、壬内酯、癸内酯。

[0104] 特别优选的第一环酯是 ϵ -己内酯、 ϵ -癸内酯、 β -丁内酯、乙交酯和交酯,这归因于它们的商业可得性和反应性。优选第一环酯在环中具有仅一个酯官能度。

[0105] 该方法中所用的第二环酯的环尺寸为 12-40 个原子。但是优选第二环酯的环尺寸是 12-24 个原子。优选第二环酯是内酯。第二环酯可以是例如 11-十一烷内酯、12-十二烷内酯、13-十三烷内酯、14-十四烷内酯、15-十五烷内酯 (或 ω -十五烷内酯)、氧杂环十六烯-2-酮 (Globalide)、16-十六烷内酯、黄葵内酯、17-十七烷内酯、18-十八烷内酯、

19-十九烷内酯。特别优选的第二环酯是十五烷内酯、18-十八烷内酯、氧杂环十六烯-2-酮和黄葵内酯,这归因于它们的商业可得性和/或易于制造和良好的反应性。优选第二环酯在环中具有仅一个酯官能度。

[0106] 在一个特别优选的实施方案中,第一环酯是 ϵ -己内酯和第二环酯是 ω -十五烷内酯。

[0107] 第一和/或第二环酯,特别是内酯,可以为任何异构体形式,并且可以进一步包含在环上的有机取代基,其不阻止开环聚合。这样的环酯的例子包括 4-甲基己内酯、1,5-二氧杂环庚-2-酮(在 3 位上的醚取代基)、蓖麻油酸的内酯(10 元环,在(共聚-1)位上具有支化的己基)或其氢化形式、13-己基氧杂环十三烷-2-酮(大环,在共聚-位上具有支化的己基)等。

[0108] 进一步可能的是第一和/或第二环酯在环中包含一个或多个不饱和度。这样的环酯的例子包括 5-十四烯-14-内酯、11-十五烯-15-内酯、12-十五烯-15-内酯(也称作氧杂环十六烯-2-酮)、7-十六烯-16-内酯(也称作黄葵内酯)、9-十六烯-16-内酯。

[0109] 第一和/或第二环酯可以进一步在环中具有一个或多个杂原子,条件是这不阻止开环聚合。这样的环酯的例子包括 10-氧杂十六烷内酯、11-氧杂十六烷内酯、12-氧杂十六烷内酯和 12-氧杂十六烯-16-内酯。但是,优选第一和/或第二环酯在环中不包含杂原子。

[0110] 作为本文使用的,术语环尺寸指的是形成内酯中的环的原子的数目。例如,己内酯具有 7 元环,即环尺寸是 7。己内酯的环由 6 个碳原子和 1 个氧原子组成。

[0111] 在一个优选的实施方案中,使第一环尺寸为 4-11 个原子的一个第一环酯与第二环尺寸为 12-40 个原子的一个第二环酯进行共聚。

[0112] 方法

[0113] 在本文所述的方法中,第一和第二环酯的合计量与催化剂的分子比优选是 20:1-1000:1,优选 40:1-750:1,更优选 50:1-500:1。任选地,本发明方法所用的催化剂可以与引发剂组合使用,优选以约等摩尔量组合。用于本发明方法的合适的引发剂包括质子试剂例如醇、水、羧酸和胺。这样的引发剂是本领域技术人员公知的,并且其例子可以例如在 Clark 等人,Chem. Commun. 2010, 46, 273-275 及其中所引用的参考文献中找到,该文献在此引入作为参考。

[0114] 开环共聚在引发剂存在下进行的实施方案中,引发剂和催化剂的摩尔比通常是约 1:1,除非该用作引发剂的试剂还用作链转移剂。在这样的情况中,环酯和引发剂的摩尔比可以作为工具,用于调节根据本发明方法制备的共聚物的分子量。达到这样的程度,即本发明人发现该共聚物的分子量随着环酯与引发剂之比的增加而几乎线性增加。

[0115] 引发剂用作链转移剂的实施方案中,该引发剂以相对于催化剂过量加入,以生产多于一个链/活性位。所用的催化剂的量可以在链转移剂存在下降低,这归因于催化剂效率的提高。如果存在时,链转移剂的摩尔量典型地将是催化剂摩尔量的 1-10000 倍,优选是催化剂摩尔量的 10-100 倍。

[0116] 该开环聚合反应优选在惰性气氛中进行,例如在氮气氛中进行,原因是特别是对于铝 salen 络合物来说,催化剂在惰性气氛下表现更好,和优选不存在(明显量的)水。

[0117] 优选本发明方法中的共聚在一个步骤中进行,这意味着第一和第二环酯同时反应。这样的技术有时候称作一锅法合成。依次进料技术(其中单体顺序加入)所以不能被

认为是一步法技术。

[0118] 如果期望,则本发明的开环共聚可以在溶剂存在下进行,例如脂族或芳族烃(例如庚烷、甲苯)、卤化的脂族或芳族烃(例如二氯甲烷、溴苯)和醚(例如二乙基醚)。该溶剂可以用于溶解环酯和/或增加聚合动力和选择性。但是该开环共聚也可以在本体单体中进行。

[0119] 本发明的方法可以用于制备数均分子量为 10000g/mol 或更大的共聚物,其通过尺寸排阻色谱法,在 1, 2, 4 三氯苯中在 160℃使用聚乙烯标准物来测量。优选该数均分子量是 15000g/mol 或更大,或者甚至 20000g/mol 或更大。

[0120] 在一个实施方案中,通过本发明方法所制备的共聚物的数均分子量是 10000-200000g/mol。所获得的分子量取决于环酯和催化剂之间的摩尔比,进一步取决于用于该反应中的第一和第二环酯的类型。优选该数均分子量是 15000g/mol 或更大,或者甚至 20000g/mol 或更大。甚至更优选的数均分子量是至少 35000g/mol,至少 50000g/mol,而实际的上限可以是 300000g/mol,或 200000g/mol,或 150000g/mol。

[0121] 在本发明的一个具体的实施方案中,该共聚物的数均分子量是 100000g/mol 或更大,例如是 100000-200000g/mol。

[0122] 通过本发明的方法制备的共聚物的多分散度指数可以是 1.2-5,例如 1.5-4,多分散度指数定义为重均分子量和数均分子量之比 (M_w/M_n)。

[0123] 已经发现本发明的方法对于第一环酯产生了相对高的开环聚合速率和对于第二环酯产生了中等聚合速率,特别是当该方法包括具有 L3 有机配体(在 Y 和 Y' 之间的链长是至少 3 个原子)的催化剂时更是如此。

[0124] 反应速率中这种潜在的差异将允许使用一锅合成法制备嵌段或至少嵌段状共聚物,一锅合成法即第一和第二环酯二者一起加入反应容器的聚合。令人惊讶地,本发明人观察到获得了无规共聚物,而非嵌段共聚物。这通过 NMR 测量以及该共聚物的熔点相对于第一和/或第二环酯相对量方面的组成的图来证明。不希望受限于此,本发明人将这种效果归因于催化剂,其允许有效的和快速的酯交换,使得形成无规共聚物而非嵌段共聚物。除了上面之外,本发明人还观察到依次供给第一和第二环酯初始时产生了嵌段或嵌段状共聚物,但是,通过时间的持续,酯交换反应仍然产生了无规共聚物。在期望形成嵌段共聚物而非无规共聚物的情况中,在最后的次序中加入的单体已经反应到期望的转化率之后,本发明的方法将需要使催化剂失活的另外的步骤。本领域技术人员将理解,这样获得的嵌段状共聚物将不是完美的嵌段共聚物。进一步应当理解,对于形成无规共聚物来说,可以排除催化剂失活步骤。本领域技术人员将进一步理解,供给单体的顺序根本不会产生嵌段状共聚物。

[0125] 有利地,该方法可以在相对高的加工温度进行,在该温度时,用于内酯的酶开环聚合的酶通常会降解。典型地,本发明的方法可以在 70-180℃,例如 80-175℃,或 90-150℃的温度进行。

[0126] 因为用于本发明方法的催化剂的量相对低,因此一旦制备后,不直接需要从共聚物产物中分离催化剂。但是,无论出于何种原因需要从共聚物中分离催化剂时,这可以例如通过在合适的溶剂中沉淀该聚合物来容易地进行。

[0127] 共聚物无规度

[0128] 本发明的共聚物是无规度为至少 0.50, 优选至少 0.80, 更优选至少 0.90, 更优选至少 0.95, 最优选至少 0.98 的无规共聚物。

[0129] 通过定义, 该无规度低于 2.0, 因为 2.0 的值属于完美的交替共聚物。用于本发明共聚物的无规度优选的范围是 0.5-1.5, 更优选 0.5-1。

[0130] 作为本文使用的, 无规度定义如下:

$$[0131] \quad \text{无规度} = \left(\frac{L_{1\text{-random}}}{L_1} + \frac{L_{2\text{-random}}}{L_2} \right) / 2 \quad \text{公式 1}$$

[0132] 其中

[0133] L_1 = 来自于共聚物中第一环酯的序列的平均序列长度。首先, 使用 ^{13}C NMR 技术测量在第一环酯 - 第一环酯和第一环酯 - 第二环酯二元组之间的比率, 其后如下来计算 L_1 :

$$[0134] \quad L_1 = 1 + \left(\frac{I_{1\text{st}-1\text{st}}}{I_{1\text{st}-2\text{nd}}} \right) \quad \text{公式 2}$$

[0135] 其中 $I_{1\text{st}-1\text{st}}$ 表示用 ^{13}C NMR 所测定的第一环酯 - 第一环酯二元组的积分, 和 $I_{1\text{st}-2\text{nd}}$ 表示用 ^{13}C NMR 所测定的第一环酯 - 第二环酯二元组的积分。

[0136] L_2 = 来自于共聚物中第二环酯链段的序列的平均序列长度。首先, 使用 ^{13}C NMR 技术测量在第二环酯 - 第二环酯和第二环酯 - 第一环酯二元组之间的比率, 其后如下来计算 L_2 :

$$[0137] \quad L_2 = 1 + \left(\frac{I_{2\text{nd}-2\text{nd}}}{I_{2\text{nd}-1\text{st}}} \right) \quad \text{公式 3}$$

[0138] 其中 $I_{2\text{nd}-2\text{nd}}$ 表示用 ^{13}C NMR 所测定的第二环酯 - 第二环酯二元组的积分, 和 $I_{2\text{nd}-1\text{st}}$ 表示用 ^{13}C NMR 所测定的第二环酯 - 第一环酯二元组的积分。

[0139] $L_{1\text{-random}}$ = 完全无规共聚物中第一环酯链段的平均长度, 并且如下测定:

$$[0140] \quad L_{1\text{-random}} = \frac{(X_1 * C_{1,t=0})}{(X_2 * C_{2,t=0})} + 1 \quad \text{公式 4}$$

[0141] $L_{2\text{-random}}$ = 完全无规共聚物中第二环酯链段的平均长度, 并且如下测定:

$$[0142] \quad L_{2\text{-random}} = \frac{(X_2 * C_{2,t=0})}{(X_1 * C_{1,t=0})} + 1 \quad \text{公式 5}$$

[0143] X_1 和 X_2 表示第一和第二环酯分别的转化率, 例如单位是 %, $C_{1,t=0}$ 和 $C_{2,t=0}$ 表示第一和第二环酯分别的起始浓度, 例如单位是 mol/l。

[0144] 对于完美的无规共聚物来说, 无规度是 1, 而对于完美的嵌段共聚物来说, 无规度是 0。

[0145] 在本发明中, 可以进行下面的分类。无规度 (R) 大于 0 而低于 0.1 的共聚物可以认为是嵌段状共聚物 (它们不是完美的嵌段共聚物)。这样的共聚物通常表现出两个不同的熔融峰, 其对应于各嵌段的熔点。无规度为 0.1-0.5 的共聚物可以称作中等无规共聚物。这样的共聚物倾向于表现出明显变宽的熔融峰, 而非在无规度为 0-0.1 的共聚物中所观察到的两个不同的熔融峰。无规度高于 0.5-0.9 的共聚物可以称作高无规共聚物。本发明人观察到在无规度值为 0.5 或更高时, 该共聚物表现出单个的更窄的熔融峰。高于 0.5 的无

规度,该熔融峰随着无规度值的增加而变窄。不希望严格受限于此,本发明人相信该熔融峰是存在着非均质区域的指示。因此,如果不存在非均质区域(如无规度为至少 0.5 的共聚物的情况),则该共聚物的(机械)性能更均匀。最后,无规度高于 0.9 的共聚物可以称作完全无规共聚物。无规度高于 1 的共聚物包括一定量的交替的第一和第二环酯。高于无规度值 1.9 时,该共聚物将被认为是交替共聚物。

[0146] 用本发明的方法获得的共聚物可以用于广泛的多种应用,这取决于它们各自的性能例如数均分子量、多分散度指数、第一和第二环酯的类型和各自的量等。

[0147] 该共聚物可以用于制作具有高机械强度的纤维。具体地,具有高分子量和相对低多分散度指数的共聚物适于这个目的。

[0148] 该共聚物可以进一步用于生物医学应用。在这方面,非常有利的是该共聚物的可降解性可以通过选择共聚单体来调节。例如,已知的是来自于具有相对低环尺寸的内酯的(共)聚合物的生物可降解性大于具有高环尺寸的内酯。因此,通过调节该共聚物的组成(即第一和第二内酯的选择和量),可以获得期望的生物可降解性。共聚物的无规度越大,这种生物可降解性将越均匀。

[0149] 生物医学应用的例子包括螺杆(例如用于骨头)、骨架、缝合、药物输送装置等。

[0150] 该共聚物可以进一步用于聚合物组合物,其进一步包含其他聚合物材料例如聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺和聚烯烃。

[0151] 本发明的方法进一步能够获得这样的共聚物,其熔点在第一和第二环酯的均聚物的熔点之间可调。这样的调节在例如 3D 打印应用中会是有利的。该共聚物可以进一步用于制造模制品和膜。

[0152] 现在将依靠实施例和附图来进一步说明本发明,其绝非意在进行限制。

[0153] 试剂

[0154] 全部溶剂和试剂购自商业来源,除非另有指示。对二甲苯(99.9%)在钠上干燥,并且在氮气下分馏和在使用前脱气。十六烷醇、十五烷内酯、 ϵ -癸内酯、黄葵内酯、 ϵ -己内酯和 β -丁内酯在使用前在氮气下从 CaH_2 新鲜蒸馏。乳酸在使用前在 CaH_2 上干燥和升华。使甲苯在使用前经过净化柱和脱气。

[0155] 分析

[0156] ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 光谱在 5mm 管中,在装备有自动取样机的 Varian Mercury 400MHz 分光计上,在 CDCl_3 中在环境探针温度记录。化学偏移以 ppm 单位,相对于四甲基硅烷(TMS)来记录,并且参考 TMS 来确定。共聚反应之后是气相色谱法(GC),其使用装备有火焰电离检测器(FID)的 Shimadzu GC-2010,使用 CP-WAX52 CB, 0.25mm $\times$ 25m(D $_f$ = 0.2 μ m)柱。注射和检测温度都设定在 270 $^\circ\text{C}$ 。使用内标法(采用对二甲苯作为内标物)来测定环酯(内酯)转化率;全部样品使用 Shimadzu AOC-20i 自动取样机来测量。

[0157] PPD 的尺寸排阻色谱法(SEC)在 160 $^\circ\text{C}$ 进行,使用 Polymer Laboratories PLXT-20 Rapid GPC 聚合物分析系统(折射率检测器和粘度检测器),其具有串联的 3 个 PLgel Olexis(300 $\times$ 7.5mm, Polymer Laboratories)柱。将 1,2,4-三氯苯用作洗提剂,流速是 1mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。分子量相对于聚乙烯标准物(Polymer Laboratories)来计算。

[0158] 将 Polymer Laboratories PL XT-220 机器人样品处置系统用作自动取样机。

[0159] 用于测量(共)聚合物熔点的差示扫描量热法(DSC)分析在来自于 TA

Instruments 的 DSC Q100 上以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的加热速率来进行。在冷却到约 20°C 后,记录第一次和第二次运行。所报告的熔融温度对应于第二次运行中的熔融峰。

[0160] 催化剂制备

[0161] 催化剂通过本领域已知的程序来制备,例如公开在 W02012/065711 中的程序。Salen 类型催化剂的制备是本领域技术人员公知的。

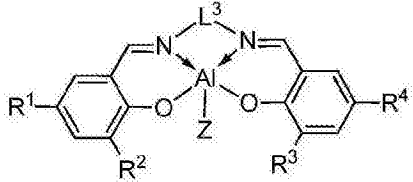
[0162] 实验 1:均聚

[0163] 研究了环酯 ϵ -己内酯 (eCL)、 ω -十五烷内酯 (PDL)、黄葵内酯 (Amb)、己二酸丁烯酯的二酯 (DBA)、乳酸 (LLA)、 ϵ -癸内酯 (eDL)、 β -丁内酯 (bBL) 的聚合动力学。在这些环酯中,eCL、LLA、eDL 和 bBL 是本文定义的第一环酯物质,而 PDL、DBA 和 Amb 是本文定义的第二环酯物质。

[0164] 该环酯与两种不同的催化剂反应,如下表 1:

[0165] 表 1

[0166]

 (式 III)	R1 = H R2 = H R3 = H R4 = H Z = C₂H₅
催化剂 1	L3 = 
催化剂 2	L3 = 

[0167] 作为引发基团,使用十六烷醇。在聚合前,将催化剂与等摩尔量的十六烷醇在 100°C 的温度预混合到该程度。该聚合在对二甲苯中,在 100°C 的温度在氮气氛下进行。对于 1.00mol 的环酯,使用 10.0mmol 的催化剂。单体转化率使用 $^1\text{H NMR}$ 测量。

[0168] 这些实验的结果显示了对于催化剂 1 来说,第一环酯(除了 eCL 之外)的反应速率低于第二环酯的反应速率。eCL 的行为可以用这样的事实来解释,即其他第一环酯在环上具有侧链,其在某些程度上会引起空间位阻和因此产生稍低的聚合速率。对于催化剂 2 来说,令人惊讶地发现第一环酯的反应速率明显增加,同时第二环酯的反应速率保持大致不变(即 20 分钟后约 0.6 转化率)。本发明人将这种效应归因于 L3 的尺寸(在催化剂中)从 2 增加到 3 个原子。下表 2 汇总了结果,从其能够推出相同的结论。

[0169] 表 2

[0170]

单体	反应速率常数 k ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	
	催化剂 1	催化剂 2
PDL (第 2)	5.2	5.6
Amb (第 2)	4.1	5.2
DBA (第 2)	3.9	4.9
LLA (第 1)	3.5	36.4
eCL (第 1)	44.0	>921^a
eDL (第 1)	0.4	8.5
bBL (第 1)	0.2	12.9

[0171] ^a使用在 30s min 的 0.99 转化率测定

[0172] 在图 1、2 和表 2 中可以观察到用催化剂 1 催化的开环聚合的几个令人关注的特征。首先,全部的第二环酯具有类似的和相对高的 3.9–5.2 l/mol.min 的反应速率系数。因此,很显然这些第二环酯的环尺寸的小差异没有导致反应速率的明显不同,其可以通过这样的事实来解释,即第二环酯具有很少到没有的环张力。本发明人相信反应速率主要取决于单体所经历的来自于它具有的大尺寸的空间位阻,同时配位到活性位。对于应变的环,该反应性在单体之间可以不同。就此而言,要注意的是 eCL 使用催化剂 1 聚合得快,反应速率常数是 44 l/mol · min,而 eDL (其具有与 eCL 相同的环尺寸,但是在 α -亚甲基位上包含丁基分支)反应慢了两个数量级。不希望受限于理论,本发明人相信这归因于在增长的链的 β -位上的丁基分支的空间位阻,其阻碍了引入的、同时支化的单体进行配位。在 bBL 中可以观察到相同的倾向,其用催化剂 1 聚合时相当慢。对于 LLA,空间位阻也是一种决定性因素,但是它看起来对于速率的影响小于 eDL 和 bBL 中的情况。催化剂 1 和催化剂 2 中最明显的差异可以在第一和第二环酯的反应速率比较中看见(图 1、2,表 2)。可以看到当催化剂 1 与催化剂 2 比较时,第二环酯的反应速率仅稍有变化。但是,对于第一环酯,该反应速率明显增加了至少一个数量级。对于 eCL,该速率是这样高,以至于单体在小瓶中的注入和随后在 30s 后猝灭产生了 >99% 的转化率。所以,速率常数使用这个单独值测定,并且是至少 900 l/mol · min。

[0173] 实验 2

[0174] 实验 1 很显然是催化剂 1 和 2 对于第一和第二环酯表现出不同的反应性,特别是催化剂 2。这种反应性的差异预期带来了在一锅反应中通过动力学解析合成嵌段共聚物的潜力,该嵌段共聚物由第一环酯嵌段和第二环酯嵌段组成。

[0175] 在该程度上,将 PDL 和 eCL 首先在一锅反应中用催化剂 1 来共聚,其中 PDL 和 eCL 的浓度相等,并且是 0.59 mol/l。催化剂 1 的催化剂浓度是 13.0 mmol/l 和反应温度是 100°C。样品在规则的时间间隔取样。

[0176] 因为 PDL、PPDL 和 PCL 在 ¹H NMR 中的峰无法清楚辨别,因此转化率通过使用 GC-FID 测量 PDL 的残留量,随后用 ¹H NMR 测定 eCL 转化率来测定。发现两种单体对表现出与均聚

过程相同的动力学,其预期产生了嵌段状结构,由锥形的 PCL-PPDL 嵌段和 PPDL 嵌段组成。

[0177] 将在不同的反应时间获得的聚合物在甲醇中沉淀两次和在真空中干燥。为了调查聚(eCL-共聚-PDL)共聚物中的单体次序,使用¹³C NMR 通过比较用于这些连接中每个的 α -亚甲基碳引起的二元组的积分,来测定 PDL-PDL、eCL-eCL、eCL-PDL 和 PDL-eCL 连接的比率,其全部在 63.9-64.6 区域中具有不同的共振。

[0178] 从图 3 中可见,存在着 CL-CL 二元组的初始的高值,其由于在聚合第一分钟中 CL 的高转化率引起。但是随着反应的继续,全部的二元组分率接近于 0.25。从该二元组分率,可以计算出反应过程中无规度是约 1,这意味着获得了完全无规共聚物,而非所预期的(锥形)嵌段共聚物。从这可以推断出催化剂 1 所催化的酯交换非常快,并且至少处于与 PDL 的聚合速率相同的量级。

[0179] 所获得的聚(eCL-共聚-PDL)共聚物的高无规度还通过组成和熔点之间的关系来证实,其几乎是两种均聚物熔点的线性组合,如图 4 中所观察的。

[0180] 实验 3

[0181] 在第二共聚实验中,将 eCL 和 PDL 使用催化剂 2 来共聚。PDL 的浓度是 0.50mol/l, eCL 的浓度是 0.51mol/l 和催化剂 2 的浓度是 10mmol/l。同样,发现该单体表现出与单个均聚中所见相同的动力学。反应温度是 100℃。样品在规则的时间间隔取样。

[0182] 与实验 2 中使用催化剂 1 的共聚相反,发现 eCL 在该反应混合物加热到期望的反应温度之前已经转化。PDL 其后逐渐聚合。基于这个观察,预期了一种近乎完美的嵌段共聚物聚(eCL-共聚-PDL)。

[0183] 但是,从图 5 中很显然在 eCL-eCL 和 PDL-PDL 连接之后,PDL-eCL 和 eCL-PDL 连接的数目也快速增加,直到二元组达到约 0.25 的分数。当由这些结果来计算无规度时,很显然在聚合过程中所获得的全部共聚物基本上是完全无规共聚物,本发明人可以将其归因于快速酯交换。

[0184] 图 6 证实了这处于与图 4 类似的方式,并且显示了该共聚物的熔点是部分 PDL 的函数。图 6 清楚表明熔点与部分 PDL 之间的线性关系,其上限和下限分别对应于 PDL 和 eCL 熔点。从这可以推出结论,即催化剂 2 也是一种高效酯交换催化剂,对于其来说,酯交换速率至少与 PDL 聚合速率处于相同的数量级。

[0185] 实验 4

[0186] 从这些“一锅法”共聚实验 2 和 3,本发明人进行了另外的共聚实验,使用催化剂 2 和应用依次进料技术来供给单体。在该程度上,PDL 首先在六个分别的压接盖(crimp cap)小瓶中,使用催化剂 2 以浓度 17.0mmol/l 来聚合,其中 PDL 的浓度是 0.83mol/l,反应温度是 100℃。该聚合在对二甲苯中进行 90 分钟,其产生了 PDL 的完全转化。随后,将 500mg 的 eCL 在对二甲苯中的溶液(其中 eCL 的浓度是 1.8mol/l)注入到五个小瓶中,并且该反应分别在 1(t1)、5(t5)、10(t5)、60(t60) 和 1410 分钟(t1410)终止。

[0187] 从表 3 中可见,全部样品表现出接近于完全的 PDL 和 eCL 转化。当分析在不同时间所获得的共聚物的二元组时,观察到对于 t1 来说无规度是 0.05。这样的无规度值意味着在 t1 所获得的共聚物可以称作嵌段状聚合物。但是,它已经具有某些无规性质,因此不适于将这种样品称作真正的(或完美的)嵌段共聚物。同样,除非催化剂是失活的,否则该酯交换将继续,特别是当这样的聚合物将在较高温度加工,例如在注塑或配混过程中更是如此。该

嵌段状结构然后将快速失去,有利于该共聚物的更高的无规度。

[0188] 通过增加反应时间,获得了具有增加的无规度的共聚物。在 1 小时 (t60) 后,无规度远高于 0.90,和同样发现所形成的共聚物是基本上完全的无规共聚物。

[0189] 无规度还通过 DSC 测量来确认,汇总在图 7 中。样品 t1 表现出两个熔点,分别在 90.9°C 和 59.0°C,其是嵌段(状)共聚物的一个典型特征。在 90.9°C 的熔点对应于富含 PDL 嵌段,在 59.0°C 的熔点对应于富含 eCL 嵌段。因为 PCL 嵌段的熔点高于 PCL 均聚物的熔点,因此本发明人推断出该 PCL 嵌段包含了一些 PDL。同样,因为 PPDL 嵌段的熔点低于 PPDL 均聚物的熔点,因此本发明人推断出该 PPDL 嵌段已经包含了一些 eCL。

[0190] 当该共聚物进一步来反应时,酯交换是占优的反应,并且在 t5 获得了无规度是 0.22 的共聚物。该 t5 共聚物仅具有一个明显的熔融峰,其具有长的低温尾,这表明存在着宽泛的多种 PPDL-PCL 组合物,其主要在 85.2°C 熔融。

[0191] 随后更长的酯交换时间导致熔点进一步下降,在 t1410 下降到 61.7°C,其与具有类似组成的完全无规共聚物相当。

[0192] 本发明人使用尺寸排阻色谱法确定了样品 t1 的两个熔融峰不是两种均聚物混合的结果。

[0193] 表 3

[0194]

样品	时间 (min) ^a	转化率 (%)		聚合物组成 (mol%)		二元组积分比 ^d				无 规 度
		PDL ^b	eCL ^c	CL	PDL	PDL-CL	PDL-PDL	CL-CL	CL-PDL	
t0	0	98.2	-	0	1	0.0	100.0	0.0	0.0	
t1	1	96.2	99	0.72	0.28	2.1	26.3	71.6	0.0	0.05
t5	5	98.2	99	0.71	0.29	5.5	25.8	65.2	3.6	0.22
t10	10	98.2	99	0.71	0.29	5.8	22.4	65.1	6.7	0.30
t60	60	98.4	99	0.71	0.29	19.9	8.8	52.2	19.2	0.96
t1410	1410	98.4	99	0.71	0.29	19.4	9.1	52.7	18.9	0.94

[0195] ^a在 eCL 添加后的时间(在 PDL 均聚 90min 后)。

[0196] ^b使用 GC-FID 测定。^c使用 ¹H NMR 测定。

[0197] ^d使用 ¹³C NMR 测定。

[0198] 除非本文另有规定,否则烷基(包括烷氧化物)可以具有 1-22 个碳原子,芳基(包括芳氧化物)可以具有 6-32 个碳原子,羧酸酯基、硫代羧酸酯基和二硫代羧酸酯基可以具有 1-22 个碳原子,酰胺和硫醇基可以具有 1-22 个碳原子,和卤素可以是 F、Cl、Br 或 I。

[0199] 作为本文使用的,“取代的”表示化合物或基团用至少 1 个(例如 1、2、3、4、5、6 或更多个)独立地选自下面的取代基取代:卤素(例如 F、Cl、Br、I)、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、胍基、亚胍基、羰基、氨基甲酰基、巯基、C₁-C₆烷氧基羰基、酯、羧基或其盐、磺酸或其盐、磷酸或其盐、C₁-C₂₀烷基、C₂-C₁₆炔基、C₆-C₂₀芳基、C₇-C₁₃芳基烷基、C₁-C₄

氧烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_3-C_{20} 杂芳基（即包含至少一个芳族环的基团，其中至少一个环成分不是碳）、 C_3-C_{20} 杂芳基烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_3-C_{15} 环烯基、 C_6-C_{15} 环炔基、 C_5-C_{15} 杂环烷基或者包括前述中至少一个的组合，代替氢，条件是不超过被取代原子的正常化学价。

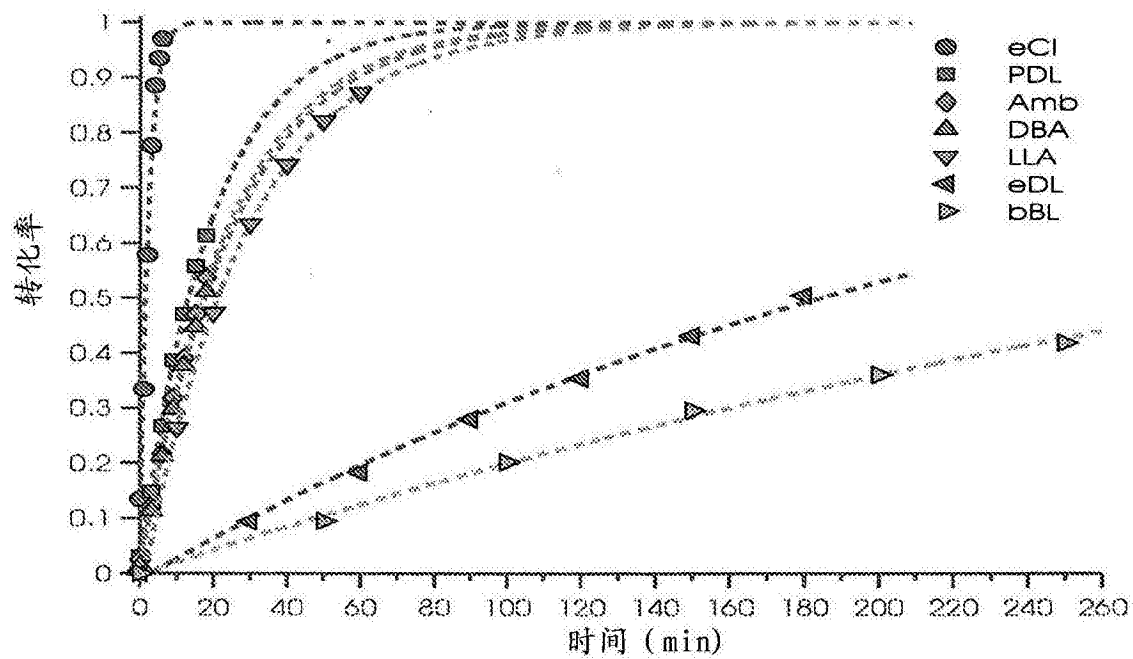


图 1

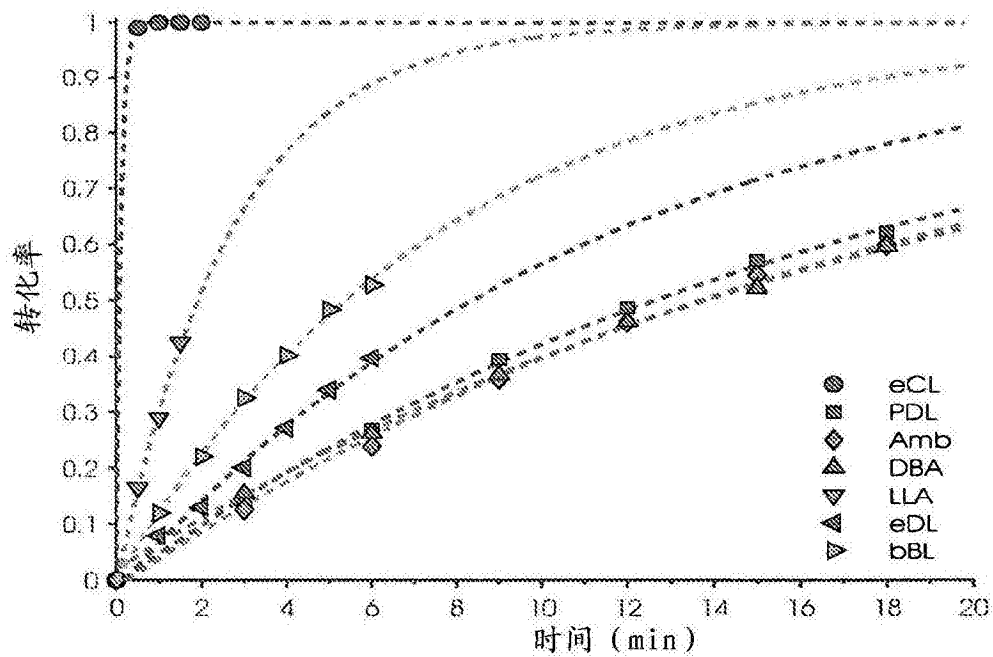


图 2

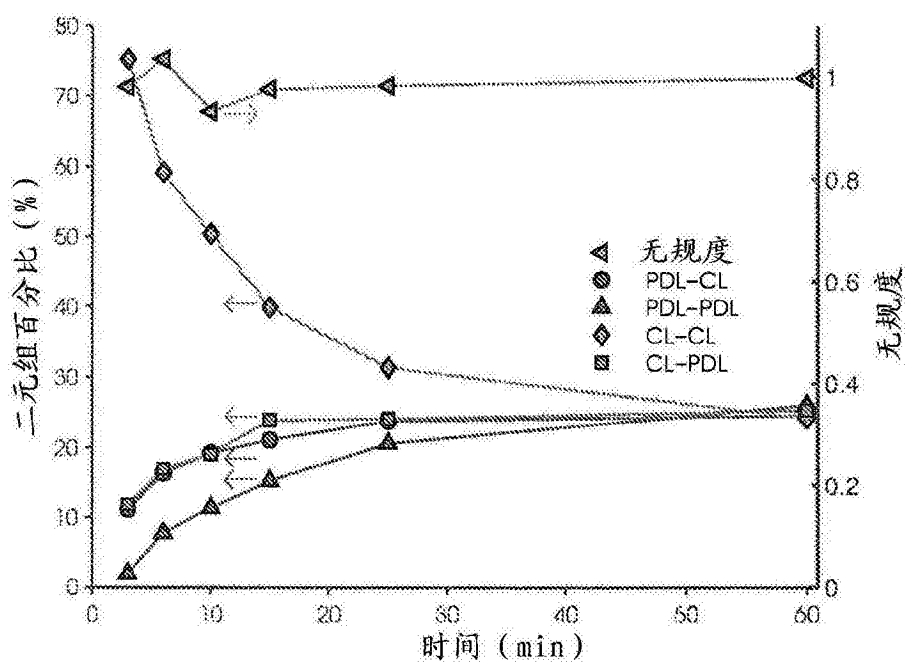


图 3

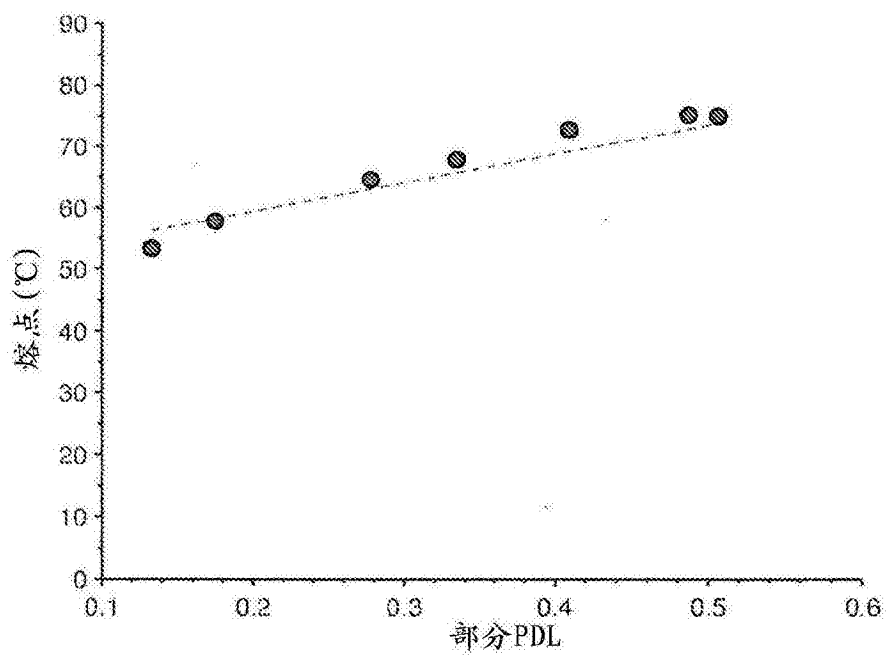


图 4

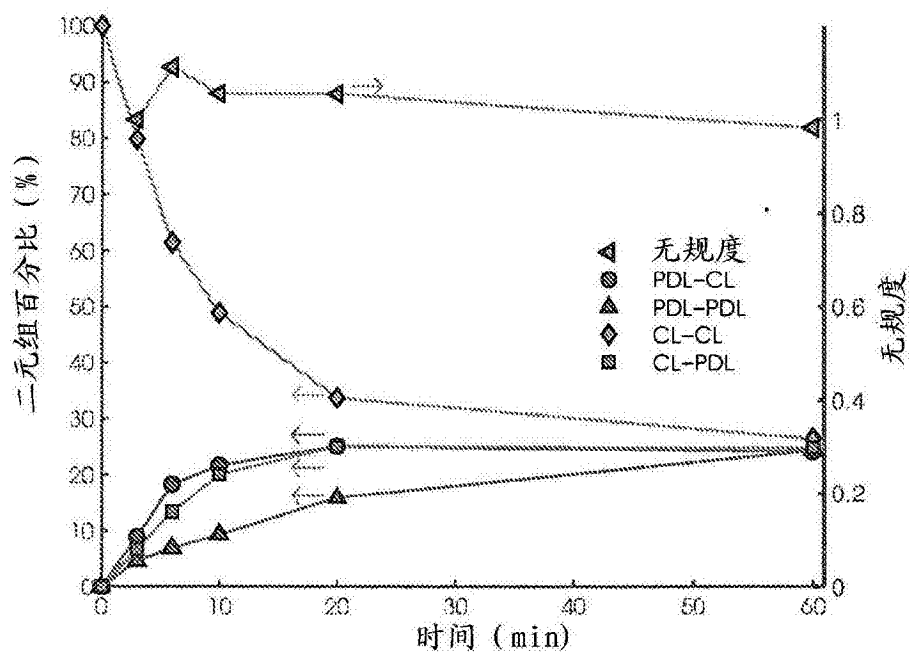


图 5

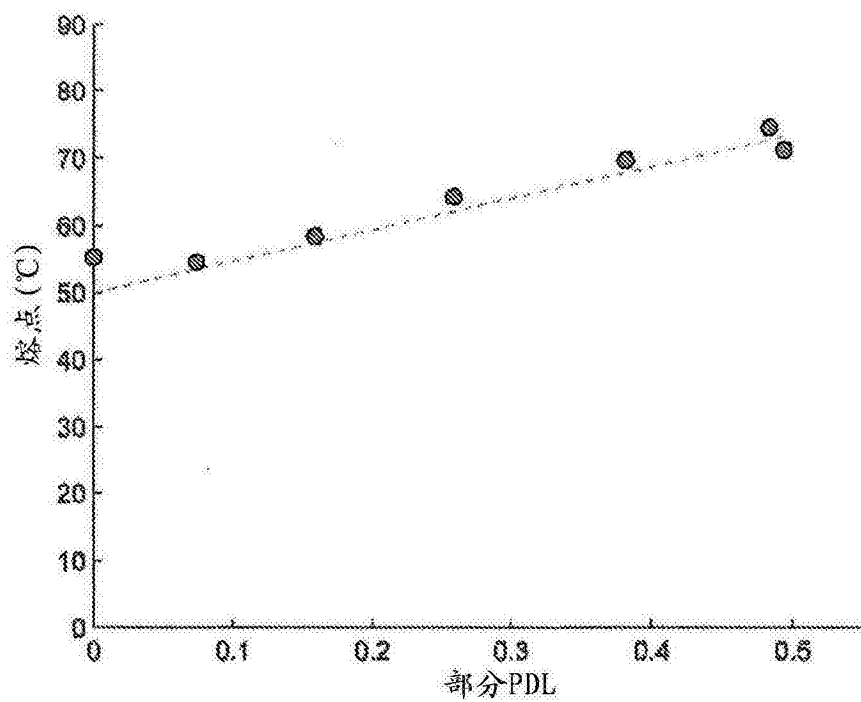


图 6

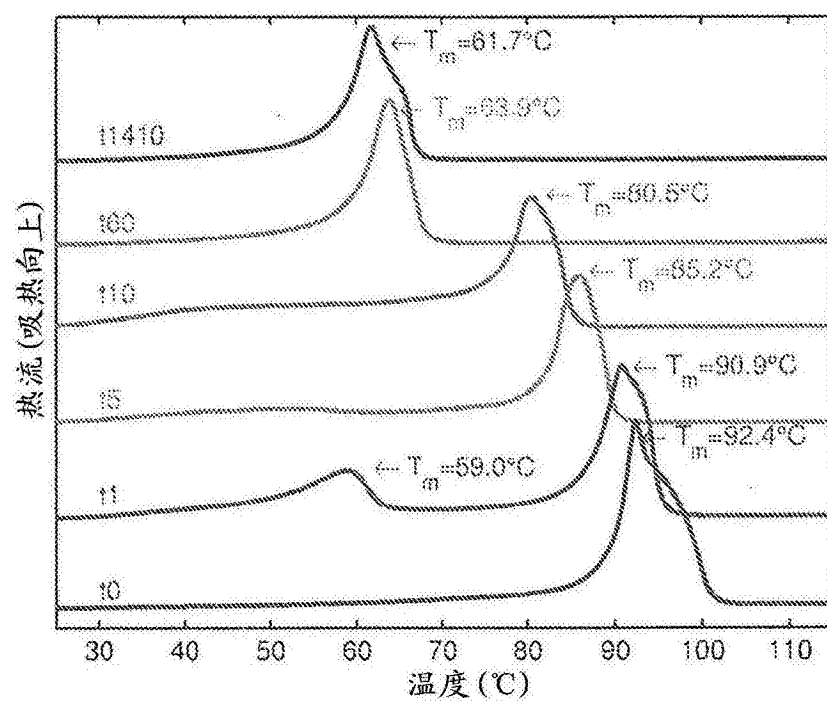


图 7