



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725328 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201080038853. 4

(22) 申请日 2010. 07. 28

(30) 优先权数据

0955403 2009. 07. 31 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2010/051605 2010. 07. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/012814 FR 2011. 02. 03

(71) 申请人 皮埃尔-玛丽-居里大学(巴黎第六大学)

地址 法国巴黎

申请人 雷恩第一大学

(72) 发明人 A·弗拉代 H·勒菲弗

J-P·巴祖雷奥 L·帕坎

D·卡里耶

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

C08G 63/81 (2006. 01)

C08G 63/82 (2006. 01)

C08G 63/87 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

在酸性离子液体介质中合成聚酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及合成质均分子量 M_w 大于 10000 的聚酯或共聚酯的方法,所述方法通过二酸、二酯、羟基酸、或羟基酯和二醇之间、或羟基酸或羟基酯之间的直接聚酯化反应而合成。所述方法的特征在于所述聚酯化反应是在 60-150℃ 的温度下,在大气压下,在包含至少一种由阴离子和阳离子构成酸性离子液体的反应介质中进行,所述阴离子和阳离子的电荷彼此平衡,其中至少阳离子是根据布朗斯台德定义的强酸,或者包括根据布朗斯台德定义的强酸的基团。

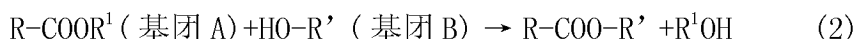
1. 一种合成质均分子量 M_w 大于 10000 的聚酯或共聚聚酯的方法, 所述质均分子量通过空间排阻色谱法测量, 所述方法经由以下反应进行:

i) 经由在至少第一单体或低聚物与至少第二单体或低聚物之间的聚酯化反应, 所述第一单体或低聚物选自带有至少两个羧酸官能团的化合物、带有至少两个羧酸酯官能团的化合物、带有至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团的化合物、带有至少一个羧酸酯官能团和至少一个羟基官能团的化合物, 所述第二单体或低聚物选自带有至少两个羟基官能团的化合物, 或者

ii) 经由单一单体或低聚物的聚酯化反应, 所述单一单体或低聚物选自带有至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团的化合物, 以及带有至少一个羧酸酯官能团和至少一个羟基官能团的化合物;

所述方法的特征在于所述聚酯化反应是在 60-150°C 的温度下, 在大气压下或在真空下, 在不含金属催化剂且包含至少一种酸性离子液体的反应介质中进行, 所述离子液体由电荷平衡的阴离子和阳离子形成, 并且其中至少所述阳离子为布朗斯台德强酸或者包含布朗斯台德强酸的基团。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述聚酯化反应为 (1) 羧酸类基团与醇类基团之间的缩合反应, 和 / 或 (2) 羧酸酯类基团与醇类基团之间的缩合反应, 和 / 或 (3) 羧酸类基团与羧酸酯类基团之间的缩合反应, 所述反应分别写为如下反应式:



其中:

-R 和 R' 彼此独立地表示可以形成高分子量聚合物分子的任何类型的单体、低聚物或聚合物分子,

-R¹ 为烷基, 优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基基团, 以及,

-R² 为烷基, 优选甲基或乙基。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于一起反应以进行聚酯化反应的化合物带有一个或多个 A 类基团且选自对应于下式 I 的 (A)_xR³ 的 A_x 型的化合物, 或者带有一个或多个 B 类基团且选自对应于下式 II 的 (B)_yR⁴ 的 B_y 型的化合物, 或者带有一个或多个 A 类基团及一个或多个 B 类基团且选自对应于下式 III 的 (A)_xR⁵(B)_y 的 A_xB_y 型的化合物, 其中在式 I、II 和 III 中:

-x 和 y 为大于或等于 1 的整数, 并且

-基团 R³、R⁴ 和 R⁵ 彼此独立地为脂族、环脂族、芳族或混合基团, 任选含有杂原子或者在所用合成条件下不反应的基团, 例如酮、砜、酰胺或酰亚胺基团。

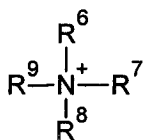
4. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其特征在于一起反应以进行聚酯化反应的化合物含有两个 A 类基团 (A₂ 型化合物), 或者含有两个 B 类基团 (B₂ 型化合物), 或者一个 A 类基团及一个 B 类基团 (AB 型化合物), 并且所得的聚酯或共聚聚酯具有线性结构。

5. 如权利要求 1-3 任一项所述的方法, 其特征在于酯化反应是通过使含有仅一个 A 类基团和几个 B 类基团的一个或多个化合物 (AB_x 类的化合物) 反应而进行, 或者使含有几个 A 类基团和仅一个 B 类基团的一个或多个化合物 (A_xB 类的化合物) 反应而进行, 并且所得

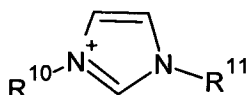
聚酯或共聚聚酯具有高度支化结构。

6. 如权利要求 1-3 任一项所述的方法,其特征在于一个或多个进行反应的化合物为带有 A 类和 / 或 B 类反应性基团的低聚物,并且所得的聚酯含有不同类型的聚合物嵌段。

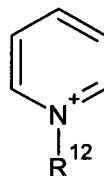
7. 如前述权利要求任一项所述的方法,其特征在于所述离子液体选自式 $qX^{n+}nY^{q-}$ 的离子液体,其中 X^{n+} 表示带有一个正电荷 ($n = 1$) 或几个正电荷 ($n > 1$) 的酸性阳离子,并且 Y^{q-} 表示带有一个负电荷 ($q = 1$) 或几个负电荷 ($q > 1$) 的阴离子,并且其中所述阳离子 X^{n+} 选自如下通式 X1-X8 的铵离子、咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、吡咯烷鎓离子、哌啶鎓离子、三唑鎓离子、吗啉鎓离子和磷离子:



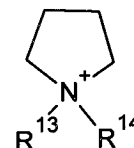
X1: 铵离子



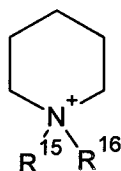
X2: 咪唑鎓离子



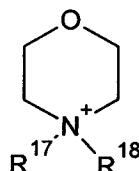
X3: 吡啶鎓离子



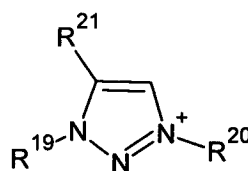
X4: 吡咯烷鎓离子



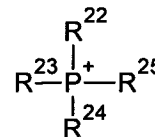
X5: 哌啶鎓离子



X6: 吗啉鎓离子



X7: 三唑鎓离子



X8: 磷离子

其中:

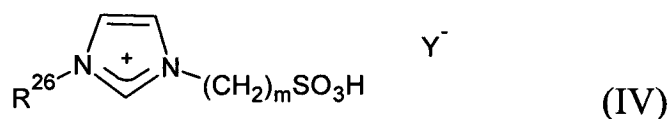
- 基团 R^6-R^{11} 和 $R^{13}-R^{25}$ 彼此独立地代表氢原子、式 $-(CH_2)_m-SO_3H$ 的烷基磺酸基、脂族基、环脂族基、芳基或混合基团,其中 m 为 1-6 的整数,所述基团任选含有一个或多个杂原子,应理解的是在上式 X1-X8 的每个阳离子中,至少一个基团 R^n 代表氢原子或式 $-(CH_2)_m-SO_3H$ 的烷基磺酸基团;

- R^{12} 代表氢原子或式 $-(CH_2)_p-SO_3H$ 的烷基磺酸基团,其中 p 为 1-6 的整数。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于所述阴离子 Y^{q-} 选自卤离子;四氟硼酸根、六氟磷酸根、硫酸根、硫酸氢根、磷酸二氢根、磷酸氢根和磷酸根阴离子;羧酸根阴离子;乙酸根阴离子、三氟乙酸根阴离子、丙酸根阴离子、二((三氟甲基)磺酰基)亚氨酸根阴离子、二(甲基磺酰基)亚氨酸根阴离子、二腈基亚氨酸根阴离子和磺酸根阴离子。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于所述阴离子 Y^{q-} 包含至少一个布朗斯台德酸基团,所述布朗斯台德酸基团选自质子多酸的酸性阴离子。

10. 如前述权利要求任一项所述的方法,其特征在于所述离子液体选自下式 (IV) 的 3-(3-烷基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸和 4-(3-烷基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸:



(IV)

其中 $m = 3$ 或 4 , Y 选自如权利要求 8 或 9 所定义的阴离子 Y^{q-} , R^{26} 为脂族基、环脂族基、芳基或混合基团,所述基团任选含有一个或多个杂原子。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于式 (IV) 的离子液体选自如下酸的硫酸氢

盐、三氟甲烷磺酸盐、甲苯磺酸盐、磷酸二氢盐和二（三氟甲基磺酰基）亚氨酸盐：

4-(3-甲基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-甲基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-乙基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-乙基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-丙基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-丙基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-丁基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-丁基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-异丁基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-异丁基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-戊基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-戊基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-己基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-己基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-辛基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-辛基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-十二烷基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-十二烷基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-十八烷基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-十八烷基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-(2-乙氧基乙基)-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-(2-乙氧基乙基)-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-(2-甲氧基乙基)-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-(2-甲氧基乙基)-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)-1-咪唑)-1-丁烷磺酸和3-(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)-1-咪唑)-1-丙烷磺酸。

12. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述反应介质还包含至少一种选自1-丁基-3-甲基咪唑氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑双（三氟甲基磺酰基）亚氨酸盐的非酸性离子液体。

13. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述反应介质在大气压下的温度为80-120℃。

14. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述聚酯化反应在110℃下进行30分钟。

15. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于在聚酯化反应期间将惰性气体流引入到反应介质之上或之中。

16. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于在聚酯化反应期间在反应介质上施加0.1-100mbar的真空。

在酸性离子液体介质中合成聚酯的方法

[0001] 本发明涉及在温和条件下使用离子液体或离子液体混合物合成聚酯的方法,其中所述离子液体或离子液体混合物既作为溶剂也作为催化剂。

[0002] 聚酯是多价的生物可降解和 / 或可回收的热塑性材料,其由于环境应用而正在快速发展,诸如可腐化的脂族或脂族 - 芳族聚酯,或者用于生物医学应用,诸如丙交酯、乙交酯、对二氧环己酮或己内酯共聚物。

[0003] 聚酯可以经由三种主要的合成路线而获得 [(Fradet, A. ;Tessier, M. Polyesters., In Synthetic methods in step-growth polymers. M. E. Rogers 和 T. E. Long, Eds. New York, J. Wiley & Sons :17-132(2003))] :

[0004] (i) 经由内酯环的打开而聚合,其针对几种具体的单体 ;

[0005] (ii) 在低温 (0-120℃) 下使用诸如二酰氯的高反应性的单体或在活化剂存在下使用二羧酸的溶液聚合,以及

[0006] (iii) 在高温 (170-300℃) 下在二醇和二酸或二酯间的本体聚酯化反应,通常在有机金属催化剂的存在下并在真空下进行几个小时。

[0007] 离子液体 (IL) 通常定义为熔点比水沸点低的有机盐类 [Wasserscheid, P. ; Welton, T., Ionic Liquids in Synthesis, 第二版. Wiley-VCH, Weinheim :2007]。它们由化学计量比阴离子和阳离子相结合而形成,以确保所述盐具有电中性。

[0008] 阳离子通常较大且对称性低。最常用的阳离子为铵离子、咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、吡咯烷鎓离子或磷离子类型的结构。咪唑鎓离子为出版物中最常见的阳离子,尤其是具有优异物理化学性质 (尤其是其熔点较低) 的 N, N' - 二烷基咪唑鎓阳离子。

[0009] 阴离子为诸如卤离子的简单阴离子或多核阴离子。第一代 IL 具有路易斯酸性质的多核阴离子 ($Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $Au_2Cl_7^-$, $Fe_2Cl_7^-$, ...), 其在环境空气中对水很敏感或者较不稳定,已经在第二代 IL 中由更加稳定的阴离子所代替,例如二 ((三氟甲基) 磺酰基) 亚氨酸根 [Tf_2N^-]、二 (甲基磺酰基) 亚氨酸根 [$(MeS)_2N^-$]、二氰氨基 [$(MeS)_2N^-$] 和六氟磷酸根 (PF_6^-) 阴离子 [MacFarlane, D. R. 等, Chem. Commun. , 2001, 1430]。

[0010] 离子液体的新型物理化学性质使其成为有机合成介质的选择,并且在近十年中广泛用作合成化学的溶剂。其原因在于它们的蒸汽压可以忽略不计,并且具有良好的化学和热稳定性,并且不可燃且易于回收。它们还可以比标准溶剂更具有选择性地且更快地进行转变。许多有机化学反应已经在这些新型介质中进行 :电化学反应、亲核或亲电取代反应或加成反应、烯烃合成反应和氧化反应 [Wasserscheid, P. ; Welton, T., 2007, *ibid*]。

[0011] 离子液体已证实对四种类型的反应尤其有利 :i) 亲核取代反应, ii) 在酸性催化剂下的反应或 Friedel-Crafts 反应, iii) 高温下进行的反应 (重排反应、Diels-Alder 反应和 Heck 反应) 和 iv) 氧化和环氧化反应。

[0012] IL 已经开发了大规模的工业应用,例如 Institut **Français** du Pétrole 用于烯烃二聚反应的 Dimersol 方法 [Chauvin, Y., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3740], 用于环氧丁烯异构化的 Eastman 方法 [Holbrey, J. D. ;Plechko, N. V. ;Seddon, K. R. Green Chemistry 2006, 8, 411] 以及 BASF 在国际专利申请 WO 2003/062 171 中描述的 Basil 磷酸化方法。

[0013] 将强酸基团（布朗斯台德酸）加入离子液体的阴离子或阳离子中以使其具有催化性质显得很有利。第一个描述于文献中的布朗斯台德酸离子液体包含烷基链，其在咪唑鎓或磷型的阳离子上具有磺酸官能团 [Cole, A. C. 等, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 5962]。这些离子液体在 Fisher 酯化反应以及随后的用于制备醚类的一级醇的二聚反应中用作溶剂及催化剂。此后，合成了含有吡啶鎓阳离子的类似物并且也用于酯化反应 [Xing, H. 等, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4147]。还可以通过使用 HSO_4^- 或 H_2PO_4^- 型阴离子而将酸性性质引入离子液体中 [国际专利申请 WO 2000/016 902; Fraga-Dubreuil, J. 等, Cat. Commun. 2002, 3, 185]。Arfan 等表明 N- 烷基吡啶硫酸氢盐是多种酸与新戊醇的酯化反应的极好催化剂 [Arfan, A. 等, Org. Process Res. Dev. 2005, 9, 743]。所述酯化反应具有非常好的产率且可以通过简单的倾倒而回收溶剂催化剂。

[0014] 虽然关于该主题已经发表了越来越多的研究，在这些介质中的聚合反应仍然记录的非常少。除了形成导电聚合物膜（聚（苯撑）、聚噻吩或聚吡咯）的构成非常特殊反应的电化学聚合反应以外，多数的文章是关于自由基聚合 [Kubisa, P., Prog. Polym. Sci., 2004, 29, 3; Kubisa, P., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2005, 43, 4675; Strehmel, V. 等, Macromolecules, 2006, 39, 923; Carmichael, A. C. 等, Chem. Commun., 2000, 22, 1237]。几个阳离子、阴离子或配位聚合反应已经有所描述 [Mastrolilli, P. 等, J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, 184, 73]。在所有这些聚合中，使用离子液体带来的利处是其使得催化剂的分离和回收更加容易、由聚合物中可以除去潜在的有毒金属催化剂并且在某些情况下，可以得到更高的聚合速率和分子量。

[0015] 很少有研究是描述离子液体中的缩合聚合和加成聚合反应，这些研究多数是关于在高稀介质中合成高性能聚合物，例如芳族聚噁噻唑、聚酰亚胺和聚酰胺 [Vygodskii, Y. S. 等, Macromol. Rapid Comm. 2002, 23, 676; Mallakpour, S. 等, High Perform. Polym., 2007, 19, 427]。某些在离子液体中的聚酯化反应已经得到研究（乙醇酸共聚物的合成）[Dali, S. 等, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2006, 44, 3025; Dali, S. 等, e-Polymers, 2007, No. 065]，并且发现了两个难题：(i) 聚合物分子量增高时的溶解性问题，以及 (ii) 标准本体聚酯化催化剂的效率较差，其中所述催化剂通常为路易斯酸、溶剂或金属烷氧化物。还应关注 Chengjie F. 等的文章, Polymer, 2008, 49, 461-466，其描述了在非酸性离子液体介质中在高温下（100-220℃）通过低聚物的缩聚来合成脂族聚酯，以及国际专利申请 WO 2008/043 837，其描述了离子液体作为聚合物溶剂，但不具有催化性能。

[0016] 用于合成聚酯的主要方法具有如下缺点：或者使用挥发性有机溶剂及产生有害氢氯酸排放的试剂（在酰氯的情况下），或者需要使用高温，而高温与要合成的聚酯的性质并不相容。

[0017] 因此，本发明者们的目的是提供用于合成聚酯的快速且操作简单的方法，在温和条件下，并不产生任何有害氢氯酸的排放，而同时在比现有技术常用的温度更低的温度下进行，且无需使用金属催化剂。

[0018] 该目标通过使用如下所述的本发明主题的合成方法而实现。本发明者们实际上发现平均分子量 $M_w > 10\ 000$ 的聚酯的合成可以通过在比经由常规本体或溶液方法的聚酯制备更低的温度及更短的反应时间下，在离子液体中直接聚酯化反应而进行，其中所述离子液体中的阴离子、阳离子或两者均具有布朗斯台德酸的性质。

[0019] 因此,本发明的一个主题是用于合成质均分子量 M_w 大于 10000 的聚酯或共聚聚酯的方法,所述质均分子量通过空间排阻色谱法而测量的:

[0020] i) 经由至少第一单体或低聚物与至少第二单体或低聚物之间的聚酯化反应,所述第一单体或低聚物选自带有至少两个羧酸官能团的化合物、带有至少两个羧酸酯官能团的化合物、带有至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团的化合物、带有至少一个羧酸酯官能团和至少一个羟基官能团的化合物,所述第二单体或低聚物选自带有至少两个羟基官能团的化合物,或者

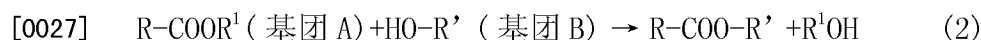
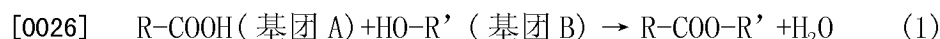
[0021] ii) 经由单一单体或低聚物的聚酯化反应,所述单体或低聚物选自带有至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团的化合物,以及带有至少一个羧酸酯官能团和至少一个羟基官能团的化合物;

[0022] 所述方法的特征在于所述聚酯化反应是在 60-150°C 的温度下,在大气压下或在真空中,在不含金属催化剂且包含至少一种酸性离子液体的反应介质中进行,其中所述离子液体由电荷平衡的阴离子和阳离子形成并且至少所述阳离子为布朗斯台德意义上的强酸或者包含布朗斯台德意义上的强酸的基团。

[0023] 根据本发明,术语“布朗斯台德意义上的强酸”是指能够产生一个或多个质子 H^+ 的任何化学物质。

[0024] 通过使用具有催化性能的酸性离子液体作为反应介质,本发明能够在温和条件下和在中等温度下合成聚酯。本发明的合成方法可以显著降低反应温度和时间并且使溶剂-催化剂的回收更容易。反应温度的降低还可以允许直接地合成带有热敏 (thermally fragile) 单元的官能性聚酯,其中所述热敏单元例如具有生物活性。

[0025] 更具体而言,用于本发明的聚酯化反应为缩合反应 (1) 羧酸类基团与醇类基团之间,和/或 (2) 羧酸酯类基团与醇类基团之间,和/或 (3) 羧酸类基团与羧酸酯类基团之间。这些反应为本领域熟练技术人员熟知的形成聚酯的反应,并且分别写为如下反应式:



[0029] 其中:

[0030] $-R$ 和 R' 彼此独立地表示可以形成高分子量聚合物分子的任何类型的单体、低聚物或聚合物分子,

[0031] $-R^1$ 为烷基,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基基团,并且,

[0032] $-R^2$ 为烷基,优选甲基或乙基。

[0033] 在下文中,这些聚合反应是指“聚酯化”,将羧酸类 $-COOH$ 基团和酯衍生物基团 $-COOR^1$ 称为“A 类基团”,并且将醇类 $-OH$ 基团和酯衍生物基团 $-OOCR^2$ 称为“B 类基团”。

[0034] 根据本发明的合成方法,一起反应以进行聚酯化反应的化合物或者带有一个或多个 A 类基团且选自对应于下式 I 的 $(A)_xR^3$ 的 A_x 型的化合物,或者带有一个或多个 B 类基团且选自对应于下式 II 的 $(B)_yR^4$ 的 B_y 型的化合物,或者带有一个或多个 A 类基团及一个或多个 B 类基团且选自对应于下式 III 的 $(A)_xR^5(B)_y$ 的 A_xB_y 型的化合物,其中在式 I、II 和 III 中:

[0035] $-x$ 和 y 为大于或等于 1 的整数,并且

[0036] - 基团 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立地为脂族、环脂族、芳族或混合的基团, 任选含有杂原子, 或者在所用反应条件下不会反应的基团, 诸如酮、砜、酰胺或酰亚胺基团。

[0037] 通过本发明方法得到的聚酯为线性或支化的、任选交联的结构。

[0038] 如本领域技术人员所熟知, 可以对彼此具有反应性基团 (一方面为 A 类基团, 另一方面为 B 类基团) 的化学计量比例进行调节以得到或者高分子量的聚合物, 或者带有反应性端基的低聚物, 或者非支化聚合物或交联聚合物。

[0039] 根据本发明方法的第一实施方案, 一起反应以进行聚酯化反应的化合物或者含有两个 A 类基团 (A_2 型化合物), 或者含有两个 B 类基团 (B_2 型化合物), 或者一个 A 类基团及一个 B 类基团 (AB 型化合物), 并且所得的聚酯或共聚聚酯具有线性结构, 因此:

[0040] (i) 一个或多个 A_2 型化合物与一个或多个 B_2 型化合物的反应, 或者

[0041] (ii) 一个或多个 AB 型化合物的反应, 或者

[0042] (iii) 一个或多个 A_2 型化合物与一个或多个 B_2 型化合物以及一个或多个 AB 型化合物的反应。

[0043] 在本发明的条件下, 生成线性结构的聚合物, 任选具有交替性质, 即相同类型的单体单元以规则且重复的次序沿着主链而彼此相接 (例如类型 -1- 类型 -2- 类型 -3- 类型 -1- 类型 -2- 类型 -3- 等...)。

[0044] 根据本发明的一个特别的实施方案, 酯化反应是通过使仅含一个 A 类基团和几个 B 类基团的一个或多个化合物 (AB_x 类的化合物), 任选与含有几个 B 类基团的化合物反应, 或者含几个 A 类基团和仅一个 B 类基团的一个或多个化合物 (A_xB 类的化合物) 任选与含有几个 A 类基团的化合物反应而进行, 以形成高度支化结构的聚合物 (聚酯或共聚聚酯), 将其称为高度支化。

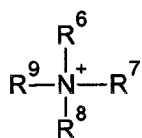
[0045] 根据本发明方法的另一个实施方案, 根据为本领域熟练技术人员熟知的计算来调节含有几个 A 类基团和 / 或几个 B 类基团的化合物之间的介质组成, 以得到不溶性或不可熔交联聚合物。

[0046] 根据本发明方法的另一个实施方案, 一个或多个反应化合物为带有 A 类和 / 或 B 类反应性基团的低聚物, 例如聚酯、聚醚、聚酰胺或聚酰亚胺。由此获得的聚酯含有不同类型的聚合物链段, 并且通常称为嵌段共聚物。

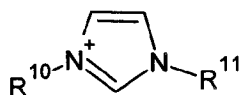
[0047] 可用于本发明方法的酸性阳离子的离子液体优选选自式为 $qX^{n+}nY^{q-}$ 的离子液体, 其中 X^{n+} 为带有一个正电荷 ($n = 1$) 或几个正电荷 ($n > 1$) 的酸性阳离子, 并且 Y^{q-} 为带有一个负电荷 ($q = 1$) 或几个负电荷 ($q > 1$) 的阴离子。

[0048] 在所述阳离子 X^{n+} 中, 可以特别提及通式为如下 X1-X8 的铵离子、咪唑鎓离子、吡啶离子、吡咯烷鎓离子、哌啶鎓离子、三唑鎓离子、吗啉鎓离子和磷鎓离子:

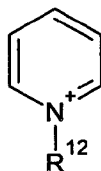
[0049]



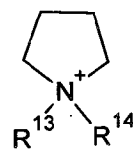
X1 : 铵离子



X2 : 咪唑鎓离子

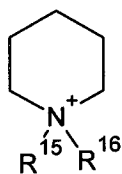


X3 : 吡啶鎓离子

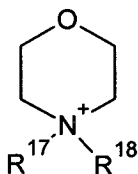


X4 : 吡咯烷鎓离子

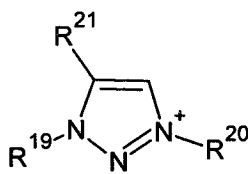
[0050]



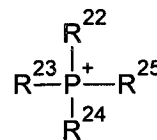
X5 : 哌啶鎓离子



X6 : 吗啉鎓离子



X7 : 三唑鎓离子



X8 : 磷鎓离子

[0051] 其中：

[0052] -基团 R^6-R^{11} 和 $R^{13}-R^{25}$ 彼此独立地代表氢原子、式 $-(CH_2)_m-SO_3H$ 的烷基磺酸基，其中 m 为 1-6 的整数且优选 $m = 3$ 或 4、脂族基、环脂族基、芳基或混合基团，所述基团任选含有一个或多个杂原子，应理解的是在上式 X1-X8 的每个阳离子中，至少一个基团 R^n 代表氢原子或式 $-(CH_2)_m-SO_3H$ 的烷基磺酸基团；

[0053] $-R^{12}$ 代表氢原子或式 $-(CH_2)_p-SO_3H$ 的烷基磺酸基团，其中 p 为 1-6 的整数且优选 $p = 3$ 或 4。

[0054] 为了本发明的目的，术语“混合基团”是指由不同类型的部分而形成的基团，即脂族和 / 或环脂族和 / 或芳族基团。

[0055] 带有一个 ($q = 1$) 或多个负电荷 ($q > 1$) 的离子液体的阴离子 Y^{q-} 优选选自单核阴离子，诸如卤离子 ($Y = F, Cl, Br, I$)；多核阴离子，诸如四氟硼酸根 ($Y = BF_4$)、六氟磷酸根 ($Y = PF_6$)、硫酸根 ($Y = SO_4$)、硫酸氢根 ($Y = HSO_4$)、磷酸二氢根 ($Y = H_2PO_4$)、磷酸氢根 ($Y = HPO_4$) 和磷酸根 ($Y = PO_4$) 阴离子；羧酸根阴离子，诸如甲酸阴离子 ($Y = HCOO$)、乙酸根阴离子 ($Y = CH_3COO$)、三氟乙酸根阴离子 ($Y = CF_3COO$)、丙酸根阴离子 ($Y = CH_3-CH_2-COO$)；二((三氟甲基)磺酰基)亚氨酸根阴离子 ($Y = (CF_3-SO_2)_2N$)；二(甲基磺酰基)亚氨酸根阴离子 ($Y = (CH_3-SO_2)_2N$)；二氰基亚氨酸根阴离子 ($Y = N(CN)_2$)；磺酸根阴离子，诸如甲基磺酸根 ($Y = CH_3SO_3$)、三氟甲基磺酸根 ($Y = CF_3SO_3$)、苯磺酸根 ($Y = C_6H_5-SO_3$) 和对甲苯磺酸根 ($Y = CH_3-C_6H_4-SO_3$)。

[0056] 可用于本发明的离子液体还可以选自其中的阳离子选自上式 X1-X8 且阴离子 Y^{q-} 包含至少一个布朗斯台德酸性基团的离子液体，其中所述布朗斯台德酸性基团选自质子多酸的酸性阴离子，例如硫酸氢根阴离子 ($Y = HSO_4$) 或磷酸二氢根阴离子 ($Y = H_2PO_4$)。

[0057] 根据本发明的一个特别优选的实施方案，所述离子液体选自下式 (IV) 的 3-(3-烷基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸和 4-(3-烷基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸：



(IV) 其中 $m = 3$ 或 4, Y 选自如上定义

的阴离子 Y^{q-} 且 R^{26} 为脂族基、环脂族基、芳基或混合基团,所述基团任选含有一个或多个杂原子。

[0059] 上式 (IV) 的离子液体优选选自如下酸的硫酸氢盐、三氟甲烷磺酸盐、甲苯磺酸盐、磷酸二氢盐和二(三氟甲基磺酰基)亚胺酸盐:

[0060] 4-(3-甲基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-甲基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-乙基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-乙基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-丙基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-丙基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-丁基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-丁基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-异丁基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-异丁基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-戊基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-戊基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-己基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-己基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-辛基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-辛基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-十二烷基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-十二烷基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-十八烷基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-十八烷基-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-(2-乙氧基乙基)-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-(2-乙氧基乙基)-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-(2-甲氧基乙基)-1-咪唑)-1-丁烷磺酸、3-(3-(2-甲氧基乙基)-1-咪唑)-1-丙烷磺酸、4-(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)-1-咪唑)-1-丁烷磺酸和 3-(3-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)-1-咪唑)-1-丙烷磺酸。

[0061] 根据本发明,所述酸性离子液体本身可以组成反应介质。此时,反应介质可以由单一的酸性离子液体形成或者由两种或更多种本发明的酸性离子液体的混合物而形成。

[0062] 除了可用于本发明的酸性离子液体以外,所述反应介质还可以包含至少一种非酸性的离子液体。在所述非酸性离子液体之中,可以特别提及 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺酸盐作为非限制性的实例。

[0063] 根据本发明,一起反应以进行聚酯化反应的化合物在介质中的存在量应使最终聚合物相对于为反应介质的总质量的质量比为 1-99%,并且优选 10-70%。

[0064] 反应介质的温度在大气压下优选约 80-120°C。

[0065] 根据本发明的一个变型方案,在聚酯化反应期间将惰性气体(例如氮气或氩气)流引进或引入反应介质中。这可以促进反应副产物(水、醇、酸)的排除,并且因而促进高分子量聚酯的生产。

[0066] 根据本发明的另一个变型方案,在聚酯化反应期间,对反应介质施加 0.1-100mbar 的真空。这可以促进反应副产物(水、醇、酸)的排除,并且因而促进高分子量聚酯的生产。

[0067] 所述聚酯化反应的时间取决于所用温度而可以为 1 分钟-48 小时,温度的升高导致为获得具有所需分子量的聚合物而所需时间的减少。

[0068] 根据本发明方法的优选实施方案,聚酯化反应在约 110°C 下进行 30 分钟。

[0069] 在聚酯化反应结束时,反应介质可以回到室温,并且聚合物可以经由本领域熟练技术人员熟知的分离技术进行回收,例如若聚合物在室温下沉淀时可以通过过滤进行回收。

[0070] 若聚合物在室温下可溶于反应介质时,可以通过沉淀于聚合物的非溶剂中而回收,例如水、甲醇、乙醇或异丙醇,或者通过用聚合物的溶剂进行萃取而回收,例如氯仿或甲苯。若添加的话,在将非溶剂或溶剂蒸出之后,所述酸性离子液体然后可以用于新反应。

[0071] 本发明通过如下非限制的制备实施例进行说明。

实施例

[0072] 在如下实施例中, Mw 指质均分子量, 并且通过空间排阻色谱法 (CH_2Cl_2 , 1mL/min, Phenomenex® 柱 (Phenogel 10^5 、 10^4 、 10^3 、500、100A), 折射检测, 聚苯乙烯校正) 测量。

[0073] 实施例 1

[0074] 制备 12-羟基十二烷酸 (12-HDA) 的聚酯

[0075] 将 216mg 的 12-HDA (1mmol) 和 358mg (1mmol) 的离子液体 (4-(3-丁基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸: [BIm4S]. HSO_4) 置于配有氮气入口和出口以及磁力搅拌的 15mL 磨口试管中。将该混合物在 110°C 和流速为 500mL/min 的氮气流下搅拌 30 分钟。然后加入 10ml 的 2-丙醇, 并将反应介质回流 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤且在真空下干燥之后, 得到 180mg 白色固体。Mw = 35800; ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, 参比 δ (CHCl_3) = 7.26ppm): δ = 4.05 (2H, t); 2.34 (2H, t); 2.28 (2H, t); 1.60 (4H, m); 1.27ppm (14H, m)。

[0076] 实施例 2

[0077] 在 [BIm4S]. Tf_2N 中制备 12-羟基十二烷酸 (12-HDA) 的聚酯

[0078] 将 216mg 的 12-HDA (1mmol) 和 514mg (1mmol) 的 4-(3-丁基-1-咪唑)-1-丁烷磺酸的二(三氟甲基)磺酰基亚胺酸盐 ([BIm4S]. Tf_2N) 置于配有氮气入口和出口以及磁力搅拌的 15mL 磨口试管中。将该混合物在 110°C 和 10mbar 的真空下搅拌 10 分钟。然后加入 10ml 的 2-丙醇, 并将反应介质回流 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤且在真空下干燥之后, 得到 185mg 白色固体。Mw = 31200; ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, 参比 δ (CHCl_3) = 7.26ppm): δ = 4.05 (2H, t); 2.34 (2H, t); 2.28 (2H, t); 1.60 (4H, m); 1.27ppm (14H, m)。

[0079] 实施例 3

[0080] 在 BIm4S]. HSO_4 -[BIm]. Tf_2N 的混合物中制备 12-羟基十二烷酸 (12-HDA) 的聚酯

[0081] 将 216mg 的 12-HDA (1mmol) 和 398mg [BIm4S]. Tf_2N (0.95mmol) 和 18mg 的 [BIm4S]. HSO_4 (0.05mmol) 置于配有氮气入口和出口以及磁力搅拌的 15mL 磨口试管中。将该混合物在 110°C 和 10mbar 的真空下搅拌 2 小时。然后加入 10ml 的 2-丙醇, 并将反应介质回流 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤且在真空下干燥之后, 得到 164mg 白色固体。Mw = 53300; ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, 参比 δ (CHCl_3) = 7.26ppm): δ = 4.05 (2H, t); 2.34 (2H, t); 2.28 (2H, t); 1.60 (4H, m); 1.27ppm (14H, m)。

[0082] 实施例 4

[0083] 制备 L-乳酸聚酯

[0084] 将在水中 90% 溶液的 300mg L-乳酸 (预先在真空下和 100°C 下脱水并低聚 4 小时) 和 300mg BIm4S. HSO_4 置于配有氮气入口和出口以及磁力搅拌的 15mL 磨口试管中。将该混合物在 110°C 和流速为 500mL/min 的氮气下搅拌 4 小时。然后将反应介质用 10mL 氯仿萃取 3 次。在蒸除氯仿以后, 得到 260mg 白色固体。Mw = 38200. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 300MHz, 参比 δ ($\text{DMSO}-d_6$) = 2.50ppm): δ = 5.19 (1H, q); 1.46ppm (3H, d)。

[0085] 实施例 5

[0086] 制备 12-羟基十二烷酸 (12-HDA) 和乙醇酸 (GA) 的共聚聚酯

[0087] 将 303mg 的 12-HDA (1.4mmol-70% -mol)、46mg 的 GA (0.6mmol-30% -mol) 和

719mg (2mmol) 的 BIm4S.HSO₄ 置于配有氮气入口和出口以及磁力搅拌的磨口试管中。将该混合物在 110℃ 和流速为 500mL/min 的氮气下搅拌 2 小时。然后加入 10ml 2-丙醇, 并将反应介质回流 10 分钟。在搅拌下冷却之后, 将所得白色固体过滤并在真空下干燥。得到 240mg 白色固体。Mw = 15500; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz, 参比 δ (CHCl₃) = 7.26ppm): δ = 4.82(2H, s); 4.72(2H, s); 4.68(2H, s); 4.59(2H, s); 4.16(2H, t); 4.05(2H, t); 2.43(2H, t); 2.30(2H, t); 1.64(4H, t); 1.37ppm(14H, t)。

[0088] 实施例 6

[0089] 通过低聚物的后聚酯化来制备丁二酸和 1,12-十二烷二醇的聚酯

[0090] 311mg 的低聚(十二亚甲基丁二酸酯) (Mw = 2000) 和 622mg [BIm4S]. HSO₄ 置于配有氮气入口和出口以及双面十字头型的磁力搅拌的磨口试管中。将该混合物在 110℃ 和流速为 500mL/min 的氮气下搅拌 2 小时。然后加入 10ml 2-丙醇, 并将反应介质在 85℃ 下加热 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤及在真空下干燥之后, 得到 233mg 白色固体。Mw = 25800; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz, 参比 δ (CHCl₃) = 7.26ppm): δ = 4.07(4H, t); 2.61(4H, s); 1.61(8H, m); 1.26ppm(16H, m)。

[0091] 实施例 7

[0092] 通过低聚物的后聚酯化来制备十二烷二酸和 1,12-十二烷二醇的聚酯

[0093] 将 300mg 的低聚(十二亚甲基十二酸酯) (Mw = 1800) 和 600mg BIm4S.HSO₄ 置于配有氮气入口和出口以及双面十字头型的磁力搅拌的磨口试管中。将该混合物在 110℃ 和流速为 500mL/min 的氮气下搅拌 2 小时。然后加入 10ml 2-丙醇, 并将反应介质在 85℃ 下加热 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤及在真空下干燥之后, 得到 240mg 白色固体。Mw = 21600; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz, 参比 δ (CHCl₃) = 7.26ppm): δ = 4.04(4H, t); 2.28(4H, t); 1.60(8H, m); 1.27ppm(28H, m)。

[0094] 实施例 8

[0095] 制备对苯二酸双(2-羟基乙基)酯和十二烷二酸的聚酯

[0096] 将 127mg 对苯二酸双(2-羟基乙基)酯 (0.5mmol)、115mg 十二烷二酸 (0.5mmol) 和 358mg [BIm4S]. HSO₄ (1mmol) 置于配有氮气入口和出口以及双面十字头型的磁力搅拌的磨口试管中。将该混合物在 110℃ 和流速为 500mL/min 的氮气下搅拌 1 小时。然后加入 10ml 2-丙醇, 并将反应介质在 85℃ 下回流 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤及在真空下干燥之后, 得到 204mg 白色固体。Mw = 28300; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz, 参比 δ (CHCl₃) = 7.26ppm): δ = 8.10(4H); 4.70-4.26(8H, m); 2.32(4H, t); 1.60(4H, m); 1.24ppm(12H, m)。

[0097] 实施例 9

[0098] 通过低聚物的后聚酯化来制备对苯二酸双(2-羟基乙基)酯和十二烷二酸的聚酯

[0099] 将 300mg 通过对苯二酸双(2-羟基乙基)酯和十二烷二酸 (1/1mol/mol) 的反应而得到的低聚物 (Mw = 680), 600mg [BIm4S]. HSO₄ 置于配有氮气入口和出口以及双面十字头型的磁力搅拌的磨口试管中。将该混合物在 110℃ 和流速为 500mL/min 的氮气下搅拌 1 小时。然后加入 10ml 2-丙醇, 并将反应介质在 85℃ 下回流 5 分钟。在搅拌下冷却之后, 得到白色固体。在过滤及在真空下干燥之后, 得到 265mg 白色固体。Mw = 25200; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz, 参比 δ (CHCl₃) = 7.26ppm): δ = 8.10(4H); 4.70-4.26(8H, m); 2.32(4H, t);

1.60 (4H, m) ; 1.24ppm (12H, m) 。