

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809613.7

[51] Int. Cl.

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 6/26 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427514C

[22] 申请日 2003.4.23 [21] 申请号 03809613.7

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 29 [33] US [31] 10/134,940

[86] 国际申请 PCT/US2003/012502 2003. 4. 23

[87] 国际公布 WO2003/093328 英 2003. 11. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 29

[73] 专利权人 西湖朗维尤公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 J·P·马蒂内兹

J·J·范德比尔特 K·A·多利

[56] 参考文献

US4503219A 1985. 3. 5

CN1193330A 1998. 9. 16

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

减少聚合物的残余自由基可聚合单体含量的
方法

[57] 摘要

披露了一种减少聚合物的残余自由基可聚合单体含量的方法, 包括: 将聚合物以熔融态与自由基引发剂, 例如过氧化二叔戊基接触。

1. 一种减少聚合物的残余自由基可聚合单体含量的方法，
包括：将聚合物以熔融态与基于聚合物以每百万为 25-500 份的数量存在的自由基引发剂接触。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中自由基引发剂以每百万为 50-300 份的数量存在。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中自由基引发剂以每百万为 90-150 份的数量存在。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中自由基引发剂选自：有机过氧化物、偶氮化合物、碳-碳引发剂、无机过氧化物或光引发剂。
5. 根据权利要求 4 的方法，其中自由基引发剂是有机过氧化物。
6. 根据权利要求 5 的方法，其中自由基引发剂是过氧化二叔戊基。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中熔融的聚合物与自由基引发剂接触至多 10 分钟的时段。
8. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合物是乙烯-丙烯酸甲酯共聚体。
9. 根据权利要求 1 的方法，其中减少残余的自由基可聚合单体含量的方法在挤出机中进行。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中挤出机是双螺杆挤出机。
11. 根据权利要求 10 的方法，其中聚合物是乙烯-丙烯酸甲酯共聚体，熔融的聚合物与自由基引发剂接触的时段至多为 10 分钟，自由基引发剂是过氧化二叔戊基，以基于聚合物的每百万为 90-150 份的数量存在。
12. 根据权利要求 1 的方法，其中熔融的聚合物与自由基引发剂接触的时段为 5 秒—10 分钟。
13. 根据权利要求 11 的方法，其中熔融的聚合物与过氧化二叔戊基接触的时段为 5 秒—10 分钟。

减少聚合物的残余自由基可聚合单体含量的方法

发明领域

本发明涉及一种减少聚合物的残余自由基可聚合单体含量的方法。

发明背景

众所周知许多聚合物可以通过，例如自由基聚合方法生产。在如此做法中，在聚合方法的末期可能残留未反应的或残余的单体。出于各种原因，残余单体物质的存在可能是不希望的。例如，残余单体可能有毒，或者可能具有令人不快的气味的特征。因此，需要提供一种从聚合物中减少或除去残余自由基可聚合单体的方法。

发明概述

本发明方法用于减少聚合物的残余自由基可聚合单体的含量，包括如下内容。具有自由基可聚合单体含量的聚合物以熔融态与基于聚合物以每百万为25-500份(ppm)的数量存在的自由基引发剂接触。

发明详述

本发明方法用于减少聚合物的残余自由基可聚合单体的含量，包括如下内容。具有残余自由基可聚合单体含量的聚合物以熔融态与基于聚合物以25-500ppm的数量存在的自由基引发剂接触。

更详细地，本方法适于使用具有残余自由基可聚合单体含量的任何聚合物，或共聚体。可通过自由基聚合方法聚合的示例性单体包括，但不限于： α -烯烃；二烯例如丁二烯和氯丁二烯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等等；杂原子取代的 α -烯烃例如醋酸乙烯酯、乙烯基烷基醚如乙基乙烯基醚、乙烯基三甲基硅烷、氯乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯、N-(3-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和类似衍生物；丙烯酸和衍生物例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、丙烯腈、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基取代的丙烯酸酯，和类似衍生物例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、巴豆酸烷基酯和相关的酯；环状和多环烯烃化合物例如，环戊烯、环己烯、环庚

烯、环辛烯和至多 C_{20} 的环状衍生物；多环衍生物例如降冰片烯和至多 C_{20} 的类似衍生物；环状乙烯基醚例如，2, 3-二氢呋喃、3, 4-二氢吡喃和类似衍生物；烯丙醇衍生物例如，碳酸乙烯基亚乙酯，二取代的烯烃例如马来酸和富马酸化合物如马来酸酐、富马酸二乙酯等等；及其混合物。

具有残余自由基可聚合单体含量的示例性均聚物或共聚体包括，但不限于：聚乙烯、聚（乙烯-巴豆酸烷基酯）例如聚（乙烯-巴豆酸甲酯）、聚苯乙烯、聚（乙烯-丙烯酸甲酯）、聚（乙烯-丙烯酸丁酯）、聚（乙烯-乙醇衍生物）例如聚（乙烯-醋酸乙烯酯）、聚（乙烯-氯乙烯）、聚（乙烯-四氟乙烯）、聚（乙烯-降冰片烯）、聚（乙烯-巴豆酸甲酯）、聚（乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）、聚（乙烯-甲基丙烯酰胺）、聚（乙烯-丙烯腈）、聚（乙烯-马来酸酐）、聚（乙烯-碳酸乙烯基亚乙酯）等等。在优选实施方案中，采用的共聚体是可从 Eastman Chemical Company 获得的 SP2260 聚（乙烯-丙烯酸甲酯），其丙烯酸甲酯含量为 24 重量%，熔融指数为 1.8g/10min。

自由基聚合方法是众所周知的并且包括：通过由自由基产生剂例如过氧化物或偶氮引发剂形成自由基而引发反应。通过以下方式引发反应：将自由基加到不饱和单体分子中，随后将该不饱和单体分子以逐步的方式加到另外的不饱和单体中以生长链或聚合物。反应参数：例如可改变压力（对于低密度聚乙烯（LDPE）的通常工作压力为 10,000-40,000psi，或者 1500-3000atm）和温度（对于 LDPE 的通常工作温度为 200-300°C）以影响产品的产量。（对于更多的信息，参见 Kirk-Othmer 6 卷，383 页，“Encyclopedia of Chemical Technology”）。

在进行本方法中，为了熔化聚合物，将具有残余的自由基可聚合单体含量的聚合物加热到高于聚合物熔融温度的温度。如果聚合物已经处于熔融态，为了保持聚合物熔融而将其保持在高于聚合物熔融温度的温度下。此后，将聚合物以熔融态与基于聚合物以每百万为 25-500 份（ppm）的数量存在的自由基引发剂接触。本方法的结果是减少了聚合物的残余自由基可聚合单体含量。在优选实施方案中，本方法在基于聚合物为 50-300ppm 数量的自由基引发剂存在下，在更优选实施方案中，在 90-150ppm 数量的自由基引发剂存在下进行。

在进行本发明的方法中可以使用任何自由基引发剂。自由基引发剂是通过生成自由基而引发化学反应的一种化学物质。对于更多的信息，可参考 Kirk Othmer 的“Encyclopedia of Chemical Technology”14 卷，431 页。合适的自由

基引发剂的例子包括，但不限于如下物质：

1. 有机过氧化物（需要通过热引发）：

a. 叔烷基过氧酯

过氧苯甲酸叔丁酯

过氧乙酸叔丁酯

过氧新戊酸叔丁酯

过氧马来酸叔丁酯

b. 单过氧碳酸酯

OO-叔丁基 O-异丙基单过氧碳酸酯

c. 二过氧缩酮

3, 3-二-（叔戊基过氧）丁酸乙酯

4, 4-二（叔丁基过氧）戊酸正丁酯

1, 1-二（叔丁基过氧）环己烷

1, 1-二（叔戊基过氧）环己烷

d. 二烷基过氧化物

2, 5-二（叔丁基过氧）-2, 5-二甲基-3-己炔

2, 5-二（叔丁基过氧）-2, 5-二甲基己烷

过氧化二叔戊基

过氧化二叔丁基

过氧化二枯基

e. 叔烷基过氧化氢

叔丁基过氧化氢

叔戊基过氧化氢

α -枯基过氧化氢

f. 过氧化酮

过氧化甲乙酮

过氧化环己酮

过氧化 2, 4-戊二酮

g. 以及（出自 J.Macromol.Sci.-Chem.,1977,A11 (6) ,1089.中的 G.Luft 和 H.Bitsch）

过氧化异丁酰

过氧二碳酸异丙酯

过氧二碳酸二正丁酯

过氧二碳酸二仲丁酯

过新癸酸叔丁酯

过氧化二辛酰

过氧化二癸酰

过氧化二丙酰

过氧化二癸酰

过氧化二丙酰

过氧化二月桂酰

过异丁酸叔丁酯

过乙酸叔丁酯

过-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯

2. 偶氮化合物（需要通过热引发）：

2,2'-偶氮双[4-甲氧基-2,4-二甲基]戊腈

2,3'-偶氮双[2,4-二甲基]戊腈

2,2'-偶氮双[异丁腈]

3. 碳-碳引发剂（需要通过热引发）：

2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷

3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷

1,1,2,2-四苯基-1,2-双（三甲基硅烷氧基）乙烷

4. 无机过氧化物（需要通过热引发）：

过氧化氢

过氧二硫酸钾

5. 光引发剂(需要通过光引发):

苯甲酮

4-苯基苯甲酮

氧杂蒽酮

噻吨酮

2-氯噻吨酮

4,4'-双(N,N'-二甲基氨基苯甲酮)(米希勒酮)

偶苯酰

9,10-菲醌

9,10-蒽醌

α , α -二甲基- α -羟基苯乙酮

(1-羟基环己基)-苯基甲酮

安息香醚

甲基

乙基

异丁基

α , α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮

1-苯基-1,2-丙二酮, 2-(O-苯甲酰)脞

二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷

α -二甲基氨基- α -乙基- α -苄基-3,5-二甲基-4-吗啉代乙酰苯

在优选实施方案中, 二叔戊基过氧化物用作自由基引发剂。

在聚合物与自由基引发剂发生接触, 以减少聚合物的残余自由基可聚合单体含量期间的时段, 可以是实现减少残余自由基可聚合单体含量所需要的任何时段。然而, 为了聚合物与自由基引发剂在至多 10 分钟的时段内充分接触, 其优选较好为 5 秒—10 分钟。以这种方式可以避免聚合物的降解。

本方法可以在任何合适的装置中进行。例如, 可以优选使用众所周知的活性挤出技术进行本方法。该技术包括: 使聚合物在挤出机中受热以熔化聚合物, 并且将熔融的聚合物与自由基引发剂混合。优选地, 双螺杆挤出机用作挤出机。

参照下列实施例将更容易理解本发明。当然, 一旦本发明完全公开, 本发明的许多其他形式对于本领域技术人员而言将变得明显, 并且将因此认识到: 给出这些实施例仅仅出于说明的目的, 并不认为是以任何方式限定本发明的范围。

实施例

在下列实施例中, 在评价这里的聚合物的性能中使用下列测试方法。

熔融指数	— ASTM 测试方法 D-1238
熔融指数比	— ASTM 测试方法 D-1238
残余的自由基	— 如下定义的顶部空间方法。
可聚合单体含量	

用于测定聚合物颗粒中残余的自由基可聚合单体的顶部空间方法

这部分概述了：通过使用选择的离子监控 (SIM) 气相色谱/质谱 (GC/MS) 分析试样顶部空间，以测定共聚物中残余共聚单体 (CM) 的方法。将得自每一试样顶部空间的挥发物浓缩，以使用固相微提取 (SPME) 引入 GC。使用含有 75 微米的 Carboxen/聚二甲基硅氧烷纤维 (Supelco 色谱产品) 的手控纤维夹具进行 SPME。准确称量大约 10g 聚合物片，并且密封在装有隔板盖的 40mL 小瓶中。在 60°C 下将片均化 24 小时，之后在 60°C 下将纤维暴露于小瓶的顶部空间 60 分钟。在注射期间，使用采用进口操作的下述设备，通过 GC/MS 以未分开方式分析试样 0.3 分钟。带有 HP 5989 质量选择探测器的 Hewlett-Packard (HP) 5890 系列 II 气相色谱仪用于数据收集。使用如下烘箱模式：30°C (保持 2 分钟) → 160°C (未保持) @ 10°C/分钟，在 DB-5ms (J&W) 柱 (30m × 0.25mm 内径 (i.d.)，1.0 微米薄膜厚度) 上完成分离。使用电子碰撞电离在 70eV 下进行质量选择探测器的操作，并且以 SIM 模式扫描 27、42、55 和 85 原子质量单位的离子。100 毫秒的停留时间用于每一质量，其转化成 2.13 捕获周期每秒。

通过使用由 m/z 55 的提取的离子色谱的积分的 CM 峰面积和由在氮气中 CM 的已知浓度的气体参数所确定的响应因子，计算试样顶部空间中的残余 CM 浓度。该参数的浓度范围为 0-9.6 纳克 CM 每 mL 氮气。由片的重量和聚合物的密度计算每一小瓶中顶部空间的体积， V_{HS} ，提供顶部空间中 CM 的总量作为产品的 $[CM]_{HS}$ 和 V_{HS} 。假定最初存在于片中的基本全部 CM 在 60°C 下延期加热时被送入顶部空间。从而，通过用 CM 的总量除以聚合物试样的重量而确定聚合物中 CM 的浓度。

实施例 1-3

在实施例 1-3 中，在同样条件下进行本方法，除了聚合物和作为自由基引发剂加入的二叔戊基过氧化物的数量之外。更具体地，在本方法实施中，使用所有区域均化到约 175°C 的温度的 Berstoff ZE-25, 33L/D (长度/直径) 双螺杆挤出机。在约 45 分钟均化时期之后，在变化的速率下引入可从 Eastman Chemical

Company 获得的, 丙烯酸甲酯含量为 24 重量%, 熔融指数为 1.8g/10min 的 SP2260 乙烯-丙烯酸甲酯共聚体。在一定速率下还引入过氧化二叔戊基自由基引发剂(溶于石油醚), 以确保聚合物与自由基引发剂充分接触, 以实现降低聚合物的残余自由基可聚合单体含量。SP2260 共聚体在接触自由基引发剂之前的残余丙烯酸甲酯含量超过 100ppm。在实施例 1-3 的每一个中, 通过计算着色颗粒穿过挤出机所需的时间, 而确定将聚合物与自由基引发剂接触的停留时间约为 25-30 秒。从挤出机获得的聚合物的线在水槽中冷却, 然后切成小的颗粒。所得的聚合物颗粒的性能在表 1 中报导。

实施例 1

在约 6 磅/小时的速率下引入 SP2260 共聚体, 并且在一定速率下引入过氧化二叔戊基, 以使得聚合物与约 150ppm 过氧化二叔戊基接触。

实施例 2

在约 8 磅/小时的速率下引入 SP2260 共聚体, 并且在一定速率下引入过氧化二叔戊基以使得聚合物与约 112ppm 过氧化二叔戊基接触。

实施例 3

在约 10 磅/小时的速率下引入 SP2260 共聚体, 并且在一定速率下引入过氧化二叔戊基以使得聚合物与约 90ppm 过氧化二叔戊基接触。

如上所述, 由进行实施例 1-3 得到的结果在表 1 中报导。

表 1-聚合物的物理性能

实施例号	熔融指数 (g/10min)	熔融指数比	残余的自由基可聚合单体含量
比较的 SP2260 聚合物	1.8	51.1	>100ppm ¹
1	2.0	58.6	4-5ppb ²
2	2.2	58.6	4-5ppb ²
3	2.3	59.1	4-5ppb ²

¹ppm=百万分之

²ppb=十亿分之

从表 1 中的数据看到: 本方法实现了显著降低聚合物的残余自由基可聚合单体含量。作为另一个有用的特征, 本方法基本不改变聚合物的其它物理性能。

应该理解这里描述的本发明的形式仅仅是说明性的, 并不意味着限定本发

明的范围。本发明包括落入以下权利要求范围内的所有变型。