

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/34

C07C409/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01814072.6

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1178958C

[22] 申请日 2001.8.8 [21] 申请号 01814072.6

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 15 [33] US [31] 60/225,313

[32] 2001. 1. 12 [33] EP [31] 01200100.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/009267 2001.8.8

[87] 国际公布 WO2002/014379 英 2002.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.12

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳德

[72] 发明人 A·H·霍格特 J·迈耶尔

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 11 页

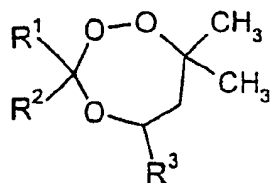
[54] 发明名称 三氧杂环庚烷在制备高固体分丙烯酸类、苯乙烯类和 LDPE 类树脂的方法中的用途

[57] 摘要

本发明涉及其中至少一种引发剂选自式 I 的三氧杂环庚烷化合物的聚合方法，其中 R¹ - R³ 独立选自取代或未取代的烃基。优选 R¹ 和 R³ 选自低级烷基，如甲基、乙基和异丙基，而 R² 优选选自甲基、乙基、异丙基、异丁基、戊基、异戊基、环己基、CH₃C(O)CH₂ -、C₂H₅OC(O)CH₂ -、HOC(CH₃)₂CH₂ - 和 [...]。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种其中一种或多种单体使用至少一种选自式 I 的三氧杂环庚烷化合物的引发剂自由基聚合的方法：



(I)

其中 R¹ 和 R² 独立选自氢和烷基，同时基团 R¹ 和 R² 可以连在一起形成环结构，以及 R³ 选自氢和烷基。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中 R¹ 和 R² 独立选自氢和 C₁-C₂₀ 烷基，C₃-C₂₀ 环烷基，C₆-C₂₀ 芳基，C₇-C₂₀ 芳烷基和 C₇-C₂₀ 烷芳基，同时基团 R¹ 和 R² 可以连在一起形成环烷基环。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中 R¹ 和 R³ 选自甲基，乙基和异丙基，以及 R² 选自氢，甲基，乙基，异丙基，异丁基，叔丁基，戊基，异戊基，环己基和苯基。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其中由丙烯酸类单体形成高固体分丙烯酸酯树脂。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其中由包括至少 40wt% 苯乙烯的单体混合物形成苯乙烯类树脂。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其中乙烯在 500-4,000 巴的压力下自由基聚合或共聚，得到聚乙烯。

三氧杂环庚烷在制备高固体分丙烯酸类、苯乙烯类和 LDPE 类树脂的方法中的用途

本发明涉及三氧杂环庚烷化合物，或取代 1,2,4-三氧杂环庚烷在制备丙烯酸类(共)聚合物，优选高固体分丙烯酸类树脂、苯乙烯类(共)聚合物和/或乙烯类(共)聚合物，优选低密度聚乙烯(LDPE)的方法中的用途。

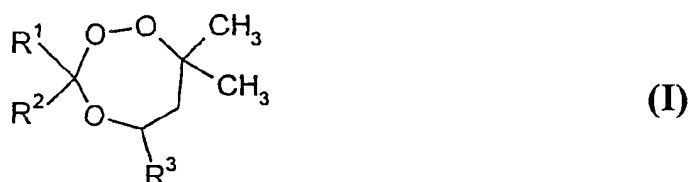
高固体分丙烯酸类树脂是通常用于涂料组合物的树脂。因为环境的原因，这些涂料组合物当使用时优选释放尽可能少的挥发性物质。为了实现该目的，需要含有尽可能少的一种或多种溶剂的树脂。为了能够处理涂料组合物，尤其当它们被喷涂时，通常要求使用低分子量的丙烯酸类树脂组合物，以便获得低的溶液粘度。实际上，这意味着在所述涂料组合物中，通常使用具有低分子量和窄分子量分布的丙烯酸类树脂。可在 WO 96/27620 中发现其中生产这些特殊高固体分涂料树脂的方法的实例。在该专利申请中，公开了使用特殊的环状酮过氧化物。类似地，WO 00/08072 公开了特殊的二烷基化合物的用途，以便获得高固体分丙烯酸类树脂。然而，对于其它替换方法存在着需求。在这些替换方法中，优选使用不需减敏(phlegmatised)的过氧化物，使得所用大量过氧化物没有引入不希望有的溶剂，如改变聚合介质的沸点的溶剂。

为了生产苯乙烯类树脂，苯乙烯通常通过自由基诱发的方法来(共)聚合。自由基能够通过其中据信苯乙烯首先二聚和随后与第三单体分子形成自由基的热方法来形成。然而，为了增加反应器产量和获得对聚合物分子量的更好控制，通常使用一种或多种过氧化物作为自由基源。一般而言，寻求产生高分子量的聚合物的过氧化物，与用其它过氧化物在类似条件下产生的聚合物相比。这些过氧化物能够以较大的量使用，这将增加聚合速率，但附带减少了树脂的分子量。因此，与前面相同的聚合物能够以增加的聚合速率生产，导致反应器的时空收率增加。为此，二官能过氧化物，在一个分子中具有两个过氧键的过氧化物，或产生受控交联的过氧化物被

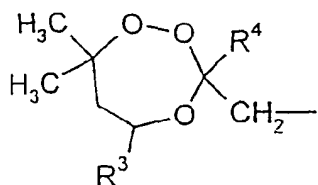
考虑使用或在通常的苯乙烯聚合方法中使用。然而, 仍然需要替换的聚合体系, 优选使反应器时空收率进一步增加的聚合体系。为了避免最终树脂的不希望的污染, 优选替换的过氧化物含有 25wt%以下, 更优选 20wt%以下, 甚至更优选 10wt%以下的减敏剂(phlegmatiser), 基于最终配制料的重量。视情况而定, 最优选过氧化物配制料基本无减敏剂。

类似地, 对于其中生产具有减低水平的减敏剂的乙烯(共)聚合物和/或利用高效过氧化物的过氧化物引发方法存在着需求。

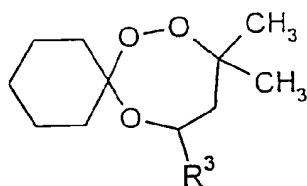
本发明涉及其中使用新特殊类型的过氧化物的替换方法。在这些方法中, 已发现所得树脂的分子量能够被精确控制, 聚合物收率非常高以及一些方法获得了无色产物。更具体地, 本发明涉及其中单体使用选自式 I 的三氧杂环庚烷化合物中的至少一种引发剂聚合的方法:



其中 R^1 - R^3 独立选自氢和取代或未取代的烃基, 同时基团 R^1 - R^3 中的两个可以连在一起形成环结构。优选, R^1 - R^3 独立选自氢和取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基, C_3 - C_{20} 环烷基, C_6 - C_{20} 芳基, C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基, 该基团可以包括线性或支化烷基结构部分, 而基团 R^1 - R^3 中的两个可以连在一起形成(取代)环烷基环; 在各 R^1 - R^3 上的任选的一个或多个取代基选自羟基, 烷氧基, 线性或支化烷(链烯)基, 芳氧基, 卤素, 羧酸, 酯, 羰基, 腈和酰胺基。优选 R^1 和 R^3 选自低级烷基, 如甲基、乙基和异丙基, 甲基和乙基是最优选的。 R^2 优选选自氢、甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环己基、苯基、 $CH_3C(O)CH_2$ -、 $C_2H_5OC(O)CH_2$ -、 $HOC(CH_3)_2CH_2$ -和



其中 R^4 独立选自以上对于 R^1 - R^3 给出的化合物的任何基团。另一优选的产物是:



根据本发明的第一组优选方法是制备高固体分丙烯酸酯树脂的聚合方法。这些方法是通常类型的方法，例如本体、悬浮、乳液或溶液方法，只是使用如上所述的至少一种过氧化物。优选使用溶液聚合方法。

根据本发明的第二组优选聚合方法是其中至少 40wt% 的单体是苯乙烯的苯乙烯聚合方法。这些方法包括如本领域已知的共聚物如聚苯乙烯/丙烯腈(SAN)以及橡胶改性聚合物如甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)树脂的生产方法。这些方法能够通过本领域已知的本体、悬浮、乳液或溶液聚合方法来进行。在该第二组方法内，本体聚合方法和/或悬浮/本体方法(其中聚合的第一部分悬浮进行，此后将反应混合物转移到本体方法中)是最优选的。在这些最优选的方法中，一般生产出通用聚苯乙烯(GPPS)和/或 HIPS。

第三组优选的优选聚合方法是其中乙烯在 500-4,000 巴的压力下(共)聚合的高压聚合方法。在这些方法中，根据本发明的过氧化物的独特性能预期可以使聚合反应非常有效，改进对所得聚乙烯或乙烯共聚物分子量的控制。

一般而言，所有这些方法的聚合温度为室温到 400℃，优选 40℃到 350℃。还可以使用温度曲线进行聚合，例如在 100℃以下进行初始聚合，然后升温至 100℃以上以完成反应。在溶剂聚合方法中，聚合常常在溶剂或溶剂混合物的回流温度下进行。这些变化对本领域技术人员是全部已知的，根据所使用的特定聚合方法和特定自由基聚合引发剂，这些技术人员对于选择反应条件没有任何困难。然而，三氧杂环庚烷非常适合用于高温聚合方法，尤其其中温度高于 140℃，更优选高于 165℃的那些，而普通过氧化物反应性太高，获得了低劣的收率。

生产高固体分溶剂型涂料树脂的适合(共聚)单体是烯烃或烯属不饱和单体，例如取代或未取代的乙烯基芳族单体，包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，

对甲基苯乙烯和卤化苯乙烯；二乙烯基苯；乙烯；烯属不饱和羧酸和它们的衍生物如(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸，丙烯酸甲氧基乙酯，二甲基氨基(甲基)丙烯酸酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸硬脂基酯，甲基丙烯酸烯丙酯，(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯，甲基丙烯酰胺，例如(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯；烯属不饱和腈和酰胺如丙烯腈，甲基丙烯腈和丙烯酰胺；取代或未取代烯属不饱和单体如丁二烯，异戊二烯和氯丁二烯；乙烯基酯如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯和支链烷烃羧酸(versatic acid)的乙烯基酯；烯属不饱和二羧酸和它们的衍生物，包括单酯和二酯，酸酐和酰亚胺，如马来酸酐，柠康酸酐，柠康酸，衣康酸，降冰片烯二酸酐，马来酸，富马酸，芳基、烷基和芳烷基柠康酰亚胺和马来酰亚胺；乙烯基卤如氯乙烯和偏二氯乙烯；乙烯基醚如甲基乙烯基醚和正丁基乙烯基醚；烯炔如乙烯、异丁烯和 4-甲基戊烯；烯丙基化合物如(二)烯丙基酯，例如邻苯二甲酸二烯丙酯，碳酸(二)烯丙酯和(异)氰脲酸三烯丙酯。单体如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-螺环己基氧杂氮杂戊环(solidene)等能够用于改性最终涂料组合物的粘合性能。

一般而言，要求高固体分丙烯酸类树脂含有化学活性基团(通常为羟基或羧基官能团)，以便当涂料组合物应用于所要涂布的表面时，在最终交联(固化)反应过程中增长分子量和形成网络。因为蜜胺或异氰酸酯通常用作固化剂，一般希望高固体分丙烯酸类树脂具有大约 2-大约 7wt%(w/w)的羟基含量。为了制备具有大约 2-7%w/w 的羟基含量的聚合物，使用足够量的丙烯酸或甲基丙烯酸羟烷基酯(通常为单体组成的 20-40%w/w)和/或使用将这些官能团引入到树脂中的引发剂。为此，具有羟基的三氧杂环庚烷化合物的使用可以是优选的。然而，还可以使用其它官能团，如羧酸。

能够用于制备这些官能化聚合物的丙烯酸和甲基丙烯酸羟烷基酯的实例包括：(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯，(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯，(甲基)丙烯酸 2-羟丁基酯，(甲基)丙烯酸 3-羟丙基酯，(甲基)丙烯酸 4-羟丁基酯等。

这些官能化(共聚)单体的用量取决于最终树脂的所需羟基值和所用引发剂的类型,这对本领域的技术人员来说是显而易见的。

能够用于制备高固体分丙烯酸类树脂的优选共聚单体包括:(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸己酯,(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸丙酯,(甲基)丙烯酸异丙酯,苯乙烯,对甲基苯乙烯,(甲基)丙烯酸和乙酸乙烯酯。

能够用于优选的第二组聚合的普通苯乙烯聚合方法的共聚单体是普通类型的那些,包括单体如(甲基)丙烯酸乙(甲)酯,丙烯腈,乙烯基吡啶和交联共聚单体,如二乙烯基苯和异氰脲酸三烯丙酯。如上所述,橡胶也能够存在于聚合方法过程中,其中苯乙烯接枝在该橡胶上,如在制备 HIPS、MBS 和丙烯腈-苯乙烯-丁二烯橡胶(ABS)树脂的方法中那样。

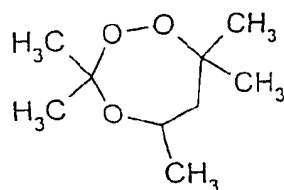
能够用于优选的第三组聚合方法的共聚单体是通常类型的那些,包括链烯烃,如己烯和辛烯,乙酸乙烯酯和丙烯酸。

用于这些方法的任何一种中的引发剂量将根据聚合温度、除去聚合热的能力、所用单体的类型以及适当场合下的施加压力来变化。通常使用 0.001-25%w/w 的引发剂,基于单体的总重量。优选使用 0.001-15%w/w 的引发剂。

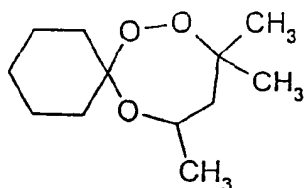
用于溶剂聚合方法的适合溶剂例如是甲苯、二甲苯、四氢萘、乙酸乙酯、乙酸甲氧基丙酯,乙酸正丁酯,乙酸氧代己酯,乙酸氧代庚酯、丙二醇甲基醚乙酸酯,丁基乙二醇乙酸酯,乙氧基丙酸乙酯,丙酮,乙酰基丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,甲基正戊基酮,甲基异戊基酮,乙醇,异丙醇,丁醇,苄醇,双丙酮醇,甲氧基丙醛,溶剂油,其它脂族、环脂族和/或芳族烃类,例如 Solvesso 100[®],酯如 Exxate 700[®],醚,酮,醇和它们的混合物,它们是通常使用的。要注意的是,在本体 GPPS 和 HIPS 方法中,通常使用乙基苯作为溶剂。在工业上,适合溶剂的选择主要考虑的是成本、毒性、可燃性、挥发性和链转移活性。

要指出的是,某些三氧杂环庚烷是已知的。例如参阅《Kirk & Othmer 化工技术百科全书》(Kirk & Othmer's Encyclopedia of Chem. Tech.),第

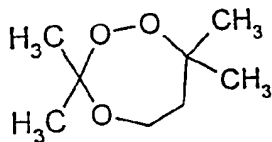
3版,第17卷,第57页,公开了下式1,2,4-三氧杂环庚烷:



WO 98/50354 公开了四种相关的三氧杂环庚烷化合物,包括下式的产物:



并且教导了这些化合物与活性助剂一起在交联方法中的用途。目前要求的方法没有延伸到其中形成硬质体或非热塑性弹性体的方法。这些术语以如在《W. Hofmann 橡胶技术手册》(W. Hofmann's Rubber technology handbook, Carl Hanser Verlag, 1989)第1.3章中公开的它们的普通含义使用。



US 3,517,032 公开了 4,4,7,7-四甲基-1,2,3-三氧杂环庚烷的环状三氧化物的方法中形成。该环状三氧化物据说可用作聚合催化剂。没有公开该污染物三氧杂环庚烷能够用于所述目的。

用于根据本发明的用途的三氧杂环庚烷例如能够以通常方式通过使 $\text{HOC}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ 与酮通常在催化剂的存在下反应和随后进行纯化步骤来合成。这种程序例如公开在 WO 98/50354(参阅实施例1)中。

用于合成本发明过氧化物的适合酮包括例如丙酮, 乙酰苯, 甲基正戊基酮, 乙基丁基酮, 乙基丙基酮, 甲基异戊基酮, 甲基庚基酮, 甲基己基酮, 乙基戊基酮, 二甲基酮, 二乙基酮, 二丙基酮, 甲基乙基酮, 甲基异丁基酮, 甲基异丙基酮, 甲基丙基酮, 甲基叔丁基酮, 异丁基庚基酮, 二异丁基酮, 2,4-戊二酮, 2,4-己二酮, 2,4-庚二酮, 3,5-庚二酮, 3,5-辛二酮, 5-甲基-2,4-己二酮, 2,6-二甲基-3,5-庚二酮, 2,4-辛二酮, 5,5-二甲基-2,4-

己二酮, 6-甲基-2,4-庚二酮, 1-苯基-1,3-丁二酮, 1-苯基-1,3-戊二酮, 1,3-二苯基-1,3-丙二酮, 1-苯基-2,4-戊二酮, 甲基苄基酮, 苯基甲基酮, 苯基乙基酮, 甲基氯甲基酮, 甲基溴甲基酮和它们的偶联产物。当然, 能够使用对应于式I的过氧化物的具有适当R基团的其它酮, 如式 $\text{HORC}(\text{O})\text{ROH}$ 的化合物, 以及两种或多种不同酮的混合物。

优选的酮的实例是丙酮, 甲基乙基酮(任何异构体), 二乙基酮(任何异构体), 甲基丙基酮(任何异构体), 甲基丁基酮(任何异构体), 甲基戊基酮(任何异构体), 甲基己基酮(任何异构体), 甲基庚基酮(任何异构体), 乙基丙基酮(任何异构体), 乙基丁基酮(任何异构体), 乙基戊基酮(任何异构体), 乙基己基酮(任何异构体), 环己酮, 乙酰基丙酮, 乙酰乙酸乙酯, 双丙酮醇和它们的混合物。

过氧化物能够原样或以粉末、颗粒、丸粒、锭剂、薄片、厚片、糊剂和溶液的形式制备、运输、储存和应用。如果需要, 这些配制料任选可以减敏, 取决于特定的过氧化物和其在配制料中的浓度。优选过氧化物以使得过氧化物配制料的至少 50, 更优选至少 75, 甚至更优选 85wt%以上 (%w/w) 是根据本发明的三氧杂环庚烷中的一种或多种的形式使用。最优选过氧化物以其工业纯形式使用。

术语“高固体分”用于命名含有至少 50wt%(%w/w)的固体(非挥发物质)的树脂组合物, 基于树脂组合物的总重量。更优选它们含有 60%w/w 以上, 最优选 70%w/w 以上的固体。

术语“低分子量”用于命名分子量在 50,000 道尔顿以下, 优选在 25,000 道尔顿以下, 更优选在 15,000 道尔顿以下的(共)聚合物。

在本发明的聚合方法过程中, 可以以通常量使用常用添加剂。这些添加剂的实例包括链转移剂如硫醇, 二硫化物和/或 CCl_4 。

基于根据本发明生产的高固体分丙烯酸类树脂的涂料组合物包括普通固化剂且可包括普通添加剂, 如稳定剂, 表面活性剂, UV 吸收剂, 催化剂, 封闭剂, 抗氧化剂, 颜料分散剂, 流动添加剂, 流变控制剂, 流平剂和溶剂。用于涂料组合物的这些添加剂可以存在于根据本发明的方法中, 只要它们不会不利地影响聚合方法。

试验

所用化学品:

购自 Merck 的苯乙烯(在使用前蒸馏)

购自 Baker 的二氯甲烷

购自 ExxonMobil 的 Solvesso[®]100 和 Exxate[®]700。

购自 Akzo Nobel 的 Trigonox[®]301(在减敏剂中的 41%环状甲基乙基酮过氧化物)

购自 Akzo Nobel 的 Trigonox[®]22(在减敏剂中的 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷)

购自 Akzo Nobel 的 Trigonox[®]B(过氧化二叔丁基)

使用的所有其它化学品由 Acros Chemicals 供应(分析质量), 并且在进一步纯化的情况下使用。

聚合物的分子量(分布)按通常方法用 Waters 510 HPLC 泵、常用柱和检测设备以及聚苯乙烯标准来测定。

聚合度通过按通常方法用气相色谱法分析未反应的单体量来测定。

实施例 1-10 和对比例 A-D

在这些实施例中, 丙烯酸酯使用装有汽轮搅拌机、回流冷凝器和注射口的直径 60mm 和高 80mm 的夹套玻璃反应器在溶剂中聚合。

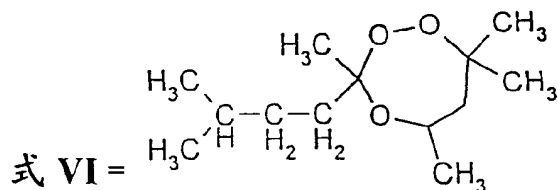
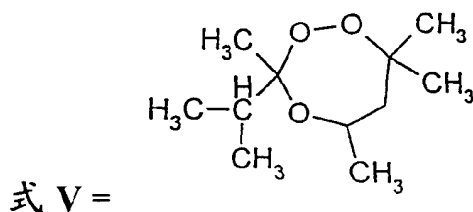
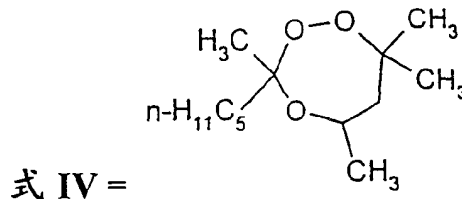
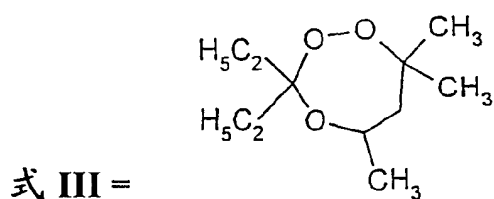
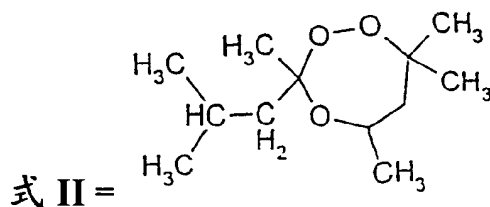
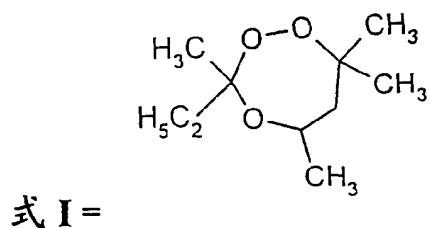
将溶剂(40g)加入到反应器中。调节温度, 使得在试验中使用的过氧化物在所述温度下具有 15 分钟的半衰期。对于至多并包括 126℃ 的聚合温度, 乙酸丁酯用作溶剂。对于 126℃ 直到并包括 165℃ 的聚合, 使用 Solvesso[®]100, Exxate[®]700 用于在 165-200℃ 温度下的聚合, 以及壬酸乙酯用于在 220℃ 下的聚合。

氮气用于获得无氧聚合条件。

在 4 小时的期间内使用 Watson Marlow 泵将单体(40g 丙烯酸丁酯, 28g 甲基丙烯酸羟乙基酯, 20g 苯乙烯, 10g 甲基丙烯酸甲酯和 2g 甲基丙烯酸)和 30meq.(对于每分子具有一个 OO 键的化合物为 30mmol, 对于每分子具有两个 OO 键的化合物为 15mmol 等)引发剂计量加入到反应器中。此后, 聚合在相同的温度下继续另外 1 小时。

所得聚合物按通常方法分析。分子量用聚苯乙烯标准通过 HP-SEC 测定。所生产的树脂的固体含量(固体)通过精确称量大约 1g 树脂、将该样品溶解在大约 10g 甲苯中和随后用强制空气循环在烘箱中在 125℃ 下干燥 4 小时用重量分析法来测定。在冷却样品之后, 残留物料的重量除以初始样品的重量为固体含量。粘度使用 Brookfield 粘度计在 25℃ 下测量。

参照产品“环状 MIAKP”使用在 WO 96/03397 中对于组合物 V 给出的程序就地生产, 但使用异戊基酮代替异丁基酮。该化合物以及商业产品 Trigonox[®] 301 被认为是现代高固体分丙烯酸酯聚合引发剂的代表。将环状 MIAKP 减敏, 它含有 67.3%w/w 过氧化物。根据本发明的三氧杂环庚烷为工业纯的形式, 含有 95%w/w 以上的过氧化物。使用以下产品:



以下提供了结果。

实施例	过氧化物	聚合温度	固体(%)	Mw	Mn	D
1	式 I	180	69.9	4,500	1,750	2.5
2	式 I	200	70.0	2,400	1,300	1.8
3	式 I	220	69.0	1,700	1,100	1.6
4	式 II	165	69.2	5,700	2,750	2.0
5	式 III	180	70.1	3,300	1,800	1.85
6	式 III	220	69.7	1,700	1,100	1.6
7	式 IV	180	69.5	4,000	1,950	2.04
8	式 IV	220	69.3	1,800	1,100	1.57
9	式 V	220	70.8	1,900	1,200	1.65
10	式 VI	220	68.2	1,400	1,000	1.4
A	环状 MIAKP	180	70.8	6,000	1,900	3.1
B	Trigonox [®] 301	200	71.3	2,900	1,500	1.95
C	Trigonox [®] B	220	71.1	2,000	1,200	1.66
D	无	220	58.0	未测量, 粘性产物		

这些结果显示, 根据本发明的三氧杂环庚烷是以高收率制备具有窄分子量分布的低分子量、高固体分丙烯酸酯树脂的非常有效的引发剂。此外, 这些产品能够无需减敏剂来使用。因为未知的原因, 实施例 7 和 8 的产物获得了无色树脂, 而其它树脂的颜色为微黄到更显著的黄色。

实施例 11 和对比例 E

在玻璃安瓿(2.5ml)内加入大约 1.3g 引发剂/苯乙烯混合物(0.75 毫当量引发剂, 在实施例 7 中是 0.75mmol 和在实施例 C 中是 0.375mmol/100g 苯乙烯), 再放入干冰中, 以便将混合物冷却到大约-70℃。在冰冻混合物之上的空气用氮气吹扫出来, 再密封安瓿。将安瓿放入温度为 120℃的油浴中, 以便内容物聚合。在 2、4、6 和 8 小时后从该浴中取出安瓿。在从浴中取出之后, 将它们清洗、破碎, 转移到 100ml 锥形烧瓶中, 再让内容物在 20ml 二氯甲烷中溶解至少 48 小时。二氯甲烷含有分别作为后续 GC 分析的内标和抗氧化剂的 25g 正丁基苯和 6.25g 丁基化羟基甲苯/2500ml 二氯甲烷。在溶解之后, 苯乙烯至聚苯乙烯的转化率和聚苯乙烯的分子量按通常方法分别用 GC 和 GPC 技术来测定。

下表给出了在 2、4、6 和 8 小时聚合时间之后观测到的苯乙烯转化率

和树脂的重均分子量(Mw)。

实施 例	使用的过氧化 物	转化率(%)				Mw*10 ⁻³ (D)			
		2	4	6	8	2	4	6	8
11	式 V	36.2	69.3	94.4	99.4	320	375	455	445
E	Trigonox [®] 22	78	97.5	99.5	99.7	315	370	365	355

实施例 12 和对比例 F

在实施例 12 和 F 中, 重复实施例 11 和 E 的试验, 但聚合在 140℃ 下进行。

实施 例	使用的过氧 化物	转化率(%)				Mw*10 ⁻³ (D)			
		1.5	2	4	6	1.5	2	4	6
12	式 V	75.5	84.3	97*	98.8	195	202	200**	195
F	Trigonox [®] 22	77	79.6**	90	97	176	180**	192	193

* = 由在 3 小时之后的数据(96%)估计

** = 估计

由实施例 11、12、E 和 F 可以看出, 当与普通过氧化物如 Trigonox[®] 22 比较时, 根据本发明的产物获得了非常高的聚苯乙烯收率和在同等转化率下所希望的更高分子量。