



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114697.6

[51]Int.Cl⁵

C08F 2/18

[43]公开日 1994年6月1日

[22]申请日 93.11.16

[30]优先权

[32]92.11.16[33]US[31]07/976,604

[71]申请人 施乐有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 迈克尔·K·乔治

里查德·P·N·维雷金

彼特·M·卡茨迈尔

戈登·K·哈默

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

G03G 9/08

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚合方法及由此制得的有机调色剂组合物

[57]摘要

本发明公开了一种制备热塑性树脂的游离基聚合方法，它包括加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的混合物以形成具有单体转变成聚合物转变率的热塑性树脂；冷却所述的混合物；任意地分离热塑性树脂；和任意地洗涤并干燥热塑性树脂。还公开了用于制备混合物和嵌段共聚物热塑性树脂的有关游离基方法。由本发明公开的方法制备的树脂具有较窄的多分散性和模态，这由游离基引发剂和稳定的游离基试剂加入步骤的选择来控制。

权 利 要 求 书

1. 一种制备热塑性树脂的游离基聚合方法，其特征在于它包括：在约 100—160℃加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的混合物以形成所述的具有高单体转变率和窄多分散性的热塑性树脂；冷却所述的混合物；任意地分离所述的热塑性树脂；和任意地洗涤并干燥所述的热塑性树脂。

2. 一种制备热塑性树脂的游离基聚合方法，其特征在于包括：加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的第一种混合物以形成第一种中间产物树脂；任意地冷却所述的第一种混合物；向所述的第一种中间体产物树脂加入由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的第二种混合物，其中所述的第二种混合物的所述的可聚合单体化合物含有与所述的第一种混合物的所述的可聚合单体化合物相同的组份，所述的第二种混合物的所述的游离引发剂和所述的稳定的游离基试剂所述的可与所述的第一种混合物的所述的游离基引发剂和所述的稳定的游离基试剂相同或不同，以形成组合的混合物；加热所述的组合混合物以形成由从所述的第一种中间产物树脂所形成的第一种产物树脂和加入的所述的第二种单体以及从所述的第二种单体所形成的第二种产物树脂所形成的热塑性树脂组成的第三种混合物；冷却所述的第三种混合物；任意地分离所述的来自第三种混合物的热塑性产物树脂混合物；和任意地洗涤并干燥所述的热塑性树脂的混合物，其中所述的第一种产物树脂和所述的第二种产物树脂均具有窄的多分散性。

3. 一种制备嵌段共聚物热塑性树脂的游离基聚合方法，其特征在于包括：加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可

聚合的单体化合物所组成的第一种混合物以形成第一种中间产物树脂；任意地冷却所述的第一种混合物；任意地分离所述的第一种中间产物树脂；向所述的第一种中间产物树脂加入由至少一种可聚合的单体化合物组成的第二种混合物，其中所述的第二种混合物的所述的可聚合单体化合物与所述的第一种混合物的所述的可聚合单体化合物不同，以形成组合的混合物；加热所述的组合混合物以形成由所述的第一种中间产物树脂所形成的第一种产物树脂和加入的所述的第二种单体所组成的嵌段共聚物热塑性树脂所组成的第三种混合物；冷却所述的第三种混合物；从所述的第三种混合物任意地分离所述的嵌段共聚物热塑性树脂；和任意地洗涤并干燥所述嵌段共聚物热塑性树脂。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于是在溶剂或稀释剂中进行加热。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于用在水中或在与所述单体化合物不混溶的极性液体中所形成的悬浮液形式的所述混合物进行所述混合物的加热。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于用所述纯混合物或在没有溶剂存在下进行所述混合物的加热。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于热塑性树脂产物具有约 1.1—1.45 的多分散性和单体至聚合物的转变率大于 50%。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于加热约 1—60 小时。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的热塑性树脂的所述的多分散性在全部所述的聚合方法中保持大致的恒定。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的游离基引发剂是选自有机过氧化物、重氮二烷基腈、过氧基碳酸酯及其混合物的组合。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的稳定的游离

基试剂由硝基氧化物稳定的游离基组成。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于稳定的游离基试剂是由选自 2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷基氧基及其衍生物、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基及其衍生物和其混合物组合的硝基氧化物稳定的游离基所组成。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于稳定的游离基试剂与游离基引发剂的克分子比为约 0.4—2.5。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于稳定的游离基试剂与游离基引发剂的克分子比为约 0.9—1.8。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于单体与游离基引发剂的克分子比为约 100:1—10,000:1。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的单体至聚合物的转变率至少为 90%(重量)。

17. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于单体,化合物是选自苯乙烯及其衍生物、共轭二烯及其衍生物、丙烯酸酯及其衍生物以及其混合物的组合。

18. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的加热为约 110°C—160°C。

19. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的热塑性树脂具有 0.0%—0.5%(重量)的凝胶含量。

20. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于树脂的重均分子量(Mw)为 10,000—200,000。

21. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于加热是从约 100—160°C,而且所述树脂的聚合物链是在达到所述的 100°C 加热之后的 0—10 分钟同步形成。

22. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于进一步包括在所述混合物的加热期间加入有机磺酸或有机羧酸,从而增加所述热塑性

树脂从所述单体的所述聚合中形成的比率。

23. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于进一步包括将季铵促进剂化合物加入至所述混合物中，从而增加所述游离基引发剂的分解率，其所述的游离基引发剂为某种有机过氧化物。

24. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的热塑性树脂具有约 1.1—2.0 的多分散性和单体至聚合物的转变率为约 50—90%。

25. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于单体与稳定的游离基试剂与游离基引发剂的克分子比为约 100 : 0.2 : 1—10,000 : 2.5 : 1。

26. 一种制备热塑性树脂的游离基聚合方法，其特征在于它包括：在约 100—160°C 将由过氧化物游离基引发剂、硝基氧化物稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的混合物的水悬浮液加热一段有效的以形成热塑性树脂；冷却所述的混合物；任意地分离所述的热塑性树脂；和任意地洗涤并干燥所述的热塑性树脂，其中所述的热塑性树脂具有一较窄的 1.1—1.5 的多分散性，以及该方法提供了单体至聚合物的转变率为约 10%—100%。

27. 一种由权利要求 1 的方法得到的聚合物或共聚物树脂组合物，其特征在于所述的树脂具有约 10,000—200,000 的重均分子量 (Mw) 和约 1.1—2.0 的多分散性。

28. 一种由颜料颗粒和由至少一种从权利要求 1 的聚合方法得到的树脂组成的树脂所组成的有机调色剂组合物。

29. 一种制备各嵌段共聚物热塑性树脂的游离基聚合方法，其特征在于它包括：加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的第一种混合物以形成第一种中间产物树脂；任意地冷却所述的第一种混合物；任意地分离所述的第一种中间产物树脂；向所述的第一种中间产物树脂加入由至少一种

可聚合的单体化合物组成的第二种混合物，其中所述的第二种混合物的所述的可聚合单体化合物与所述的第一种混合物的所述的可聚合单体化合物不同，以形成组合的混合物；加热所述的组合混合物以形成由来自所述的第一种中间产物树脂形成的第一种产物树脂和加入的所述的第二种单体所组成的嵌段共聚物，热塑性树脂所组成的第三种组合混合物；冷却所述的第三种混合物，任意地分离所述的第三种混合物；随后重复前述的加入，加热并冷却步骤 N 次，以形成一含有具有 $N+2$ 个嵌段的多嵌段共聚物热塑性树脂的第四种混合物，其中 N 为所述次序被重复的次数；从第四种混合物中任意地将所述的多嵌段共聚物热塑性树脂分离出来；和任意地洗涤并干燥所述的多嵌段共聚物热塑性树脂，其中所述的多嵌段共聚物热塑性树脂具有窄的多分散性和为 1 的模态。

30. 如权利要求 29 所述的方法，其特征在于 N 为 1 约 20。

31. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于热塑性树脂的混合物具有为 2 的模态。

32. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述嵌段共聚物具有窄的多分散性和为 1 的模态。

33. 一种由颜料颗粒组成的至少一种从权利要求 2 的聚合方法所得到的树脂组成的树脂所组成的有机调色剂的组合物。

34. 一种由颜料颗粒和由至少一种从权利要求 3 的聚合方法得到的树脂组成的树脂所组成的有机调色剂组合物。

35. 一种由权利要求 2 的方法制得的聚合物或共聚物树脂组合物，其特征在于所述的树脂具有约 10,000—200,000 的重均分子量 (M_w) 和约 9,000—100,000 的数均分子量 (M_n) 和为约 1.1—2.0 的模态。

36. 一种由权利要求 3 的方法制得的聚合物或共聚物树脂组合物，其特征在于所述的嵌段共聚物树脂具有约 10,000—200,000 的

重均分子量(Mw)和约 9,000—100,000 的数均分子量(Mn)和为约 1.1—2.0 的模态。

37. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的加热时间为约 30 分钟至 30 小时。

38. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于稳定的游离基试剂与游离基引发剂的克分子比 SFR : INIT 为约 1.2—1.8。

39. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于所述的有效时间为约 30 分钟至 10 小时。

40. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的高单体至聚合物的转变率为约 10%—100%,而且所述的窄多分散性为约 1.0—2.0。

41. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的游离基引发剂在高于 100°C 时具有少于或等于 10 分钟的半衰期。

42. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述所述的游离基引发剂在高于 100°C 时具有少于或等于 1 分钟的半衰期。

43. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的游离基引发剂在高于 100°C 时具有约 5 秒钟至约 10 分钟的半衰期。

44. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的高转变率为约 50%—100%。

45. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的窄多分散性为约 1.1—1.45。

46. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的窄多分散为约 1.1—1.45,其中所述的转变率为约 10%—100%。

47. 一种制备热塑性树脂的游离基聚合方法,其特征在于它包括:在约 100—160°C 加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的混合物以形成所述的具有窄多分散性的热塑性树脂。

48. 一种制备热塑性树脂的游离基聚合方法，其特征在于它包括：在约 100—160℃加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的混合物以形成所述的具有高单体至聚合物转变率及窄多分散性的热塑性树脂。

说 明 书

聚合方法及由此制得的有机调色剂组合物

本发明涉及聚合物的制备方法，特别是涉及聚合方法及由此而制得的聚合物。在一个具体例子中，本发明涉及一种用于制备具有窄多分散性的热塑性聚合物树脂或树脂类的稳定游离基调节方法，即窄分子量分布是由比率 $M_w : M_n$ 所限定，其中 M_w 为重均分子量和 M_n 为数均分子量，和容易控制的模态，从至少一种单体化合物包括在一定条件下将游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物的混合物加热一段有效时间以使所有聚合物链的形成都在同一时间引发；冷却混合物以有效地终止聚合；分离热塑性树脂产物；再任选地洗涤并干燥聚合物树脂。通过本发明的方法在实例中制得的聚合物树脂基本上是单模态，以及在通过重复加热步骤，即联合的引发和聚合步骤的实施例中提供了一种获得单模态聚合物树脂的混合物的方法，该混合物为具有窄多分散性和已知的或可选择模态特性的组成相同的树脂类型。在本发明方法的另一个实例中提供了一种在公斤数量或更大数量上进行本体或纯游离基聚合方法。上述实施例可在一个或单个罐反应器设施中完成。在另一个实例中，聚合物链的生长通过一假活性机理进行，并且可提供从极低的到极高的各种分子量的树脂，例如在维持窄分子量分布或多分散性的同时，分子量可以是小于约 10,000 直至高达 200,000。在另一个实例中，可通过上述稳定的游离基调节的游离基聚合方法来合成嵌段共聚物，其中由反应的单体严格规定每个所形成的嵌段的长度，并且每个所形成的嵌段具有窄的分子量分布。

在已知的聚合方法中，一种较好的制备具有窄分子量分布或多

分散性的聚合物或共聚物的方法是阴离子方法。因为阴离子聚合方法必须在不存在大气氧和湿气的情况下进行，需要处理危险的引发剂试剂及因此这种聚合方法通常只局限于小的间歇式反应器，所以具有窄多分散性的树脂在工业上的应用及利用率就受到了限制。另外，所使用的单体和溶剂必须是高纯度和无水的，从而使阴离子方法比其它无需这些要求的替代方法更为昂贵。因此，阴离子聚合方法是困难的和昂贵的，人们需要一种可提供克服上述阴离子聚合方法的缺点和不足的窄分子量分布树脂的游离基聚合方法。

游离基聚合方法对于在单体或所典型使用的溶剂中的杂质在化学上是不大敏感的，对于水是完全不敏感的。已有很长时间就存在着这种需求即寻找一种适合于通过混悬液、溶液、本体或纯单体乳液及有关方法来制备窄多分散性树脂的经济的游离基聚合方法。

由游离基聚合方法制得的共聚物本身通常具有比上述5种更大的宽分子量分布或多分散性。一个原因是游离基引发剂具有相对较长的半衰期，从几分钟到许多小时，和聚合物链并不在同一时间全部引发并且引发剂在聚合期间随时都在提供各种长度的生长链。另一个原因是在游离基方法中的增长着的链可按已知过程如偶合和歧化作用互相反应，这二者都是链终止反应。在这样做的过程中，不同长度的链在反应过程中的不同时间被终止，从而形成由聚合物链组成的树脂，该链的长度变化很大，从很小到很大的长度均有。如果将游离基聚合方法用于制备窄分子量分布，那么所有聚合物链必须在同一时间内被引发并且必须避免通过偶合或歧化过程而引起的过早终止。

Otsu et. al. Makromol Chem., Rapid Commun., 3, 127 (1982) 介绍了使用引发剂*作为利用游离基聚合方法制备嵌段共聚物的方法。所提出的反应的机理假定有一种假活性增长的游离基链存在及其随着时间而生长。使用 iniferters 存在二个主要缺点。iniferters 趋

向于极慢地反应而且单体的转变百分率或聚合物的聚合度较低，例如，甚至在反应时间 20 小时后仅约为 40%。另一缺点是套在生长链末端的游离基阱具有在反应过程期间随时引发新链的能力，参见如，S. R. Turner, R. W. Blevins, Polymer Reprints, 29(2), Sept, 1988。这种引发使得所链在聚合期间的不同时间被引发并由此导致了多分散性的扩大。虽然在上述 Otsu 文献中的建议在使用假活性游离基增长链中是新颖的，但是它并不能用于窄分子量分布树脂尤其是高分子量的聚合物的合成。

将稳定的游离基作为游离基聚合的抑制剂的使用已是公知的，参见如 G. Moad et al., Polymer Bulletin, 6, 589(1982)，例如 G. Moad et al., J. Macromol Sci—Chem., A17(1), 51(1982) 的研究报导了使用稳定的游离基作为在低温如低于 90°C 和少量单体转变成聚合物的游离基聚合的抑制剂。对有关稳定的游离基试剂在高温和大量单体转变成聚合物的反应的了解则是十分可怜的。

在苯乙烯的假设游离基苯聚合中，其中在整个聚合过程中，链被连续地引发，而由偶合过程所引起的链终止也会产生，如所述计算，例如 G. G. Odian, Principles of Polymerization, Pages 280—281, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1981 已经指出理论上可能得到的最窄多分散性为 1.5。在实践中，实际上所得到的多分散性远远大于 1.5。对于苯乙烯的游离基均相聚合，典型的多分散性为 2.0—2.4 之间。在共聚物情况时，通常得到大于 4 的多分散性。

本发明的稳定的游离基聚合系统在聚苯乙烯情况下可稳定地提供 1.15—1.25 之间的多分散性和向各种共聚物系统提供低至 1.5 的多分散性。本发明的稳定的游离基聚合系统提供了可与在阴离子聚合中得到的相比较的多分散性。

在专利检索报告中引证了下列专利：

Solomon et al. 的 U. S. Patent 4,581,429, 1986. 4. 8 出版，公

开了一种游离基聚合方法，它控制聚合物链的生长以制备短链或低聚合度的均聚物和包括嵌段和接枝共聚物的共聚物。该方法使用了一种结构式(部分)为 $=N-O-X$ 的引发剂，其中 X 为一类可聚合未饱和单体的游离基。所得的聚合物产物的分子量通常为约 2,500 至 7,000，并在低比率的单体转变为聚合物时通常具有约 1.4—1.8 的多分散性。反应通常具有低的转变率和使用低于约 100 °C 的相对较低的反应温度，并采用多个步骤。

Druliner et al.，的 U. S. Patent 5,059,657, 1991. 10. 22 出版，公开了一种用重氮酸盐、氰酸盐或连二次硝酸盐，和 N-氯琥珀酰亚胺、N-溴代琥珀酰亚胺或重氮盐与单体相接触的丙烯酸和马来酰亚胺单体的聚合方法。所制得的聚合物可以引发进一步聚合，包括在嵌段共聚物形成中使用。

下列参考也是有意义的：U. S. Patents 3,682,875；3,879,360；3,954,722；4,201,848；4,777,230；5,173,551；和 5,216,096。

在现有技术的游离基聚合反应方法中，存在着各种明显的问题，例如难以预计并控制所制得的聚合物的多分散性和模态。这些游离基聚合方法总是制备具有高重均分子量 (M_w) 和 low 数均分子量 (M_n) 的聚合物，从而导致了聚合物的宽的多分散性。此外，现有技术的本体或纯净的游离基易于产生过量的热量，这是因为聚合反应是放热的，并由于反应介质粘度的增加，热量的散失变得越来越困难。这可参考在 Principles of Polymerization, G. Odian, 2nd Ed., Wiley-Interscience, N. Y., 1981, page 272, 中讨论和说明的 Trommsdorff 效应 (Trommsdorff effect)，其公开的内容此处全部编入以作为参考。而且，游离基聚合过程的放热特性通常是一种限制，它严格地限制了反应剂的浓度或反应器的尺寸按比例增加。

现已知通过珠状悬浮聚合形成树脂，参见如 U. S. Patents 4,

601,968 和 4,609,607,其公开的内容此外全部编入作为参考。

在待审专利 USSN 07/812,082, 1991. 12. 23 申请(D/90515)中论述的,其公开的内容此处全部采纳作为参考,游离基悬浮聚合反应也会导致聚合物在搅拌器、挡板、加热盘管和反应器壁上不希望产生的沉淀。在一些情况下,在反应期间产生了大量不希望产生的聚合物胶凝材料悬浮液会凝聚,而从反应器中除去这些凝胶则是困难、昂贵和危险的。

此外,在通常的游离基聚合方法中胶体的形成还会导致宽分子量分布和/或在进行过滤、干燥和处理树脂产物时造成困难。

利用本发明的方法可避免或减小这些或其它的缺点。

因此就需要一种用经济的和可标度的游离基聚合技术制备窄多分散性聚合物树脂的方法,并且在该方法中,在其聚合物保持着许多或全部其所需的物理性质,例如硬度、低凝胶含量、可加工性、透明度、高光泽耐久性等的同时,却可避免凝胶形成、放热、体积限制和多步骤反应系统、纯化、聚合物树脂产物的性能与及与现有技术游离基聚合方法学有关的这些问题。

本发明的聚合方法和热塑性树脂产物具有许多用途,例如各种特殊应用,包括用于电子照相成像方法的有机调色剂或单模态窄分子量树脂或其混合物或在其每个嵌段组份中具有窄分子量分布的嵌段共聚物,它们适用于热塑性膜和涂覆工艺。

本发明的一个目的是提供一种可克服以上所述现有技术的许多问题和缺点的方法和聚合物。

本发明的另一个目的是提供一种游离基聚合反应系统,这种系统能提供窄多分散性均聚物或共聚物的热塑性树脂产物。

本发明的另一个目的是提供一种可在传统反应介质的存在下或不存在该介质的情况下进行的游离基聚合反应系统。

本发明的另一个目的是通过使用调节游离基聚合反应过程的稳

定的游离基试剂来抵消增长的游离基链的终止反应以防止偶合或歧化终止反应发生。

本发明的另一个目的是通过添加促进剂化合物来加速游离基过氧化物引发剂的分解，这种促进剂包括例如可确保全部聚合链几乎同时或约在同一时间被引发的叔胺。

本发明的另一个目的是向反应介质中加入少量有机酸如磺酸或羧酸来增加反应速率，而不会扩大聚合物树脂的多分散性。

本发明的又一个内容是通过使用单体、合适的偶氮或过氧化物游离基引发剂和稳定的游离基试剂，利用单罐加工来制备热塑性树脂。

本发明的再一个内容是使用聚合方法来制备树脂，其中生长的共聚物链的分子量在聚合反应的全部时间内增加，其中与时间或数均分子量有关的单体转变成聚合物的转变百分数和聚合度近似地为线性，即聚合过程的发生却不存在上述的 Trommsdorff 效应。

在实施例中，本发明通过形成窄多分散性聚合物树脂而克服了现有技术的问题和缺点，其使用的方法为例如游离基聚合方法，包括加热由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的混合物以形成热塑性树脂或高单体转变率的聚合物树脂；冷却混合物；任意地分离所述的热塑性树脂或其它树脂；然后任意地洗涤和干燥热塑性树脂或其它树脂，这种热塑性树脂或其它树脂均具有一较窄的多分散性。

本发明的另一实施例为一制备热塑性树脂的游离基聚合方法，包括加热由游离基引发剂，稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的第一种混合物以形成第一种中间产物树脂；任意地冷却第一种混合物；向第一种中间产物树脂加入由游离基引发剂、稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的第二种混合物，其中第二种混合物的可聚合单体化合物与第一种混合

物的可聚合单体化合物相同，而第二种混合物的游离基引发剂和稳定的游离基试剂可与第一种混合物的游离基引发剂和稳定的游离基试剂相同或者不相同，以形成组合的混合物；加热此组合的混合物以形成第三种混合物，它是由从第一种中间产物树脂所形成的第一种产物树脂与加入的第二种单体以及从第二种单体所形成的第二种产物树脂所组成的热塑性树脂；冷却第三种混合物；从第三种混合物中任意地分离出热塑性产物树脂混合物；然后任意地洗涤和干燥热塑性树脂的混合物，其中第一种产物树脂和第二种产物树脂均具有较窄的多分散性并且热塑性树脂的混合物具有等于 2 的模态。如果需要可通过在最终冷却和分离步骤之前继续加入单体、游离基引发剂和稳定的游离基试剂的新配制混合物即可容易地得到例如 3—约 20 的更高的模态。

本发明的另一实施例为一制备嵌段共聚物热塑性树脂的游离基聚合方法，包括加热由游离基引发剂，稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物所组成的第一种混合物以形成第一种中间产物树脂；任意地冷却第一种混合物；任意地分离第一种中间产物树脂；向第一种中间产物树脂加入由至少一种可聚合的单体化合物组成的第二种混合物，其中第二种混合物的可聚合单体化合物与第一种混合物的可聚合单体化合物不同，以形成组合的混合物；加热组合的混合物与形成第三种混合物，它是由第一种中间树脂产物所形成的第一种树脂产物和加入的第二种单体所组成的嵌段共聚物热塑性树脂；冷却第三种混合物；从第三种混合物中分离出嵌段共聚物热塑性；然后任意地洗涤并干燥此嵌段共聚物热塑性树脂，其中嵌段共聚物具有较窄的多分散性及等于 1 的模态。当需要最高纯度和嵌段整体性或均一性时，将中间产物树脂分离是较佳的，即残余的未反应的第一种混合物的单体可接着反应并被结合进入由可聚合的单体化合物的第二种混合物所形成的生长聚合物链中。因此在用本

发明的方法制备嵌段共聚物中，如果需要高纯度或者嵌段或多嵌段聚合反应的聚合度是小于约 70—90% 的情况下，将聚合反应的中间产物沉淀进行分离是较佳的。

本发明的另一个实施例为制备热塑性树脂的游离基聚合方法，包括将过氧化物游离基引发剂、硝基氧化物(nitroxide)稳定的游离基试剂和至少一种可聚合的单体化合物的水性悬浮液混合物加热一段有效的以形成具有高单体转变率的热塑性树脂聚合物；分离热塑性树脂；然后任意地洗涤并干燥热塑性树脂，此热塑性树脂具有约 1.1—1.5 的窄多分散性和 1 的模式。

在上述方法的实施例中，得到了聚合物或共聚物树脂组合物，其中树脂具有从约 10,000 至 200,000 的重均分子量(Mw)和从约 9,000 至 100,000 的数均分子量(Mn)及约从 1 至 2.0 的多分散性。

虽然在理论上是不希望受限制，但是可以相信的是当在约或高于 100 °C 的温度(确切的温度取决于所使用的引发剂)下进行本发明的聚合反应方法时，预料全部的聚合物链约在相同时间被引发，这是能形成具有窄多分散性的聚合物链产物的主要原因。

在现有技术的游离基聚合系统条件下的上述不希望发生的链偶合或歧化终止反应是如此的普通而在本发明条件下，由于活性游离链的有效浓度和作用而受到抑制因而极少发生。另外，本发明的稳定的游离基试剂不会引发聚合，从而在所有聚合物链在的同一时间被引发的一段引发周期以后新链不会被引发。

本发明的增长链较佳的为假活性，这是因为稳定的游离基试剂加入到增长链中，该链被暂时地但是反向地被终止。如附图所示，增长的聚合物链在被暂时终止或悬浮为活性状态之间，波动或处于这种平衡状态。当热能从反应系统供至连接生长聚合物链和稳定的游离基(\cdot SFR)试剂的键时，即在附图中的加合物，如稳定的游离基试剂(\cdot SFR)以共价键连接到增长链上，例如取代的苯乙烯均匀

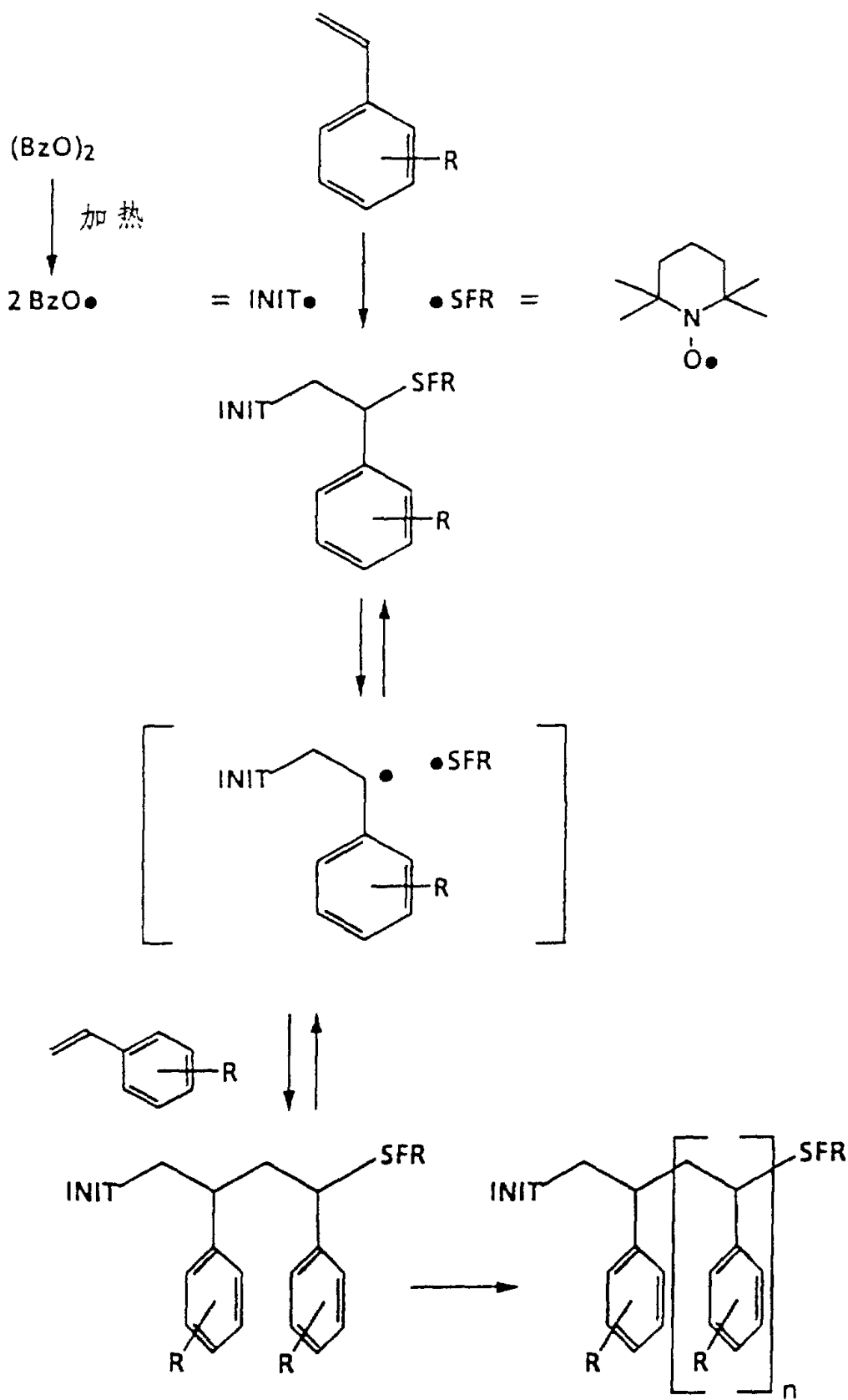
地劈开方括号〔〕中所示的暂时产生的活性链端基类，允许另一单体单元插入或加入至链中，尽管通过扩散控制测得的存活是很短的，但是它又即刻被一高于 80℃ 至 100℃ 的热不稳定加合物或潜在的游离基链形成的稳定的游离基试剂所终止或保护。游离基引发剂，如苯甲基过氧基物以 \cdot INIT 表示。此外所用的术语“被保护的”指的是链基类型为有选择地与单体进一步反应，而不是不加选择的。此之相反，未受调节的游离基聚合链，即没有稳定的游离基试剂存在的游离基聚合方法，在整个反应中具有一活性的或“打开的”链末端。

在一实施例中，本发明的方法进一步包括一种连续重复单体加入或聚合步骤和 N 次利用本方法加入的稳定的游离基和游离基引发剂以提供完全符合规定的热塑性树脂混合物的方法，其中在混合物中的每种树脂由具有分离的和窄多分散性聚合物所组成，且混合物的模态为 1，其中 N 为引发剂、稳定的游离基试剂和单体的重复加入步骤的次数。

本发明在下列实施例中提供了几个特别的优点。

利用本发明的方法，通过改变稳定的游离基试剂与游离基引发剂克分子浓度的比率可以改变聚合物产物的多分散性，从约 1.1 至约 2.0，这取决于单体/共聚单体系统。当试图不使用 SFR 添加物在本发明的条件下进行聚合过程，就会得到宽分子量的树脂。

由稳定的游离基试剂调节的聚合反应可在各种介质中进行，例如悬浮液、乳液、本体、即以纯净的或不用溶剂、或在水溶液或非水溶液中，较佳地是使用高沸点溶剂如甲苯和二甲苯。



在单体或混合单体的反应来形成聚合物时，反应时间可在约 1 至 60 小时之内变化。较佳地为 2—10 小时之间，最佳地为 4—7 小时。最佳的反应时间可根据温度、反应的体积和程度和所选用的聚合引发剂和稳定的游离基试剂的数量和种类而改变。

通过提供一可调节的外部热源在整个加热步骤中可将聚合反应温度保持相对恒定，温度为约 60℃ 至约 160℃，较佳地为 100℃—150℃ 之间，在实施例中最优为约 120℃—140℃ 之间。高于 160℃ 进行的反应易于导致多分散性的扩大。可选择任何大小的反应体积，使之可在经济的或便利的基础上进行简单的添加、混合、反应和分离树脂产物。

游离基引发剂可以是任何可引发游离基聚合过程的游离基聚合引发剂，包括过氧化物引发剂如苯甲基过氧化物和重氮引发剂如重氮二异丁腈等。所使用的引发剂浓度为要聚合的单体的总重的约 0.2—2.5% (重量百分比)，由此所需的树脂分子量决定。当起始剂浓度相对于所使用的单体的克分子当量的重量减小时，热塑性树脂产物的分子量会增加。

稳定的游离基试剂可以是任何稳定的游离基，包括硝基氧化物游离基，例如 PROXYL (2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷基氧) 及其衍生物和 TEMPO (2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧) 及其衍生物等。这些稳定的游离基试剂材料在文献如 G. Moad et al., Tetrahedron Letters, 22, 1165 (1981) 中是已知的，作为游离基聚合抑制剂。然而，在本发明的聚合条件下，稳定的游离基试剂用作调节剂以控制通常较高活性的反应剂和不加选择的中间游离基类。

稳定的游离基 (SFR) 试剂与游离基引发剂 (INIT) 的克分子比率为约 0.4 至 2.5，较佳的范围为约 0.9 至 1.6。虽然不愿受理论的限制，但是在一个实施例中，稳定的游离基试剂如 TEMPO 与游离基引发剂如苯甲基过氧化物的克分子量比率 [SFR:INIT] 为约 1.3

据信这对于完成本方法是重要的。如果[SFR:INIT]太低,则反应产物具有所不希望出现的增加了的多分散性。应该注意的是当不用本发明的稳定的游离基试剂将苯乙烯聚合成聚苯乙烯时,经分离而得的产物聚合物具有 2.0 及更高的多分散性。

在实施例中,单体含量与稳定的游离基试剂与游离基引发剂的克分子量比率为约 100 : 0.2 : 1 至约 10,000 : 2.5 : 1,较佳的范围为 300 : 1.3 : 1 至约 7,000 : 1.3 : 1。

在实施例中,本发明的方法提供了高单体转变率的聚合物,或聚合度,例如 90%(重量)或更高。

在实施例中本发明的方法提供了相对较高的重均分子量,其重均分子量范围为约 10,000 至约 200,000。

可使用的单体为任何可进行游离基聚合的单体,包括但并不局限于苯乙烯,取代苯乙烯及其衍生物,例如甲基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯和任何在特定的稳定的游离基调节的聚合反应条件下足够活泼的共轭二烯的单体以提供稳定的游离基反应加合物和高分子量聚合物产物如异戊二烯和月桂烯。

在实施例中的单体的聚合反应速率可以被加速,通过加入催化剂量的 protic acid 可将反应时间从大于 16 小时降至约 4 至 7 小时,该酸不会引发阳离子聚合,选自有机磺酸和羧酸,其中樟脑磺酸为较佳的酸,稳定的游离基与酸的克分子量比率为约 1 : 1 至 11 : 1,较佳地为 1.5 : 1 和 5 : 1 之间。超过上述量的过量有机酸会造成树脂多分散性的扩大。

在相同容器中通过延迟和逐滴加入更多的单体或具有不同量的引发剂和稳定的游离基试剂的单体以形成单模态树脂混合物的方法可多次重复本发明的稳定的游离基调节的聚合方法,其中每种组份具有各自的分子量并具有一窄的分子量分布,其中混合物的模态为 N+1,N 代表单体,引发剂和稳守的游离基试剂的加入次数。

通过冷却将聚合反应温度降至低于 60—80℃，就可有效地骤冷或终止稳定的游离基调节的反应。各种新的或随后加入的单体、稳定的游离基和伴随着加热而产生的引发剂提供了一种具有窄的分子量分布的新型聚合物类型，每种新型的聚合物种类继续生长，不受已建立的其它聚合类型的影响。

或者，也可利用在形成每个所需的嵌段之后制备嵌段共聚物树脂，不加入更多的引发剂或稳定的游离基试剂而加入新的单体，或多种单体，以形成的新的嵌段，其中每种嵌段组份在长度上是严格规定的，具有窄的分子量分布和具有取决于重复次序以及所选择用于合并的单体的性质。

其它不影响本发明目的和可对生成的产物提供附加的增强其性能的其它可选择已知添加剂也可用于聚合反应，例如着色剂、润滑剂、脱模剂或压铸剂、表面活性剂、稳定剂、消泡剂等。

具有单模态的离散混合物的聚合物树脂在其实施例中的被严格规定的多模态分子量分布的聚合物树脂亦可提供了几个优点，尤其是对于电子照像调色剂组合物如：熔融流速性能包括改进了的流动性和弹性；和改进了的实用性能如摩擦起电、掺和率和贮存期限稳定性。

可选择本发明的方法用于形成各种不同的聚合物。例如，可用于聚合苯乙烯单体以形成聚苯乙烯或用于聚合丁二烯以形成聚丁二烯。可选择本发明的方法用于聚合二种或多种不同的可聚合的单体的混合以形成其共聚物，例如将苯乙烯和丁二烯聚合以形成聚(苯乙烯-丁二烯)，将苯乙烯和异戊二烯聚合以形成聚(苯乙烯-异戊二烯)，将苯乙烯和丙烯酸酯聚合以形成聚(苯乙烯-丙烯酸酯)等，及它们的组合，包括共聚物和三聚物。

可从本体或纯净的、悬浮液、乳液和溶液系统组成的组合物中选择用于进行本发明方法的合适的反应介质。

图 1 为转变百分比与从本体或不含溶剂的稳定的游离基试剂调节的苯乙烯聚合得到的聚苯乙烯均聚物产物的分子量在 130 °C 的曲线图。

在一个实施例中，参考图 1，在本体或不存在溶剂或稀释剂情况下聚合单体，即纯净的，在恒定温度下使用苯乙烯单体，游离基引发剂和稳定的游离基试剂的混合物。单体转变的重量百分比与数均分子量的曲线表明了对于本体聚合和上述的使用受稳定的游离基试剂调节的本发明方法的其它反应介质来说它保持一个近似于线性的关系。例如，在 20% 转变率时聚苯乙烯聚合物产物的数均分子量约 4,000，在 65% 转变率时数均分子量为约 10,000。图上的实线斜率与用最熟知的线性回归方法所得到的完全相符，这就支持了上述论点，即在本发明的聚合方法的发生不会引起已知的 Trommsdorff 效应，即已知的反应放热性加热造成了单体转变反应速率的自动加速和在未调节的游离基聚合反应中所观察到的分子量的随机化。

在实施例中可向单体中加入一蜡性组份，如烯烃像聚乙烯，聚丙烯蜡类及其具有的 1,000 至约 20,000 之间低分子量的混合物。这种组份的使用对于那些是用作有机调色剂的组合物来说是需要的。合适的低分子量蜡已在 U.S. Patent 4,659,641 中已公开，其公开的内容此处全部编入以作参考。

有机调色剂可用许多已知的方法制备，如掺混并加热由本发明方法而得到的树脂颗粒如苯乙烯丁二烯共聚物，颜料颗粒如磁铁矿、碳黑、或其混合物，和氰基、黄、品红、绿、棕、红或其混合物，且较佳地是在有机调色剂挤压装置(如可从 Werner Pfleiderer 得到的 ZSK53)中将所加的添加剂控制在从约 0.5% 至约 5% 范围内，并从该装置中放出所形成的有机调色剂组合物。然后冷却，将有机调色剂组合物进行研磨处理，例如使用适合此目的在 Sturtevant 微粒化机能使有机调色剂颗粒的体积中径达到小于约 25 微米，较佳的为

约 6 至约 12 微米，其直径用-Coulter 计数器测定。然后，分类处理有机调色剂组合物，例如利用适合于此目的的 Donaldson Model B 分级机来放出体积中径小于 4 微米的有机调色剂细粉。

选用于本发明的有机调色剂和染色剂的合适的有机调色剂树脂的说明性例子包括聚酰胺、苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯甲基丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯、乙烯基树脂包括均聚物和二种或多种乙烯单体的共聚物；乙烯基单体包括苯乙烯、对-氯代苯乙烯、丁二烯、异戊二烯和月桂烯；乙烯酯类如单羧酸的酯，包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正-丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸正-辛酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯；丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺；等等。较佳的有机调色剂包括苯乙烯丁二烯共聚物类及其混合物等。其它较佳的有机调色剂树脂包括苯乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、PLIOLITES^R；悬浮聚合的苯乙烯丁二烯，参考 U.S. Patent 4,558,108，其公开的内容此处全部编入用作参考。

在有机调色剂中，树脂颗粒以足够有效的数量存在，例如从约 70% 至 90% (重量)。因此，当增加 1% 重量的添加剂时，其中就含有 10% 重量的颜料或染料如碳黑，就应选择 89% 重量的树脂。而且，可将投入所增加的添加剂包复颜料颗粒上。当作为涂料使用时，投入增加的添加剂以约 0.1%—0.5% (重量) 的量存在，其中较佳的为约 0.3%—1% (重量)。

可选择许多已知的适当颜料或染料作为着色剂用于有机调色剂颗粒，包括像碳黑如 REGAL 330^R、尼格染料、苯胺兰、磁铁矿或其混合物。颜料，较佳的为碳黑，应以足以使有机调色剂组合物具有高度(着)色力的足够数量存在。通常，颜料颗粒以约 1%—20% (重量) 的数量存在，较佳地为(均以有机调色剂组合物总重为基准)约 2%—10% (重量)；然而也可选择更低或更高量的颜料颗粒。

当颜料颗粒由磁铁矿组成时，则在某些情况下就可形成单组份的有机调色剂，磁铁矿为铁氧化物($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)的混合物包括商业上可得到的 Mapico Black，它们在有机调色剂组合物中以约 10%—70%(重量)的量存在，较佳的为约 10%—50%(重量)。碳黑和磁铁矿的混合物含有约 1%—15%(重量)的碳黑，较佳的为约 2%—6%(重量)的碳墨，而磁铁矿如 MAPICO BLACK^R 的量为约 5%—60%(重量)，较佳的也可选择约 10%—50%(重量)。

还可将外部添加剂包括助流动添加剂颗粒与本发明的有机调色剂组合物掺混，该添加剂通常存在于其表面。这些添加剂的例子包括胶态硅如 AEROSIL^R、金属盐类和脂肪酸的金属盐，包括硬脂酸锌、铝氧化物，铯氧化物及它们的混合物，这些添加剂通常以约 0.1%—5%(重量)的量存在，较佳的为约 0.1%—1%(重量)。几种上述的添加剂在 U. S. Patents 3,590,000 和 3,800,588 中已有描述，其公开的内容此处全部编入用作参考。

进一步与本发明有关的是，胶态硅如 AEROSIL^R 可用一约 1%—30%(重量)、较佳的为 10%(重量)的电荷添加剂进行表面处理，这在其以约 0.1%—10%(重量)、较佳的为 0.1%—1%(重量)的量加入到有机调色剂后进行。

而且，在有机调色剂组合物还可包含低分子量的蜡，例如商业上可从 Allied Chemical 和 Petrolite Corporation 得到的聚丙烯和聚乙烯，商业上可从 Eastman Chemical Products, Inc., VISOL 550—P^R 得到的 EPOLENE N—15^R，可从 Sanyo Kasei K. K. 得到的低重均分子量的聚丙烯及类似材料。所选用的商业上可得到的聚乙烯具有约 1,000—1,500 的分子量，然而商业上可得到的用于有机调色剂的聚丙烯被认为具有约 4,000—5,000 的分子量。许多在本发明中有用的聚乙烯和聚丙烯组合物在 British Patent No. 1,442,835 中已有描述，其公开的内容此处全部编入用作参考。

低分子量的蜡质材料以各种用量存在于本发明的有机调色剂或聚合物树脂颗粒中，然而，这些蜡通常是以约 1%—15% (重量) 的量存在于有机调色剂组合物中，较佳地为约 2%—10% (重量)，并且在实施例中可用作熔化辊的脱模剂。

包括在本发明的范围内的是由有机调色剂树脂颗粒、载体颗粒、此处所述的电荷增强(放大)添加剂和用作颜料或着色剂的红色、兰色、棕色、品红、氰基和/或黄色颗粒及其混合物所组成的着色的有机调色剂和显色剂。更特别地，至于利用具有电荷增强添加剂的显色剂组合物以产生彩色图像，可以被选用来作为颜料的品红材料的说明性例子，包括，例如在 Color Index 中识别号为 CI 60710, CI Dispersed Red 15 2,9-二甲基-取代喹吡酮和蒽醌染料，在 Color Index 中识别号为 CI 26050, CI Solvent Red 19) 的重氮染料。可用作颜料的氰基材料的说明性例子包括列于 Color Index 中识别号为 CI 74160, CI Pigment Blue 的铜四-4-(十八烷基氨磺酰)酞菁，和列在 Color Index 中识别号为 CI 69810, Special Blue X —2137 的 Anthrathrene Blue 等，而可被选用来作为黄色颜料的说明性例子为在 Color Index 识别号为 CI 12700, CI Solvent Yellow 16 的二芳酞黄(diarylide yellow)3,3-二氯联苯胺乙酰乙酰替苯胺，单偶氮颜料，在 Color Index 中识别号为 Yellow SE/GLN、CI Dispersed Yellow 33 的硝基苯基胺磺酰胺，2,5-二甲氧基-4-吡啶酰替苯胺苯基重氮-4'-氯-2,5-二甲氧基乙酰乙酰替苯胺和 Permanent Yellow FGL。上述颜料以各种适当有效用量配入至有机调色剂组合物中，从而达到本发明的目的。在一个实施例中，这些着色的颜料颗粒以约 2%—15% (重量) 的量存在于有机调色剂组合物中，按有机调色剂树脂颗粒的重量计算。

对于显色剂组合物的配方，它们与有机调色剂颗粒载体组份混合，尤其是那些能摩擦起电地并与有机调色剂组合物极性相反的。

因此，选择具有负极性的载体颗粒，以使具有正极性的有机调色剂颗粒粘附并包复在载体颗粒四周。载体颗粒的举例包括铁粉、钢、镍、铁、铁酸盐类包括铁酸铜锌等。另外，可选用浆果镍作为载体如 U. S. Patent 3,847,604 中所述的颗粒浆果镍载体，其公开的内容此处全部编入用作参考。所选择的载体颗粒可使用或不使用涂料，涂料通常含有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和某种硅烷如三乙氧基硅烷的三聚物，参见 U. S. Patents 3,526,533、4,937,166 和 4,935,326，其公开的内容此处全部编入用作参考，包括如 KYNAR^R 和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物(40/60)。涂料重量可按此处所述的改变；然而通常为约 0.3%—2%，较佳地为约 0.5%—1.5% (所选用涂料重量)。

而且，载体颗粒较佳的为球形，其直径通常为约 50 微米至约 1,000 微米，因此在实施例中约 175 微米的直径可允许它们具有足够的密度和惰性以在显色过程期间避免粘附于静电学图象。载体组份与有机调色剂组合物可以以各种合适的组合混合，然而，当选择每份有机调色剂含有约 1—5 份至约 10—200 份(载体重量)，则可得到最好的结果。

可以利用许多已知的方法来制备本发明的调色剂组合物，如此处所指的包括在将有机调色剂树脂颗粒、颜料颗粒或着色剂和电荷增强添加剂进行挤压熔融而混合之后，继以进行机械研磨。其它的方法包括那些现有技术已知的方法，例如喷雾干燥、熔融分散和挤压方法。而且，在此处所述的，可以制备在有机调色剂本体中不加电荷增强添加剂的有机调色剂组合物，然后再加入电荷添加剂表面处理过的胶态硅。

选择有机调色剂和显色剂组合物可以在含有传统光线接受器的静电成像装置中使用，使它们正电性或负电性地带电。因此，有机调色剂和显色剂组合物可与呈负电性荷载的层状的光接受Ⅲ一起使

用，如在 U. S. Patent 4,265,990 中所描述的，其公开的内容此处全部编入作为参考。

可选用于显像和印刷方法的无机光接受剂的举例包括硒；硒合金如砷硒、碲硒等；涂有卤素的硒物质；和涂有卤素的硒合金。

有机调色剂组合物通常被喷出并且随后将其分级以制备较佳平均直径为约 5—25 微米、更佳的为约 8—12 微米的有机调色剂颗粒。而且，有机调色剂组合物较佳地是具有每微米约 0.1—2 毫沙库仑的摩擦电荷，这可用已知的电荷摄谱仪测定。有机调色剂的较佳的掺和时间为约 5 秒钟至 1 分钟，更佳的为约 5—15 秒钟，这可用已知的电荷摄谱仪测定。这些具有快速掺和性质的有机调色剂组合物能用于，例如在光电成像设备中图像的显色，其图像在背景上基本无沉积物形成，即使在某些有机调色剂高喷洒率的情况下亦如此，如超过每分钟 20 克；进一步地，这样的有机调色剂组合物可被选用于高速率电子摄影设备，它超过每分钟 70 张画面。

而且，由本发明的树脂制备的有机调色剂组合物具有所需要的窄电荷分布，较佳的摩擦电荷值为约 10—40，更佳的为约 10—35 微库仑/克，这可用在一个实施例中的约 0.1%—5% (重量) 的电荷增强添加物通过已知的 Faraday Cage 方法来测定；快速掺和充电时间在电荷摄谱仪中测得是少于 15 秒来测定，更佳的在某些实施例中约 1—14 秒。

下列实施例用于进一步定义本发明的各种类型，应该注意的是这些实施例是想说明而不是要限制本发明的范围。份数和百分数均为重量，除非另外说明。本发明还提供了对比实施例。

对比实施例 I

设有稳定的游离基试剂的苯乙烯悬浮液游离基聚合

将磷酸三钙 (3.0g) 在 Alkanol* (48mg) 和可从 Dupont 得到的萘磺酰的水溶液 (100ml) 中形成的悬浮液加入到经改进过的 Parr 反

反应器，将反应器加热至 80℃，加热 30 分钟后，用氮气吹除。在每平方英寸 60 磅压力的氮气下将过氧化苯甲酰(2.0g, 0.008 mol)的苯乙烯(78g, 0.75 mol)溶液加入此反应器中，在 80℃下反应持续 3 小时 20 分钟。然后将反应升温至 95℃并在该温度下再保持 3 小时 20 分钟。按在表 I 中所示的以分钟数表示的时间间隔或反应时间将样品从反应器中放出，冷却、并用浓缩的硝酸处理以溶解悬浮剂，用水漂洗然后干燥。中间物质和最终的苯乙烯产物的分子量性质在表 I 中显示。在标号为 PD 的栏目中表示其多分散性(Mw/Mn)。

实施例 I

具有稳定的游离基试剂添加剂(TEMPO)的苯乙烯悬浮液游离基聚合

将磷酸三钙(3.0g)在 Alkanol* (48mg)的水溶液(100ml)中形成的悬浮液加入到经改进过的 Parr 反应器，将反应器加热至 80℃，加热 30 分钟后，用氮气吹除。在每平方英寸 60 磅压力的氮气下将过氧化苯甲酰(3.2g, 0.013 mol)和 TEMPO (1g, 0.00064 mol)、一种稳定的游离基的苯乙烯(78g, 0.75 mol)溶液加入此反应器中，在 80℃下反应持续 3 小时 30 分钟。然后将反应升温至 95℃并在该温度下再保持 3 小时 20 分钟。按在表 II 中所示的时间间隔将样品从反应器中取出，冷却、并用浓缩的硝酸处理以溶解悬浮剂，用水漂洗然后干燥。中间物质和最终的苯乙烯产物的分子量性质在表 II 中显示。

表 I

对比实施例样品	SFR 重量(克)	反应时间	Mn(10 ³)	Mw(10 ³)	PD
Ia	0	60	18.9	33.0	1.75
Ib	0	120	17.9	32.8	1.83
Ic	0	200	16.4	32.0	1.95
Id	0	280	13.0	30.6	2.36

表 I 显示了分子量随典型的悬浮液游离基聚合反应(对照反应)的时间的变化。应该注意的是立即得到高分子量聚合物(Ia),这是因为聚合物链被引发并在毫秒内生长至预定的长度,然后终止。当反应继续时,单体被消耗,因为在反应中后期被引发的聚合物只有较少的游离单体可利用来继续生长,因此在较短的链长度反应终止,所以 Mn 和 Mw 会减少。当反应继续进行,反应介质的粘度升高,树脂的多分散性(PD),即树脂的分子量分布(Mw/Mn)从 1.75 增加至 2.36。

表 II

实施例 I 样品	SFR 重量(克)	反应时间	Mn(10 ³)	Mw(10 ³)	PD
Ia	1.0	60	1.6	4.3	2.76
Ib	1.0	95	9.4	18.1	1.93
Ic	1.0	200	17.8	32.9	1.85
Id	1.0	310	20.4	38.3	1.87

表 II 显示了在稳定的游离基试剂存在下稳定的游离基聚合的分子量变化。在反应(Ia)的开始时候分子量极低,但随着反应的进行而不断增加,这表明假活性链继续增加了单体单元。在对比实施例 I 中,在一些情况下,单体仅加入所给定的聚合物链几分之一秒钟就发生了终止。在稳定的游离基试剂存在下,单体在一个数小时的过程中继续加入到给定的链中,并只要在反应混合物中有单体存在就会继续加入单体单元。最终在实施例 I(Id)的稳定的游离基调节的聚合反应产物的多分散性比在对照实施例 I(Id)中更小或更少分散。当在低于 100 °C 的温度下进行实施例 I 反应,且 TEMPO 与 BPO 克的分子量比率小于实施例 I 中的情况,多分散性的最大改进达到了从 2.36 变至 1.87。

实施例 II

具有稳定的游离基试剂(TEMPO)的苯乙烯的本体聚合

在氩气氛下将苯乙烯(15g, 0.144mol)、过氧化苯甲酰(0.385g, 0.0016mol)和 TEMPO(0.292g, 0.0019 mol)在 95℃下加热 3.5 小时。假设以过氧化苯甲酰(BPO)的半衰期为基础, 已知 TEMPO 是作为过氧化苯甲酰分解的促进剂, 因此分解之后, 在反应混合物中没有过氧化苯甲酰存在。在 45 分钟内将反应混合物加热至 123℃并在此温度下继续反应 69 小时。在所述的反应过程后将样品从反应混合物中取出, 聚苯乙烯产物的分子量性质和这些样品的转变百分比值总结于表 III 中。

实施例 II 表明反应在没有溶剂存在下或在其本体中就能方便地完成。如分子量递增所示, 该反应表现为以假活性机理进行。TEMPO 与 BP 的克分子量比率为 1.3, 对比之下实施例 1 的比率为 0.5。在 95℃加热期间之后用凝胶渗透色谱法(GPC)设有观察到聚合物物质。在 123℃下令该混合物反应, 得到了极窄的多分散性(1.26)。在实施例 II 中, 对于苯乙烯的游离基聚合得到的多分散性低于上述理论计算值 1.5。还应注意聚苯乙烯产物的多分散性不随转变百分数增加。该实施例还提供了得到单体变为聚合物的高百分比转变的论证, 而同时在聚合物树脂产物中仍能保持窄的多分散性。

实施例 III

具有稳定的游离基试剂添加剂的苯乙烯在甲苯中的溶液聚合

在氩气氛下将苯乙烯(7.5g, 0.072mol)、过氧化苯甲酰基(0.150g, 0.0006 mol)和 TEMPO(0.097g, 0.0006 mol)的溶液加入在油浴中加热的回流甲苯(10ml)中并在 125℃下保持 7 小时。将该溶液冷却并在室温下保持 16 小时。之后, 再将此溶液加热 5.75 小时。从所述的反应混合物中取出样品, 这些聚苯乙烯中间体和产物

的分子量性质显示于表Ⅳ中。实施例表明了稳定的游离基试剂调节的反应可在溶液中进行。分子量随时间以某一增量增加或呈线性形式增加，并得到了窄多分散性。

表 Ⅲ

实施例Ⅱ	反应时间	Mn(10^3)	Mw(10^3)	PD	转变(%)
Ⅱ a	21	1.7	2.2	1.28	20
Ⅱ b	29	3.2	4.1	1.27	51
Ⅱ c	45	6.8	8.2	1.21	76
Ⅱ d	69	8.7	10.9	1.26	90

还进行了另外的对照反应，其中反应温度较低(95 °C)，TEMPO 与 BPO 的克分子比较低，例如 0.5，相比之下而实施例Ⅲ为 1.0。使用较低的渐度和较低的 TEMPO 与 BPO 克分子比的反应不能以假活性机理进行，而表现为以传统的游离基聚合机理进行，其结果是在反应的早期就可得到高分子量聚苯乙烯物质并且多分散性不是显著地比对照更窄。即，在较低的反应温度和较低的 TEMPO 至 BPO 克分子比，产物聚苯乙烯的多分散性比苯乙烯在使用稳定的游离基调节的聚合情况下得到的更高。

实施例Ⅳ

苯乙烯在 150 °C 的自体聚合

在氩气氛下将苯乙烯(15g, 0.144 mol)、过氧化苯甲酰(0.150g 0.00062 mol)和 TEMPO(0.125g, 0.00080 mol)的溶液在保持在 150 °C 的油浴中加热 6.5 小时。生成的聚苯乙烯聚合物的分子量性质显示于表Ⅴ中。通过将油浴温度从 125 °C 升至 150 °C，反应时间可显著减少。在实施例Ⅱ中，油浴温度为 123 °C，90% 转变所需的反应时间为约 69 小时。当油浴温度为 150 °C 时，在 6.5 小时内就可得到 86% 的转变率。与实施例Ⅱ相比，不需要在 95 °C 的预反应，甚

至于当所有反应物和反应剂在高温下立即互相反应时也不会导致多分散性的扩大。

表 IV

样品	反应时间	Mn	Mw	PD
Ⅲ a	1.25	680	1725	2.5
Ⅲ b	3.6	1132	2119	1.9
Ⅲ c	7.1	1997	2743	1.4
Ⅲ d	12.9	3411	4409	1.3

表 V

实施例 V	Mn(10 ³)	Mw(10 ³)	PD	转变 (%)
Ⅳ a	14.0	17.3	1.24	86

实施例 V

苯乙烯在 150 °C 的本体聚合

在氩气氛下将苯乙烯(15g, 0.144 mol)、过氧化苯甲酰(0.075g 0.00031 mol)和 TEMPO(0.063g, 0.00040 mol)的溶液在保持在 150 °C 的油浴中加热 7 小时。生成的聚苯乙烯聚合物的分子量性质显示于表 VI 中。

实施例 VI

苯乙烯在 150 °C 的本体聚合

在氩气氛下将苯乙烯(15g, 0.144 mol)、过氧化苯甲酰(0.075g 0.00031 mol)和 TEMPO(0.073g, 0.00047 mol)的溶液在保持在 150 °C 的油浴中加热 7 小时。生成的聚苯乙烯聚合物的分子量性质显示于表 VI 中。

实施例 VII

苯乙烯在 150 °C 的 本体聚合

在氩气氛下将苯乙烯(15g, 0.144 mol)、过氧化苯甲酰(0.075g 0.00031 mol)和 TEMPO(0.087g, 0.000056mol)的溶液在保持在 150 °C 的油浴中加热 7 小时。生成的聚苯乙烯聚合物的物理性质显示于表 VI 中。

表 VI

实施例	TEMPO/BPO	Mn(10 ³)	Mw(10 ³)	PD	转变 (%)
V	1.3	26.9	35.4	1.3	86
VI	1.5	16.0	21.1	1.2	92
VII	1.8	13.9	17.1	1.3	86

在实施例 V、VI 和 VII 中，过氧化苯甲酰与苯乙烯的比率保持恒定，而 TEMPO 与过氧化苯甲酰的克分子比是变化的。可以看出当反应在保持于 150 °C 的油浴中进行时，TEMPO/BPO 克分子比对转变率几乎不产生影响。可以相信的是转变率 86% 和 92% 的差异是在用于计算转变百分比的方法实验误差内，测定是由在 Carbowaz 20M 柱上的气相色谱法进行，它可从 Supelco 购得。

还存在 TEMPO/BPO 克分子比对生成物聚合物分子量的明显影响。当 TEMPO/BPO 克分子比增加时，生成物聚合物的分子量下降，这表明存在着更多的 TEMPO，更有效的游离基引发剂，即相同量的游离基引发剂可比在低 TEMPO 与 BPO 克分子比时更快地引发更多的聚合物链。因此，这说明游离基引发剂的效率会受所使用的稳定的游离基试剂的量的影响。

实施例 V III

对于高分子量聚苯乙烯的苯乙烯本体聚合

在氩气氛下在保持在 150 °C 的油浴中将苯乙烯(15g,

0.144mol), 过氧化苯甲酰 (0.025g, 0.00010 mol) 和 TEMPO (0.021g 0.00013 mol) 的溶液加热 2.5 小时。所生成的聚合物的分子量性质见表 VII。该实验表明了通过改变所用的 BPO 量可控制产物聚合物树脂的分子量和在保持窄多分散性的情况下仍可得到高分子量的树脂。

表 VII

实施例	Mn(10 ³)	Mw(10 ³)	PD
VIII	57.7	67.0	1.16

实施例 IX

不使用稳定的游离基试剂的苯乙烯和月桂烯的悬浮液共聚合

将溶解残余悬浮剂磷酸三钙 (3.0g) 于 Alkanol (48mg) 的水 (100ml) 溶液中形成的悬浮液加入到经改进过的 Parr 反应器中, 在 30 分钟内将反应器加热至 95℃, 同时用氮气清除。在每平方英寸 60 磅氮气压力下将过氧化苯甲酰 (5.0g, 0.021 mol) 和 TAEC [0.0-叔-戊基-0-(2-乙苯己基) 单过氧基碳酸酯] (0.2ml) 的苯乙烯 (46.8g, 0.45mol) 和月桂烯 (10.6g, 0.08 mmol) 的溶液加入到反应器中, 并在 95℃ 下将反应器加热 192 分钟, 在 40 分钟内加热至 125℃ 并在 125℃ 维持 1 小时。冷却反应器并从反应器中取出共聚物, 用浓缩的硝酸处理, 用水漂洗以得到一粘稠的油状物, 当从二氯甲烷溶液中沉淀进入甲醇中得到微呈灰白色的固体。苯乙烯-月桂烯共聚物物质的分子量性质显示于表 V III 中。

实施例 X

不使用稳定的游离基试剂 (TEMPO) 的苯乙烯和月桂烯的悬浮液共聚合

将磷酸三钙 (3.0g) 于 Alkanol (48 mg) 的水 (100ml) 溶液中所形成的悬浮液加入到经改进过的 Parr 反应器中, 并在 30 分钟内将反

反应器加热至 95℃，同时用氮气清除。在氮气压力下将过氧化苯甲酰 (0.30g, 0.012 mol) 和 TEMPO (0.20g, 0.0013 mol) 的苯乙烯 (60g, 0.58 mol) 和月桂烯 (10g, 0.07 mol) 的溶液加入到反应器中，并在 15 分钟内将反应器加热至 143℃，然后维持该温度 7.5 小时，冷却反应器并从反应器中取出共聚物，用浓缩的硝酸处理，用水漂洗以得到一粘稠的油状物，并从二氯甲烷溶液中沉淀进入甲醇中得到微呈灰白色的固体。苯乙烯-月桂烯共聚物物质的分子量性质显示于表 V III 中。样品的 ¹H NMR 证实了产物为苯乙烯和月桂烯的共聚物。

表 VIII

实施例	Mn(10 ³)	Mw(10 ³)	PD
IX	8.7	38.9	4.4
X	19.2	31.3	1.6

实施例 IX 和 X 证明了使用本发明的方法可得到共聚物并保持其具有窄多分散性。对照反应实施例 IX 为一典型的游离基悬浮液聚合反应，由它得到的共聚物具有与实施例 X 中在 TEMPO 的存在下制得的共聚物近似相同的 Mw。在 TEMPO 存在下所进行实施例 X 反应得到了一多分散性为 1.6 的共聚物，它通常低于在没有稳定的游离基试剂存在下所得到的多分散性值 4.4。

在实施例 X 中，在 TEMPO 的存在下，单体与 BPO 的克分子比为 1 : 542，而在实施例 IX 的对照反应中该比率为 1 : 25。这表明了 TEMPO 对引发剂的效率有影响并且可显著地改进它。与在没有稳定的游离基试剂存在下的游离基聚合方法相比较，该能提高效率的特性可允许使用更少的引发剂来制备具有给定分子量的共聚物。

实施例 XI

磁性有机调色剂的制备和评价

将在实施例 I 中由稳定的游离基聚合方法制得的聚合物树脂

(全部混合物重量的 74%)与 10%(重量)的 REGAL 330^R 碳黑和 16%(重量)的 MAPICO BLACK^R 磁铁矿于 120 °C 进行熔融挤塑,然后将挤出物在一 Waring 掺混机中制成粉末并被喷射成平均大小为 8 微米的颗粒。通过用 0.12g 重量比为 1:1 的 AEROSIL R972^R (Degussa)和 TP—302 一种萘磺酸盐和季铵盐(Nachem/Hodogaya SI)电荷控制剂对用喷射制成的有机调色剂(2g)进行表面处理可制备带正电性电荷的磁性有机调色剂。

通过混合 3.34 份(重量)上述有机调色剂组合物和 96.66 份(重量)由钢核和表面含有 70%(重量)KYNAR^R(聚亚乙烯氟化物)和 30% 聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物混合物所组成的载体;涂料重量为 0.9%。可以使用多段式显影以使使用“负电性”靶的 Xerox Model D 光接受器显像。可以将轻度曝光设定在 5 和 10 秒之间,使用变黑的负偏压将被正电性调色的图像从光接受器转印到纸上。

利用一在每秒 7.62cm(3 英寸)下操作的 Xerox 5028[®] 软性硅轧辊熔化器进行熔化评价。人们期望通过不含用以提供宽多分散性的稳定的游离基试剂的游离基聚合方法来改进由树脂合成制得的有机调色剂的,具有窄多分散性的稳定的游离基聚合聚合物的最小固定和热胶印温度。实际上的熔化轧辊温度可用-Omega 高温计测定并用一蜡纸显示剂检测。用 Scotch[®] 胶带纸试验来评价在熔化后粘附于纸上的显色的有机调色剂图像的程度。预期该固定水平会是卓越的并且与那些用其它方法制备的具有高分子量和窄多分散性树脂的有机调色剂而制得的有机调色剂组合物所得到的固定值相比也会是优良的。典型地用一光密度计测定,在除去胶带纸之后,有大于 95% 的有机调色剂图像仍被固定于复印纸上。

在一静电干印复制成像试验装置中用一由铝支撑衬底、三角形硒的光致层和芳胺 N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)1,1'-二苯基-4,4'-二胺的电荷转移层(其 45%(重量)分散于 55%(重量)聚碳

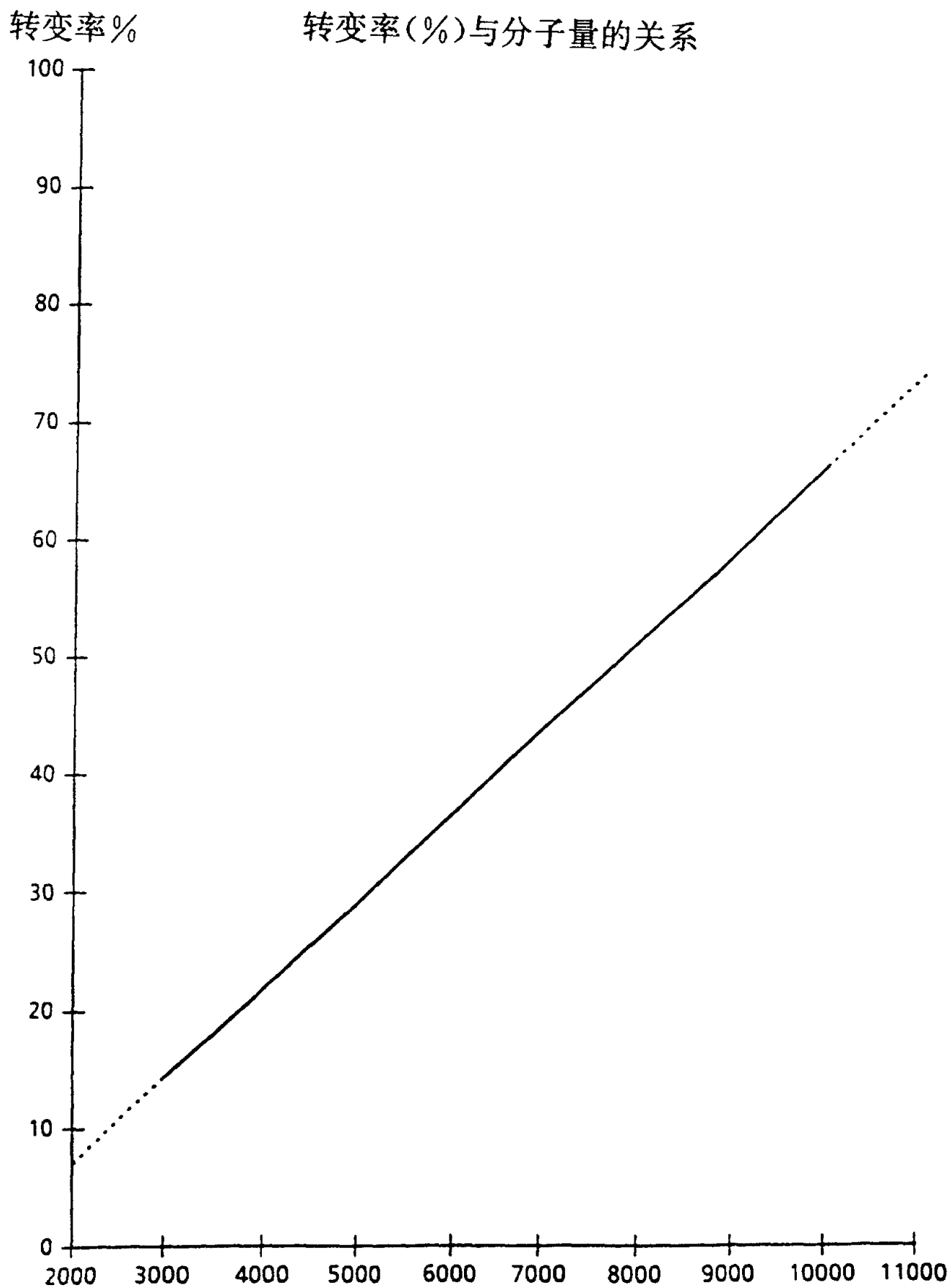
酸酯 MAKROLON[®]中)组成的负电性电荷分层的成像膜使图像显色,参见 U.S. Patent 4,265,990,其公开的内容此处全部编入用作参考;对于由例如实施例 XI 衍生的共聚物制得的有机调色剂组合物的图像预期会是具有极好质量的,设有背景沉淀并且在成像循环的扩大的数目范围内都具有高解像度,相信约为 75,000 成像循环。

通过传统的方法或从本发明的聚合物和共聚物树脂制得其它的有机调色剂组合物,包括着色的有机调色剂、单组份的有机调色剂、多组份的有机调色剂、含有特殊添加剂的有机调色剂等。

上述稳定的游离基试剂调节的聚合方法可被用于大范围的有机单体以提供具有能需光电性质的新型有机调色剂树脂材料。例如,嵌段共聚物作为分散剂而应用于光受器颜料。多模态树脂用于低熔融的树脂和某些单模态树脂也可用于改善碳黑和颜料颗粒的表面以使颜料颗粒更易于与主体聚合物或分散介质混溶。窄分子量树脂如聚(苯乙烯丁二烯)可用来作为一般应用的有机调色剂树脂的改进剂。

对于本发明技术领域内的普通人员可根据本发明应用的回顾进行本发明的其它改进,这些改进包括其等同物都应包括在本发明的范围内。

说明书附图



M_n 图 1