

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1934137 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

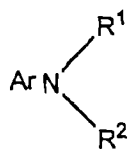
(21) 申请号 200580006987. 7 *C08F 265/04* (2006. 01)
(22) 申请日 2005. 01. 27 *C08F 283/01* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C09D 5/28* (2006. 01)
2004900446 2004. 01. 30 AU *C09D 5/29* (2006. 01)
C09D 167/00 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2006. 09. 04 US 6533967 B1, 2003. 03. 18, 实施例 3.
(86) PCT申请的申请数据 US 5056996 A, 1991. 10. 15, 全文.
PCT/AU2005/000095 2005. 01. 27 审查员 迟韶华
(87) PCT申请的公布数据
W02005/073257 EN 2005. 08. 11
(73) 专利权人 多乐士集团(澳大利亚)有限公司
地址 澳大利亚维多利亚
(72) 发明人 C·H·苏克 B·A·洽普斯基
K·L·-O·塞利格曼 D·阿吉卡
A·K·塞埃斯
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 陈哲锋
(51) Int. Cl.
C08F 2/22 (2006. 01)
C08F 4/38 (2006. 01)
C08F 4/40 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 23 页

(54) 发明名称
用于制备固体聚酯颗粒的引发体系

(57) 摘要
本发明一般涉及用作涂料中消光剂类型的固体聚酯颗粒。具体地, 本发明涉及一种用于制备固体聚酯颗粒的悬浮聚合方法所用的新型氧化还原引发体系, 涉及制备固体聚酯颗粒的方法, 以及包含固体聚酯颗粒的涂料组合物。

1. 二酰基过氧化物的组合与下式 (I) 的芳胺在通过悬浮聚合制备固体聚酯颗粒的方法中用作氧化还原引发体系的用途,



(I)

式中, R^1 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, 或者 $-(\text{CHR}'-\text{CHR}'-\text{O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;

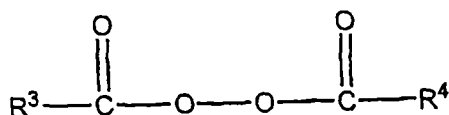
R^2 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, 或者 $-(\text{CHR}'-\text{CHR}'-\text{O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基; 和

Ar 是任选取代的芳基,

所述二酰基过氧化物的组合包含二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物, 二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物摩尔比大于或等于 1 : 1。

2. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, R^1 和 R^2 中一个或两个是羟乙基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的用途, 其特征在于, 所述二芳酰基过氧化物选自下式 (II) 表示的化合物:

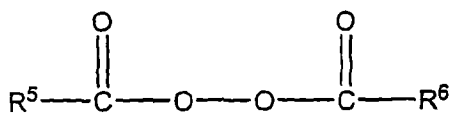


式中, R^3 和 R^4 独立地选自任选取代的芳基。

4. 如权利要求 3 所述的用途, 其特征在于, R^3 和 R^4 独立地选自任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的用途, 其特征在于, 所述二芳酰基过氧化物选自过氧化二苯甲酰和过氧化 2,4-二氯苯甲酰。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的用途, 其特征在于, 所述二烷酰基过氧化物选自下式 (III) 表示的化合物:



(III)

式中, R^5 和 R^6 独立地选自任选取代的烷基。

7. 如权利要求 6 所述的用途, 其特征在于, R^5 和 R^6 独立地选自任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的用途, 其特征在于, 所述二烷酰基过氧化物选自过氧化二月桂酰、过氧化二乙酰、过氧化二琥珀酰、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)和过氧化二癸酰。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的用途, 其特征在于, 所述二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 10 : 1 范围。

10. 如权利要求 9 所述的用途, 其特征在于, 所述二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 5 : 1 范围。

11. 如权利要求 10 所述的用途,其特征在于,所述二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 3 : 1 范围。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 8 范围。

13. 如权利要求 12 所述的用途,其特征在于,所述芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 6 范围。

14. 如权利要求 13 所述的用途,其特征在于,所述芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 4 范围。

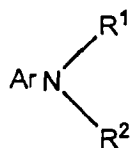
15. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述芳胺选自 N- 乙基 -N- 羟乙基苯胺、N,N- 二羟乙基苯胺、N- 乙基 -N- 羟乙基 - 对甲苯胺和 N,N- 二 (2- 羟乙基) - 对甲苯胺。

16. 一种制备固体聚酯颗粒的方法,该方法包括下面步骤:

(i) 制备不饱和聚酯和二酰基过氧化物的组合在苯乙烯中的溶液,其中,二酰基过氧化物的组合包含二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物,二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比大于或等于 1 : 1,

(ii) 将所述溶液在水中乳化,形成稳定的水包油的乳液,

(iii) 在所述乳液中加入式 (I) 的芳胺:



(I)

式中, R^1 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或 $-(\text{CH R}' \text{ CHR}' -\text{O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 且各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;

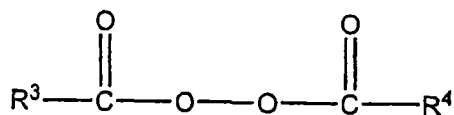
R^2 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或 $-(\text{CHR}' \text{ CHR}' -\text{O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 且各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;和

Ar 是任选取代的芳基,

使所述式 (I) 的芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物中每一种反应,产生能引发不饱和聚酯和苯乙烯的聚合反应的自由基通量。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于, R^1 和 R^2 中一个或两个是羟乙基。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述二芳酰基过氧化物选自下式 (II) 表示的化合物:



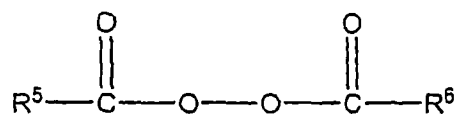
(II)

式中, R^3 和 R^4 独立地选自任选取代的芳基。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其特征在于, R^3 和 R^4 独立地选自任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基。

20. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述二芳酰基过氧化物选自过氧化二苯甲酰和过氧化 2,4-二氯苯甲酰。

21. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述二烷酰基过氧化物选自下式 (III) 表示的化合物:



(III)

式中, R^5 和 R^6 独立地选自任选取代的烷基。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其特征在于, R^5 和 R^6 独立地选自任选取代的 C_1 - C_{20} 烷基。

23. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述二烷酰基过氧化物选自过氧化二月桂酰、过氧化二乙酰、过氧化二琥珀酰、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)和过氧化二癸酰。

24. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 10 : 1 范围。

25. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 5 : 1 范围。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 3 : 1 范围。

27. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 8 范围。

28. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 6 范围。

29. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 4 范围。

30. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述芳胺选自 N-乙基-N-羟乙基苯胺、N,N-二羟乙基苯胺、N-乙基-N-羟乙基-对甲苯胺和 N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺。

31. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,采用所述方法制成的聚酯颗粒的浆液的残余游离苯乙烯含量小于 1000ppm。

32. 如权利要求 31 所述的方法,其特征在于,采用所述方法制成的聚酯颗粒的浆液的残余游离苯乙烯含量小于 600ppm。

33. 如权利要求 32 所述的方法,其特征在于,采用所述方法制成的聚酯颗粒的浆液的残余游离苯乙烯含量小于 250ppm。

34. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述不饱和聚酯是马来酸酐、邻苯二甲酸酐和丙二醇的三元共聚物。

35. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述固体聚酯颗粒的平均直径最大

为 500 微米。

36. 如权利要求 16 或 17 所述的方法,其特征在于,所述芳胺以喷雾状或一连串细液流加入到乳液中。

37. 一种装饰性水基涂料组合物,该组合物包含粘合剂以及按照权利要求 16-36 中任一项所述方法制备的聚酯颗粒,其中配制涂料,以使所述颗粒从施涂的涂膜表面突出。

38. 如权利要求 37 所述的装饰性水基涂料组合物,其特征在于,所述聚酯颗粒包含两种或更多种不同颜色的着色聚酯颗粒。

39. 如权利要求 38 所述的水基装饰性涂料,其特征在于,两种或更多种不同颜色的着色聚酯颗粒通过加入不同的颜料而达到其不同的颜色。

40. 一种装饰性水基涂膜,该涂膜包含按照权利要求 16-36 中任一项所述方法制备的着色的聚酯颗粒,所述颗粒从涂膜表面突出。

用于制备固体聚酯颗粒的引发体系

发明领域

[0001] 本发明一般涉及用作涂料中消光剂类型的固体聚酯颗粒。具体地,本发明涉及一种用于制备这种固体聚酯颗粒的悬浮聚合方法所用的新型氧化还原引发体系,涉及制备固体聚酯颗粒的方法,以及包含固体聚酯颗粒的涂料组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 固体聚酯颗粒或珠粒可用作涂料,特别是无光涂料中的消光剂,提供提高了的耐磨性和抗划伤性。无光涂料包含所述固体聚酯颗粒时,这些颗粒提供显著的耐湿磨或耐干磨性。颗粒通常以连续水相中的分散体形式加入涂料配方中。某些情况中,聚合物颗粒含有如二氧化钛的颜料,而其它情况中,聚合物颗粒并未着色。

[0004] 在常规的装饰性无光涂料的配方中,最大的颗粒的直径约等于涂膜的厚度。这些颗粒从膜的表面突出,并作为固定球轴承。通常会划伤涂膜的衣服、清洁用布和其它物体只与这些颗粒接触,因此涂膜具有很高的抗划伤性。这明显不同于常规的无光涂膜,后者摩擦时产生大的和不悦目的局部光泽增加。

[0005] 固体聚酯颗粒通常采用悬浮聚合方法通过不饱和聚酯和苯乙烯的共聚来制备。例如,固体聚酯颗粒一般通过首先在水中乳化不饱和聚酯在苯乙烯中的溶液来制备,该溶液包含少量过氧化苯甲酰和偶氮二(异丁腈)。通过使用胶体稳定剂并剪切搅拌该溶液直到达到所需液滴大小,可实现乳化。实现乳化后,通常在反应溶液中加入少量 N,N-二乙基苯胺,完成(与过氧化苯甲酰)氧化还原对,并引发聚合反应。在该放热反应后期偶氮二(异丁腈)热引发剂有助于提高转化率,但已发现在这方面并不是特别有效。在此阶段反应可以进行搅拌或不搅拌,但通常保持搅拌,防止任何新形成的微粒沉降。

[0006] 虽然多年来采用这种方法制备固体聚酯颗粒,但近来,关于这些制造方法的重要职业健康和安全问题变得明显起来。具体如下:

[0007] (a) N,N-二乙基苯胺有毒性和气味。N,N-二乙基苯胺(DEA, CAS no. 91-66-7)是能通过皮肤吸收的液体,能产生表面刺激以及引起 methaemoglobinaemia,产生缺氧症和中枢神经系统抑郁症。如果吸入明显量(LC₅₀大鼠=1920mg/m³/4h)的蒸气,出现的后面这些作用更明显。对 DEA 为液态时的情况这些危险更明显。按照澳大利亚对通过公路和铁路的危险品运输规范(Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road and Rail), DEA 被分类为有害/危险物质(6.1类)。

[0008] (b) 法律规定,偶氮二(异丁腈)(AIBN)不能在高于 25°C 时运输,偶氮二(异丁腈)储存时结块,并产生有毒的副产物(四甲基琥珀腈 CAS No. 3333-52-6),该副产物保留在颗粒内。

[0009] (c) 由于单体转化为聚合物的转化率低,游离苯乙烯含量高于目前标准允许的量(对透明固体颗粒为 1500ppm 或 0.15 重量%,对着色的固体颗粒为 3000ppm 或 0.30 重量%)。

[0010] 当聚酯颗粒的粒度增大时,上述问题,特别是残余单体含量一般会更重要。

[0011] 近来,WO 00/43425 公开一种用于制备固体聚酯颗粒的低气味/毒性的引发体系。

公开的这种引发体系包括含羟基芳胺和二酰基过氧化物的组合。据报道,通过使用这种引发体系,可以避免或至少将对相对毒性的引发物质的处理减至最少,可以减少未反应单体的气味以及产生的颗粒浆液的毒性。

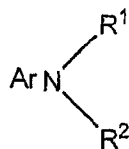
[0012] 虽然 WO 00/43425 公开的引发体系具有一些优点,但是采用这种引发体系制备的颗粒浆液中残余未反应单体的含量达不到在制备其它聚合物涂料组分如胶乳聚合物粘合剂中通常达到的残余单体含量。例如,按照 WO 00/43425 制备的颗粒浆液中的最低游离残余苯乙烯含量约为 1400ppm,而在聚合可比量的苯乙烯制备乳胶时达到的游离残余苯乙烯含量可低于 50ppm。

[0013] 因此,仍需要研制一种能在制备大颗粒和小颗粒的固体聚酯颗粒的方法中使用的引发体系,使产生的颗粒中未反应单体含量较小。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明提供了二酰基过氧化物的组合与式 (I) 的芳胺在通过悬浮聚合来制备固体聚酯颗粒的方法中用作氧化还原引发体系的用途:

[0016]



(I)

[0017] 式中, R^1 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或 $-(\text{CHR}'\text{-CHR}'\text{-O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;

[0018] R^2 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或 $-(\text{CHR}'\text{-CHR}'\text{-O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 且各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;

[0019] Ar 是任选取代的芳基,

[0020] 其中二酰基过氧化物的组合包含二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的组合,二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比大于或等于 1 : 1。

[0021] 较好地, R^1 和 R^2 中一个或两个是被一个或多个羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基。

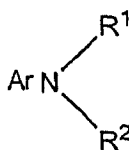
[0022] 本发明还提供了一种制备固体聚酯颗粒的方法,该方法包括下面步骤:

[0023] (i) 制备不饱和聚酯和二酰基过氧化物的组合在苯乙烯中的溶液,其中,二酰基过氧化物的组合包含二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物,二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比大于或等于 1 : 1,

[0024] (ii) 将所述溶液在水中乳化,形成稳定的水包油的乳液,

[0025] (iii) 在所述乳液中加入式 (I) 的芳胺:

[0026]



(I)

[0027] 式中, R^1 是任选取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或 $-(CHR' CHR' -O)_nH$, 其中 n 是 1-10, 且各 R' 独立地选自 H 和 C_1-C_3 烷基;

[0028] R^2 是任选取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或 $-(CHR' CHR' -O)_nH$, 其中 n 是 1-10, 且各 R' 独立地选自 H 和 C_1-C_3 烷基; 和

[0029] Ar 是任选取代的芳基,

[0030] 使所述式 (I) 的芳胺与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物中每一种反应, 产生能引发不饱和聚酯和苯乙烯的聚合反应的自由基通量 (flux)。

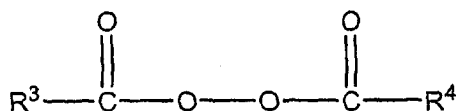
[0031] 较好的是, R^1 和 R^2 中的一个或两个是被一个或多个羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基。

[0032] 惊奇的是, 目前已经发现, 用于制备固体聚酯颗粒的高效氧化还原引发体系可通过提供以特定摩尔比的二酰基过氧化物的组合与式 (I) 的胺来形成。特别是, 通过使用本发明的引发体系, 可以通过悬浮聚合反应制备聚酯颗粒, 使产生的颗粒浆液中残余游离苯乙烯含量小于 1000ppm, 并可能小于 100ppm。

[0033] 发明详述

[0034] 根据本发明, 二酰基过氧化物的组合包括二芳酰基过氧化物。合适的二芳酰基过氧化物例子包括选自式 (II) 表示的化合物:

[0035]

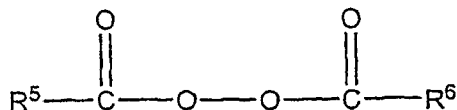


(II)

[0036] 式中, R^3 和 R^4 独立地选自任选取代的芳基。优选 R^3 和 R^4 独立地选自任选取代的 C_6-C_{12} 芳基。

[0037] 根据本发明, 二酰基过氧化物的组合包括二烷酰基过氧化物。二烷酰基过氧化物的合适例子包括选自式 (III) 表示的化合物:

[0038]



(III)

[0039] 式中, R^5 和 R^6 独立地选自任选取代的烷基。优选 R^5 和 R^6 独立地选自任选取代的 C_1-C_{20} 烷基。

[0040] 应理解, 已知有许多二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物。如预期的, 按照本发明使用特定二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的某些组合时的性能优于其它组合。本领域的技术人员应能方便地进行经验型试验, 以评价特定二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物组合的适用性。

[0041] 市售的式 (II) 表示的过氧化物的合适例子包括但不限于: 过氧化二苯甲酰和过

氧化 2,4-二氯苯甲酰。

[0042] 市售的式 (III) 表示的过氧化物的合适例子包括但不限于：过氧化二月桂酰、过氧化二乙酰、过氧化二琥珀酰、过氧化二(3,5,5-三甲基己酰)和过氧化二癸酰。

[0043] 本发明的一个重要特征是使用特定摩尔比的二酰基过氧化物的组合。通过确保二芳酰基过氧化物的摩尔数大于或等于二烷酰基过氧化物的摩尔数,所述引发体系可成为高效的。特别是,该引发体系能提供单体转化为聚合物的高转化率,使产生的颗粒浆液中残余游离苯乙烯含量格外地低。

[0044] 较好地,对二酰基过氧化物的组合进行选择,并以一定的摩尔比提供,以形成残余游离苯乙烯含量小于 1000ppm,更好小于 600ppm,最好小于 250ppm 的颗粒浆液。在本发明一个特别优选的实施方式中,提供一定摩尔比的过氧化物的组合,以形成残余游离苯乙烯含量小于 100ppm 的颗粒浆液。

[0045] 较好地,二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比在 1 : 1 至 10 : 1 范围,更好为 1 : 1 至 5 : 1,最好为 1 : 1 至 3 : 1。

[0046] 本领域的技术人员会理解,式 (I) 的芳胺化合物与二酰基过氧化物反应,提供能引发聚合反应的自由基通量作为氧化还原引发体系。虽然用任意适量的芳胺化合物都能获得使用上述摩尔比范围内的过氧化物组合的优点,但优选芳胺化合物与二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的总摩尔数的摩尔比在 1 : 2 至 1 : 8 范围,更好为 1 : 2 至 1 : 6,最好为 1 : 2 至 1 : 4。

[0047] 在式 (I) 表示的芳胺化合物中,优选 R^1 和 R^2 中一个或两个,更优选两个是有端羟基取代基的直链 C_1-C_6 烷基。更优选 R^1 和 R^2 中一个或两个,最好优选两个是羟乙基。当 R^1 或 R^2 是 $-(CHR' CHR' O)_nH$ 时,优选在各 $-(CHR' CHR' O)-$ 单元中至少一个 R' 是氢。更优选各单元中两个 R' 都是氢。

[0048] 较好地,式 (I) 中的芳基 (Ar) 是任选取代的苯基。

[0049] 任选的取代基优选自给电子基团。合适的给电子基团的例子包括苯基、 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基。

[0050] 较好地,苯基在间位或对位被取代。存在吸电子基团被认为会影响胺的反应性,因此不被优选。

[0051] 根据本发明,可以采用式 (I) 表示的芳胺化合物的组合。

[0052] 式 (I) 表示的合适芳胺包括但不限于:(N-乙基-N-羟乙基)苯胺、N,N-二羟乙基苯胺、N-乙基-N-羟乙基-对甲苯胺和 N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N-甲基-N-乙基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二甲基-间甲苯胺、N,N-二甲基-间氯苯胺、N,N-二甲基-对氯苯胺、N,N-二甲基-间甲氧基苯胺和 N,N-二甲基-对甲氧基苯胺。

[0053] 本文中,术语“烷基”表示直链、支链或环状烷基,较好是 C_{1-20} 烷基或环烷基。直链和支链烷基的例子包括:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、仲戊基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、己基、4-甲基戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,2,2-三甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、庚基、5-甲基己基、1-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊

基、1,4-二甲基-戊基、1,2,3-三甲基丁基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、辛基、6-甲基庚基、1-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或7-甲基-辛基、1-、2-、3-、4-或5-乙基庚基、1-、2-或3-丙基己基、癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-和8-甲基壬基、1-、2-、3-、4-、5-或6-乙基辛基、1-、2-、3-或4-丙基庚基、十一烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-甲基癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或7-乙基壬基、1-、2-、3-、4-或5-丙基辛基、1-、2-或3-丁基庚基、1-戊基己基、十二烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或10-甲基十一烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-乙基癸基、1-、2-、3-、4-、5-或6-丙基壬基、1-、2-、3-或4-丁基辛基、1-2-戊基庚基等。环烷基的例子包括单环或多环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等。

[0054] 术语“烷氧基”表示直链或支链的烷氧基，优选 C_{1-6} 烷氧基。

[0055] 烷氧基的例子包括：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基以及不同的丁氧基异构体。

[0056] 本文中，术语“芳基”表示包含一个或多个芳族或假芳族环的任意部分。所述环可以是碳环或杂环，可以是单环或多环体系。合适的环的例子包括但不限于苯、联苯、三联苯、四联苯、萘、蒽、苯并蒽、二苯并蒽、菲、花、吡啶、4-苯基吡啶、3-苯基吡啶、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、噻蒽、呋喃、茈、异苯并呋喃、色烯、吩噻、吡咯、咪唑、吡唑、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吡啶、中氮茛、异吡啶、嘌呤、喹啉、异喹啉、酞嗪、喹啉、蝶啶、咪唑、咪唑、菲啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、异噻唑、异噻唑、吩嗪等，这些环各自可以被任选取代。术语“芳族”和“芳族化合物”包括包含一个或多个芳族或假芳族环的分子和大分子，如聚合物、共聚物和树枝状聚合物 (dendrimer)。

[0057] 术语“假芳族”表示一种不是严格的芳族，但能通过 π 电子的非离域稳定并且性质类似于芳环的环体系。假芳环的例子包括但不限于呋喃、噻吩、吡咯等。

[0058] 本说明书中，“任选取代的”表示一个基团可以进一步被一个或多个选自以下的基团取代或不被取代：烷基、烯基、炔基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、羟基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、苄氧基、卤代烷氧基、卤代烯氧基、卤代芳氧基、异氰基、氰基、甲酰基、羧基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、烯基氨基、炔基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、苄基氨基、亚氨基、烷基亚胺、烯基亚胺、炔基亚氨基、芳基亚氨基、苄基亚氨基、二苄基氨基、酰基、烯酰基、炔酰基、芳酰基、酰氨基、二酰氨基、酰氧基、烷基磺酰氧基、芳基亚磺酰氧基、杂环基、杂环氧基、杂环氨基、卤代杂环基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷硫基、苄硫基、酰基硫代 (acylthio)、亚磺酰氨基、硫烷基、含硫和含磷基团、烷氧基甲硅烷基、甲硅烷基、烷基甲硅烷基、烷基烷氧基甲硅烷基、苯氧基甲硅烷基、烷基苯氧基甲硅烷基、烷氧基苯氧基甲硅烷基和芳基苯氧基甲硅烷基。任选的取代基应不会产生影响乳液聚合反应过程的不利作用。

[0059] 一些可按照本发明使用的芳胺可从商业来源获得。例如，N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺 (HET) 可从 Morin Chemicals (Japan) 购得。二羟胺、间氯苯基二乙醇胺 (Cas no. 92-00-2) 是低熔点固体 ($mp = 84^{\circ}C$)，因此与使用 DEA 相比是更安全的。这种化合物还可从 Morin Chemicals (Japan) 购得。

[0060] 适用于本发明的不能从商业来源获得的芳胺，可以采用与制备商业可获得的产品文献中所述的类似方法来制备。本领域技术人员应能够方便地采用文献中的合成方法。

氮上具有聚氧化烯取代基的胺可通过用合适的烯化氧使相应的羟烷基化合物烷氧基化来制备。

[0061] 本发明方法的第一步涉及制备不饱和聚酯和二酰基过氧化物的组合在苯乙烯中的溶液。不饱和聚酯可以是任何合适的市售的不饱和聚酯,如 Polylyte31-001 (Reichnold Chemicals, USA), 或不饱和聚酯可以采用常规方法制备。不饱和聚酯概括描述为双官能羧酸与醇的反应产物,其聚合物主链中包含双键。该双键可源自醇组分或者源自羧酸组分。可用于本发明的不饱和聚酯通常是下面三种组分的三元共聚物:

[0062] (i) 不饱和脂族多元羧酸 / 酐,如富马酸、马来酸酐等,

[0063] (ii) 芳族多元羧酸,如邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸等,和

[0064] (iii) 多元醇,如丙二醇、新戊二醇等。

[0065] 通过缩聚方法,这些组分反应形成基本为线型的不饱和聚酯链。因为在使用聚酯的许多应用中的最后步骤(通常是固化步骤)涉及与苯乙烯的加聚或链聚合反应,许多不饱和聚酯的供应商以苯乙烯中溶液的形式提供不饱和聚酯。较好地,不饱和聚酯是马来酸酐、邻苯二甲酸酐和丙二醇的三元共聚物。

[0066] 不饱和聚酯和二酰基过氧化物的组合在苯乙烯中的溶液可以按照很多种方式进行制备。可以将二酰基过氧化物的组合直接加入已制备的不饱和聚酯的苯乙烯溶液,或者可以将二酰基过氧化物的组合预先溶解在苯乙烯中,在加入不饱和聚酯溶液之前如果需要可以进行加热和 / 或混合。进一步加入苯乙烯,得到所需的浓度。

[0067] 聚酯颗粒可以进行着色,例如,通过加入颜料进行着色。对使用的颜料类型没有特别的限制,只要颜料能分散在进行聚合形成颗粒的溶液中。例如,通过高速搅拌,可以将如 TiO_2 的颜料分散在苯乙烯或苯乙烯 / 聚酯的混合物中。然后,这种分散体可以再用苯乙烯或苯乙烯 / 聚酯混合物进行稀释。二酰基过氧化物的组合在与聚酯、苯乙烯和颜料的混合物进行混合之前,可以如上所述分开溶解在苯乙烯中。

[0068] 该有机溶液中还可以加入本领域常用的其它添加剂。例如,还可以加入 AIBN。在 AIBN 情况,AIBN 可以方便地与二酰基过氧化物的组合一起加入苯乙烯或苯乙烯 / 聚酯混合物,搅拌形成溶液。

[0069] 其它添加剂可包括表面活性剂,如二己基磺基琥珀酸钠。如果要制备粒度大于 100 微米的颗粒,需经过仔细试验,调整表面活性剂用量或使表面活性剂用量最小。如果使用过量的表面活性剂,一些表面活性剂分布在水相,并会影响颗粒的形成,很难保持大的聚酯 / 苯乙烯液滴。特别是,与通常在聚合反应期间用来稳定乳液的大的聚合胶体表面活性剂相比,通常用来分散颜料的高迁移性的小的表面活性剂会有更多问题。这些情况下,聚酯 / 苯乙烯液滴会破裂形成更小的液滴,并形成比要求的粒度小得多的颗粒。因此,制备大的着色颗粒通常要求仔细控制表面活性剂与聚酯 / 苯乙烯的比例。

[0070] 不饱和聚酯和二酰基过氧化物的组合在苯乙烯中的溶液通常具有下面组成:

[0071]

组分	重量%
苯乙烯	5-40

不饱和聚酯*	40-95
二酰基过氧化物组合	**
TiO ₂	0-45
其它添加剂	0-2

[0072] *65%在苯乙烯中非挥发物 (NV)

[0073] ** 组合物的其余的重量% (即加到最多至 100 重量%) 可由二芳酰基过氧化物和二烷酰基过氧化物的组合构成, 二芳酰基过氧化物与二烷酰基过氧化物的摩尔比大于或等于 1 : 1。

[0074] 该方法的下一步是制备水包油的乳液。该乳液的制备方法是, 将上述有机溶液加入含合适稳定剂和 / 或表面活性剂的水溶液。而且, 如果需要大的颗粒, 则选择表面活性剂很重要。已发现, 为本领域熟知的常用胶体稳定剂如纤维素或聚乙烯醇 (PVA) 能很好地起作用。

[0075] 较好地, 在隔热容器中形成乳液, 使得在绝热条件下进行聚合反应或固化。水相的作用是作为散热器, 防止反应期间温度升得过高。在工业规模, 可方便地将聚酯 / 苯乙烯 / 二酰基过氧化物溶液泵入含胶体稳定剂的水溶液的隔热容器中。在水中产生油相的液滴。

[0076] 液滴最初较大, 但经过搅拌, 可将液滴尺寸减小到要求的尺寸。很短的搅拌时间以及低的表面活性剂含量能够形成然后能迅速引发的大的液滴。可获得平均粒径 (即最大直径) 最大为 600 微米, 通常为小于或等于 300 微米的颗粒。例如, 能容易地达到 10-300 微米范围的平均粒径。

[0077] 由于单体转化率的效率, 本发明的引发体系特别适用于制备大颗粒 (即大于约 200 微米)。

[0078] 达到所需液滴尺寸后, 需要加快聚合反应。通常在反应器中加入芳胺可达到加快聚合反应。能用于本发明的大多数芳胺是固体。这与为液体的 DEA 不同。因此, 在将芳胺加入水包油的乳液之前, 能很方便地将其溶解在涂料的相容溶剂中。较好地, 涂料的相容溶剂是一种能水混溶的溶剂如醇类, 例如乙醇、乙二醇或丙二醇。最好溶剂是丙二醇, 虽然使用的具体溶剂将取决于芳胺的溶解特性以及随后其中将加入所述颗粒的特定涂料产品。

[0079] 已发现, 按照本发明可以使用的某些芳胺可作为颗粒聚结剂。因此, 要求按这种方式加入胺, 即避免在水包油的乳液形成小块 (pocket) 的胺。这可以通过将胺以其在选择溶剂中的较稀的溶液加入来得到。较好地, 胺在溶剂中的浓度小于 15 重量%, 更好为小于 10 重量%, 最好为 5-10 重量%。

[0080] 还优选将胺溶液以喷雾状或一连串的细液流加入水包油的乳液, 例如通过一个喷嘴喷入高湍流或高运动的区域。还优选, 在加入胺期间提高搅拌水包油的乳液的速率。由于搅拌减小了液滴的尺寸, 因此很重要是找到使液滴尺寸减小最少和使胺的分布最大之间的正确平衡。

[0081] 为能在聚合反应放热期间保持乳液的稳定性, 优选在乳液中分散胺后停止搅拌。在放热峰值后, 即温度不再升高时, 可以再启动搅拌。这对防止颗粒的沉降很重要。

[0082] 颗粒沉降是聚合反应过程中一个主要处理事项。在聚合反应阶段,采用本发明方法制备的颗粒可以搅拌或不搅拌,但通常保持一定程度的搅拌,以防止出现新形成的颗粒沉降的任何危险。但是,最好在聚合反应几乎完成并且颗粒达到一定硬度时搅拌反应混合物,否则搅拌会改变产生的颗粒的尺寸和形状。聚合反应后提高颗粒浆液的粘度可以防止长期储存期间的颗粒发生沉降。

[0083] 当目标是大粒度颗粒,例如大于约 200 微米,并且对颗粒进行着色时,则可出现明显的颗粒沉降。这种情况下,颗粒在充分硬化到重新启动搅拌之前就开始明显沉降。这种状况下,引发体系的效率显得很重要。有利的是,本发明的引发体系在形成颗粒的温度下具有足够的反应性,使立刻开始聚合反应并迅速完成。因此,这种引发体系特别适用于制备大的着色的聚酯颗粒。

[0084] 需要时,可以在引发聚合反应之后的所选时间加入氧化还原“掺料 (spike)”。这种掺料的一个例子是硫酸亚铁溶液和异抗坏血酸钠溶液。

[0085] 本发明的氧化还原引发体系与使用 DEA 相比,可以提供短的固化时间,诱导 (induction) 时间更短,放热峰更陡。

[0086] 不饱和聚酯和苯乙烯通常在聚合反应过程中进行共聚。

[0087] 基本上完成聚合反应后,将颗粒浆液转移到固化罐中进行搅拌,直到反应完全。例如,在工业方法中可以搅拌过夜。

[0088] 然后,将该浆液通过适当的过滤器,例如振动过滤器对颗粒进行分级,需要时可以加入增稠剂。

[0089] 按照本发明方法制备的聚酯颗粒与常规方法制备的聚酯颗粒相比,降低了气味和毒性。

[0090] 类似地,使用本发明的聚酯颗粒制备的涂料也降低了气味和毒性。气味和毒性的下降部分是因为提高了苯乙烯的转化率,还有一部分是因为产生的引发剂残余物为低挥发性和低毒性。这种方法避免使用为毒性和挥发性的 DEA,并且可以在没有 AIBN 下进行。较低的气味和毒性使得本发明的颗粒、由这些颗粒制备的涂料能够被喜欢使用,并且通过避免使用 DEA,改善了生产厂的职业健康和安全性。

[0091] 不希望受到理论的限制,相信本发明的引发体系能产生引发聚合反应过程的自由基通量。特别是,仅通过使用过氧化(二)苯甲酰作为说明性的例子,相信自由基形成和随后的引发机理涉及以下步骤:

[0092] (i) 最初由胺的 S_N2 的化学反应,使过氧化物键断裂并放出苯甲酸根阴离子 (2) (参见下面的过程),形成苯甲酰氧铵阳离子 (1) (Pryor, 1993), 然后

[0093] (ii) 上述苯甲酰氧铵阳离子均裂为铵自由基阳离子 (3) 和苯甲酰氧基自由基 (4) (Walling, 1957)。苯甲酰氧基自由基然后引发聚合反应。

[0094] (iii) 铵自由基阳离子 (3) 可以失去一个质子,很可能是通过被苯甲酸根阴离子 (2) 夺取,产生氨烷基自由基 (5),该自由基也能引发聚合反应 (Sato, 1969, 1971 & 1975)。

[0095] 另一些途径可用于苯甲酰氧铵阳离子 (1)、铵自由基阳离子 (3)、苯甲酰氧基自由基 (4) 和氨烷基自由基 (5) 的分解或进一步反应,并且存在这些竞争途径,它们是造成由胺/过氧化物对引发的聚合反应中固有的低引发效率的原因 (Walling, 1957)。

[0096] 具体地,当三个 R 基团是烷基时,苯甲酰氧铵阳离子 (1) 只是通过非自由基途径分

解,并且不发生聚合反应(Bartlett,1947)。对此的原因是至少一个R基团必须是芳基,以使苯甲酰氧铵阳离子(1)中的N-O键充分活化,以能和竞争的非自由基反应速率相类似的速率进行均裂。此外,芳基取代基必须是能够达到提供这种活化所需的定向的取代基(Huisgen,1965)。

[0097] 根据二烷基芳胺的芳环上的取代基的位置以及电子特性,所述取代基以通常与在 α -芳基中心的离子反应相关的方式影响步骤(i)和(ii)的速率。例如,给电子的甲基如果在对位,速率可提高10倍,在间位速率提高了近6倍。而间位的吸电子的氯取代基使速率下降3倍。预期其它取代基也能按照以下这种分类预言的方式起作用:给电子的取代基会加速反应(相对于氢),而吸电子的取代基会延缓反应,而与取代基在环中的位置(邻位、间位或对位)无关(Walling,1957)。

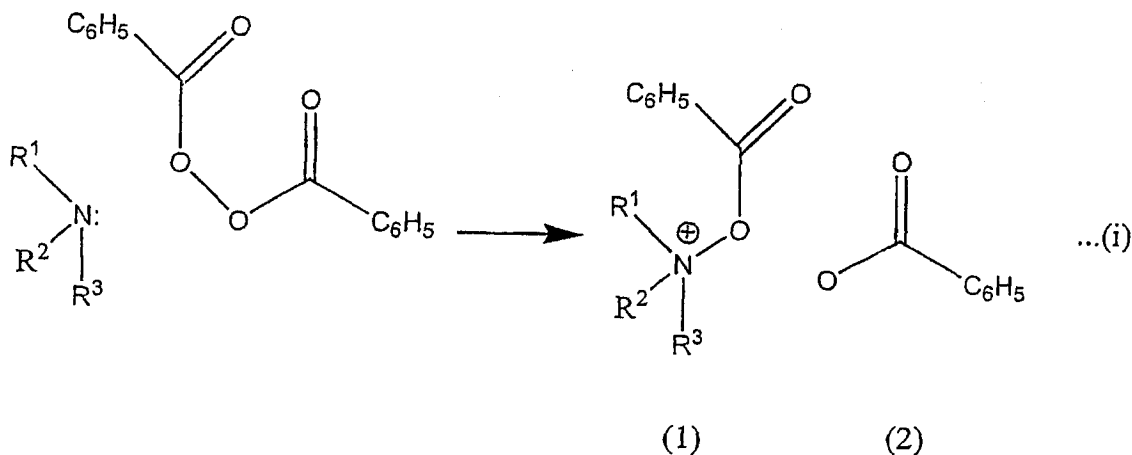
[0098] 该速率的影响最明显表现为改变诱导时间,还改变达到放热峰值所需的时间。因此,在纯粹实践的基础上,优选给电子的取代基,因为这种取代基导致缩短固化时间,而吸电子的取代基引起更长的固化时间。

[0099] 虽然预期提高的引发速率和因此较高的自由基通量能提高转化率,但两者之间并没有表现出明确的相关性。这很可能是因为芳环上的取代基还可能促进或阻碍了胺或铵自由基阳离子(3)与引发自由基和聚合自由基间的各种副反应,因而抵消了高速率产生引发剂自由基的有益作用。通过夺取氢原子,在N-烷基发生(3)的这些副反应,最终导致失去一个烷基(Walling,1957;Sato,1969),在芳环上导致引入另一些取代基(Walling,1957;Srinivas,1989),或者,在某些情况,在环的取代基本身发生这些副反应。在环取代的N,N-二(2-羟乙基)苯胺的情况,始终观察到提高的转化率,这看来是N-羟烷基和环取代基抑制副反应产生的结果。这些副反应终止了链,转移中间体,或非生产性地消耗引发自由基。

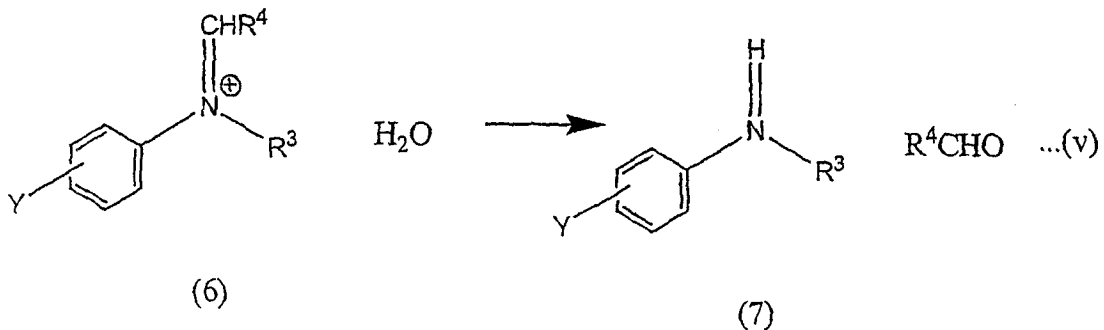
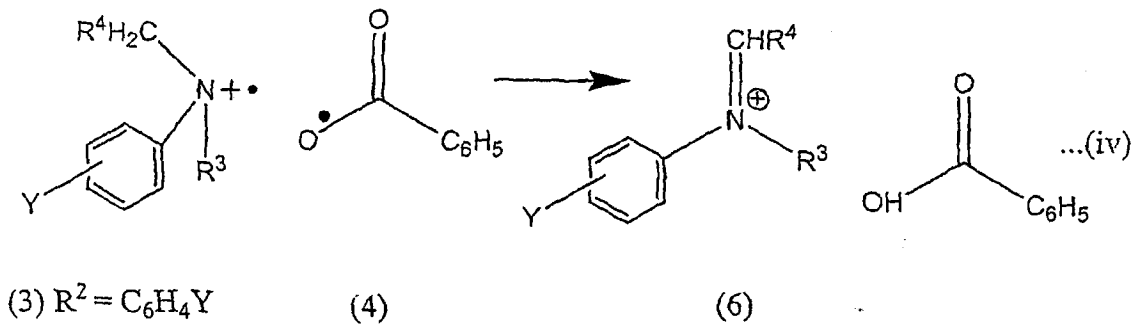
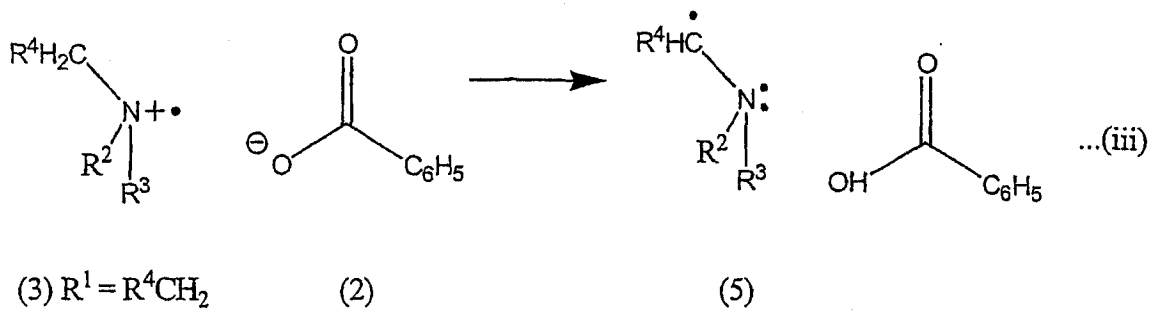
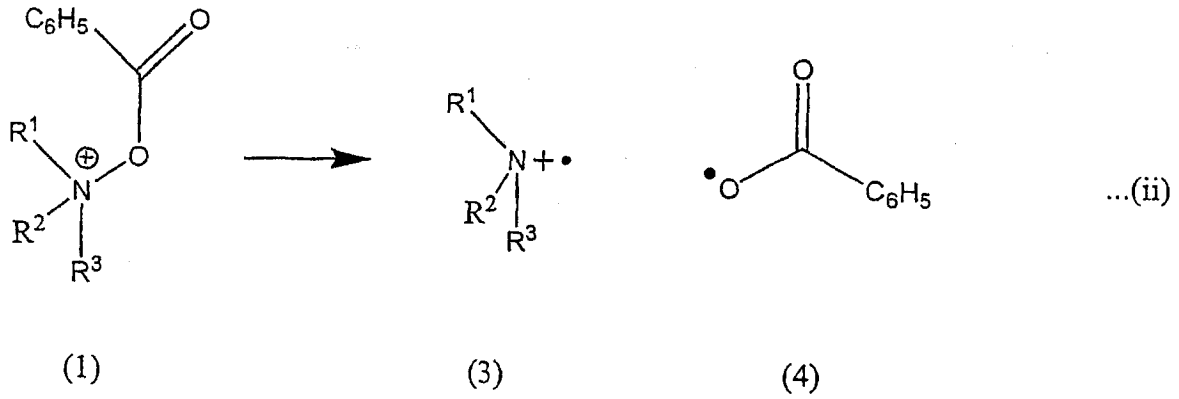
[0100] 虽然根据二芳酰基过氧化物描述了上面提出的反应过程,但是相信类似的反应过程也能用于二烷基过氧化物。但是,不希望受到理论的限制,认为通过这种反应过程产生的自由基通量取决于过氧化物与胺还原剂的反应性。具体地,相信二芳酰基过氧化物相对于二烷基过氧化物,能够产生较高的自由基通量,因为二芳酰基过氧化物在较低反应温度有较高的反应性。

[0101] 反应过程

[0102]



[0103]



[0104] 相信过氧化物的相对反应性在总的聚合反应过程中特别重要。通过使用能在不同反应温度产生高自由基通量的过氧化物的组合,可以将聚合反应过程设计为在相对较低反应温度下第一过氧化物与芳胺反应,产生最初高自由基通量,它们再引发聚合反应。由引发聚合反应产生的放热的结果,是反应混合物的温度升高。通过选择在升高的反应温度下与

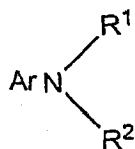
芳胺反应产生高自由基通量的第二过氧化物,可有利地引发自由基的第二次“突然产生”。

[0105] 因此,认为该聚合反应过程包括两个高自由基通量阶段,各阶段在不同的反应温度下发生。在某些方面,可将由第二过氧化物与芳胺反应产生的第二自由基通量看作是原位氧化还原“掺料”。但是,与聚合反应过程中加到反应混合物中的常规氧化还原掺料体系不同,可以认为,由本发明提供的原位氧化还原掺料在促进残留在部分形成的聚酯颗粒中的未反应的单体转化方面特别有效。特别是,通过将过氧化物的组合分散在单体液滴中,可以相信这种原位氧化还原掺料能避免或至少减轻由常规掺料体系形成的自由基难以渗透到部分形成的颗粒中,使未反应的单体完全转化的问题。

[0106] 当能在较低反应温度提供最初高自由基通量的二酰基过氧化物的摩尔数大于或等于在较高反应温度下提供第二高自由基通量的二酰基过氧化物的摩尔数时,原位掺料体系具有的优点将会非常明显。

[0107] 因此,本发明还提供了第一二酰基过氧化物和第二二酰基过氧化物的组合与式(I)表示的芳胺在通过悬浮聚合制备固体聚酯颗粒的方法中用作氧化还原引发体系的用途,式(I)表示的芳胺如下:

[0108]



[0109] 式中, R^1 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者 $-(\text{CHR}'-\text{CHR}'-\text{O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 和 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;

[0110] R^2 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者 $-(\text{CHR}'-\text{CHR}'-\text{O})_n\text{H}$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;和

[0111] Ar 是任选取代的芳基,

[0112] 其中,第一过氧化物与第二过氧化物的摩尔比大于或等于 1 : 1, 第一和第二过氧化物各自能够与胺反应,产生自由基通量,并且在聚合反应开始时,由第一过氧化物产生的自由基通量大于由第二过氧化物产生的任何自由基通量。

[0113] 较好地, R^1 和 R^2 中一个或两个是被一个或多个羟基的取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基。

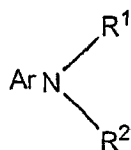
[0114] 本发明还提供了制备固体聚酯颗粒的方法,该方法包括下面步骤:

[0115] (i) 制备不饱和聚酯、第一二酰基过氧化物和第二二酰基过氧化物在苯乙烯中的溶液,其中第一过氧化物与第二过氧化物的摩尔比大于或等于 1 : 1,

[0116] (ii) 将所述溶液在水中乳化,形成稳定的水包油的乳液,

[0117] (iii) 在所述溶液中加入式(I)表示的芳胺:

[0118]



(I)

[0119] 式中, R^1 是任选取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或者 $-(CHR' CHR' -O)_nH$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 和 C_1-C_3 烷基;

[0120] R^2 是任选取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或者 $-(CHR' CHR' -O)_nH$, 其中 n 是 1-10, 各 R' 独立地选自 H 或 C_1-C_3 烷基;

[0121] Ar 是任选取代的芳基,

[0122] 使式 (I) 表示的芳胺与第一和第二二酰基过氧化物中的每一种反应, 产生能引发不饱和聚酯与苯乙烯的聚合反应的自由基通量, 在聚合反应开始时, 由第一过氧化物产生的自由基通量大于由第二过氧化物产生的任何自由基通量。

[0123] 较好地, R^1 和 R^2 中一个或两个是被一个或多个羟基取代的 C_1-C_{20} 烷基。

[0124] 本文中, 术语“自由基通量”是用来表示通过芳胺与特定过氧化物反应产生的自由基的流量。

[0125] 根据本发明, 使用的二酰基过氧化物的组合可以按照它们与芳胺反应的能力以及在聚合反应期间在不同阶段彼此相对而言产生较高自由基通量的能力进行分类。这种情况下, 对第一二酰基过氧化物宜进行选择, 使这种过氧化物的分子结构能促进在聚合反应开始时产生较高的自由基通量。优选在通常 30-60°C, 更优选 35-50°C 的温度下开始该聚合反应。当存在颜料时, 优选的温度范围为 40-55°C, 最优选 45-50°C。因此, 在这些温度范围, 引发聚合反应并开始形成聚酯颗粒。

[0126] 由于伴随由第一过氧化物促进的最初聚合反应的放热的结果, 反应混合物的温度会升高。

[0127] 重要的是, 选择第二二酰基过氧化物, 使在开始聚合反应的温度下, 相对于第一二酰基过氧化物, 其分子结构能够阻碍产生高自由基通量, 但能在达到较高温度时的后面反应阶段促进产生高自由基通量。通常, 第二二酰基过氧化物能够在伴随最初聚合反应的放热提供的反应混合物的较高温度范围产生高自由基通量。较好地, 第二二酰基过氧化物在最初聚合反应产生的反应混合物的放热峰值的温度下产生高自由基通量。通常, 第二二酰基过氧化物应能在不低于 60°C, 较好不低于 65°C, 最好不低于 70°C 的温度下产生高自由基通量。

[0128] 第二二酰基过氧化物宜具备这些性能, 即能与第一二酰基过氧化物一起溶解和分散在单体溶液中。

[0129] 选择适用于本发明的第一和第二二酰基过氧化物时, 重要的是, 根据各过氧化物在聚合反应的不同阶段与芳胺反应并产生自由基通量的相对能力进行选择。如上所述, 应选择二酰基过氧化物, 使第一过氧化物能够在较低反应温度并因此在反应过程的早期阶段相对于第二过氧化物产生较高的自由基通量。

[0130] 根据上述选择标准, 具有作为第一二酰基过氧化物的合适分子结构的二酰基过氧化物的例子包括式 (II) 表示的那些过氧化物。优选的第一二酰基过氧化物是过氧化(二)苯甲酰。

[0131] 根据上述选择标准, 具有作为第二二酰基过氧化物的合适分子结构的二酰基过氧化物的例子包括式 (III) 表示的那些过氧化物。优选的第二二酰基过氧化物是过氧化(二)月桂酰。

[0132] 通常, 第一二酰基过氧化物的用量应足以使反应混合物的温度升高到第二二酰基

过氧化物能产生高自由基通量的温度。

[0133] 较好地,第一和第二二酰基过氧化物各自产生高自由基通量时的温度之差一般为 5-40°C,较好为 15-30°C,最好为 20-25°C。

[0134] 使用本发明的引发体系能有利于以浆液形式制备聚酯颗粒,该浆液可以直接与粘合剂以及通常一种或多种其它常用的涂料添加剂进行混合,形成涂料产物。常用涂料添加剂或组分的例子包括但不限于:增稠剂、抗真菌剂、UV 吸收剂、增量剂、颜料等。

[0135] 由于单体有效转化,本发明的引发体系特别适用于制备专门涂料应用中使用的聚酯颗粒,配制涂料,使得颗粒从表面和施涂的涂膜突出。为达到这种“突出的”的效果,涂料配制成,颗粒的平均直径大于施涂的涂膜的厚度。或者,可以将涂料配制成,在涂膜干燥期间颗粒本身呈现在涂膜的表面,使涂料的液体部分能够从颗粒中排出,并使颗粒明显突出于形成的涂膜的表面。例如,可以使涂料的流变性以及添加剂组成满足促使颗粒突出的要求。

[0136] 较好地,颗粒的平均直径至少为涂膜厚度的 2 倍,最多为 10 倍。为免除任何疑问,本文中所参照的涂膜“厚度”表示涂料的单层涂层的厚度,而不是两层或更多层层叠的涂料涂层的总厚度。通常,颗粒的尺寸类似于上面定义的颗粒直径。

[0137] 一般销售的由商家或消费者配制用于装饰性应用的涂料组合物当以 16 米²/升施涂的湿涂料的施涂率进行施涂时,其具有实际不透明性。“实际不透明性”的表述在本领域一般表示将选择的涂料颜色配制成以该涂料的两涂层就能完全遮蔽下面的基材颜色。如果水基涂料通常配制成含有 35-40 体积%的固体非挥发性物质,这些涂料形成的干涂膜厚度一般约为 25 微米/施涂涂层。因此,漆匠在涂布基材时以层叠的两涂层施涂约 50 微米的干涂层。

[0138] 应理解,可以在一定范围改变施涂的涂料配方的性能或用于施涂任何材料的方法,因而可以以两涂层提供大于 50 微米的干物质。用施涂器进行湿涂料的下层施涂或上层施涂会导致下层输送或上层输送最终量的干物质。这种方式的变化一定程度地暗示施涂的涂层的质量。下层施涂将输送更多的物质,存在引起诸如过度流动和膜在垂直表面流挂的膜缺陷的可能。另一方面,上层施涂会有不能遮盖下层颜色因而需要用另外的涂层的可能。

[0139] 本发明的涂料组合物宜采用少量外部着色(即一般小于约 5 重量%的颜料)进行配制。通常,以通用调色料形式提供外部着色。通用调色料含有约 60 重量%颜料,其有效用量小于约 56ml/升涂料产品。大量的外部着色会遮蔽颗粒形成的差异(differential)色。当颗粒粒度在优选范围的上限(即约为 500 微米)时,这种颗粒特别适用于厚膜应用,可以比常规涂料低很多的施涂率施涂涂料。这种情况下,一般要求小于约 10 米²/升的施涂率来达到实际的不透明性。

[0140] 当用优选粒度范围上限的颗粒配制涂料组合物时,宜使用专门为浮雕涂料而设计的辊施涂器进行施涂。常规的辊施涂器往往施涂的量太小,并会沿涂料流动线推动颗粒,产生难看的流动缺陷。

[0141] 某些情况下,要求用一定范围的不同粒度的颗粒配制涂料。例如,涂料组合物中总的颗粒百分数中可包含等重量百分数的小颗粒(约≤ 50 微米)、中等颗粒约 > 50 ≤ 200 微米)和大颗粒(约 > 200 微米)。

[0142] 对颗粒进行着色并对膜的背景以对比色进行着色时,可以使涂膜具有由膜的有颗

粒区和非有颗粒区着色的差别所产生的新的差异色效果。当颗粒的平均直径在 100-200 微米级别时这种差异色效果通常更突出。平均直径大于约 200-300 微米的颗粒可产生更明显的表面结构以及更明显的差异色效果。

[0143] 在白色和淡色调的涂料中, 结合使用含二氧化钛的固体颗粒与外部二氧化钛, 以达到所需的不透明性和着色力。在深色调或着色的调色浆 (tint base) 中, 一般使用未着色的颗粒。对于这些涂料, 由外部着色来达到不透明性和着色力。

[0144] 本发明方法提供的水基聚酯颗粒的浆液可以方便地与水基粘合剂混合, 提供水基涂料。

[0145] 因此, 本发明还提供一种装饰性的水基涂料组合物, 该组合物包含粘合剂和按照本发明制备的聚酯颗粒, 配制涂料, 以使颗粒从施涂的涂膜表面突出。

[0146] 本发明还提供制备装饰性水基涂料的方法, 该方法包括混合粘合剂与按照本发明制备的聚酯颗粒, 配制涂料, 以使颗粒从施涂的涂膜表面突出。

[0147] 本发明还提供一种水基装饰性涂膜, 该涂膜包含按照本发明制备的聚酯颗粒, 所述颗粒从涂膜表面突出。

[0148] 通过加入不同颜色的颜料, 还能制备显示不同颜色的聚酯颗粒。已经发现, 不同颜色的颗粒的混合物可用于涂料配方, 提供具有不寻常的斑点外观的膜。相信这种含有不同颜色颗粒的斑点涂料是新颖的, 并且代表了本发明的又一个方面。

[0149] 因此, 本发明还提供一种装饰性水基涂料组合物, 该组合物包含粘合剂和着色的聚酯颗粒, 其中, 着色的聚酯颗粒包含两种或更多种不同颜色的着色聚酯颗粒, 并配制涂料, 以使所述颗粒从施涂的涂膜表面突出。

[0150] 本发明还提供了一种制备装饰性水基涂料的方法, 该方法包括混合粘合剂和着色的聚酯颗粒, 其中, 着色的聚酯颗粒包含两种或更多种不同颜色的着色聚酯颗粒, 并配制涂料, 以使所述颗粒从施涂的涂膜表面突出。

[0151] 本发明还提供了一种装饰性的水基涂膜, 该涂膜包含着色的聚酯颗粒, 其中, 着色的聚酯颗粒包含两种或更多种不同颜色的着色聚酯颗粒, 所述颗粒从涂膜表面突出。

[0152] “着色的聚酯颗粒”的表述指聚酯颗粒含有一种分散在整个聚酯基质中的颜料。

[0153] 重要的是, 在斑点涂料应用中使用的着色的聚酯颗粒包含两种或更多种“不同颜色的”着色的聚酯颗粒。本领域的技术人员应能理解, 与按照这种方式定义的着色有关的困难, 这种方式中, 将颜色传递给各个颗粒, 然后, 在最终涂膜中感受有或没有外部着色时这些颗粒的颜色效果。

[0154] 从实践的角度, 与涂膜中的颗粒只是两种或更多种颗粒中的一种的颜色的等价涂膜相比, 本文中“不同颜色的”着色的聚酯颗粒的表述指, 有两种或更多种着色的颗粒以一个集合体提供涂膜不同的视觉效果。

[0155] 例如, 尽管深橙色和红色的着色颗粒在技术上被认为是“不同颜色的”, 但是如果这些颗粒的 50 : 50 重量%的混合物形成的涂膜, 与包含同样量但只有深橙色或红色颗粒形成的涂膜相比, 提供不出视觉可察觉的差别, 对本发明的目的而言, 则这两种颗粒不能被认为是“不同颜色的”。为了提供斑点效果, 应选择颗粒的颜色, 使得能看出这些颗粒提供最后总体膜以不同的特征。因此被选择提供斑点效果的颗粒宜有强烈的颜色或色调对比, 例如黑色和白色。

[0156] 从更多技术方法来看,在涂料工业确定颜色的一个主要问题是如何使样品的颜色贴近目标颜色。CIE 在 1976 年公开一种被称作 CIELAB 的色差公式,该公式是一种数学处理,可用于对两个试样之间的色差进行定量。通过该公式,ΔE 值是用来确定色差的主要参数,因此,一般是 ΔE 值越小,样品的颜色越贴近目标色。本领域的技术人员会意识到按照 ΔE 值来确定色差是一种简化的方法,并且有许多方式能觉察到即使 ΔE 测定值表明样品和目标颜色非常贴近,颜色仍有差别。但是,对本发明来说,ΔE 值可以用作判断着色的颗粒是否是不同颜色的指示。这种情况下,优选 ΔE 值至少为 3,更优选至少为 5。

[0157] 为了增强两种或更多种不同颜色的着色聚酯颗粒之间的对比,聚酯颗粒一般用不同颜料进行着色。

[0158] 用于专门的斑点涂料应用的着色聚酯颗粒的尺寸通常类似于上面定义的颗粒直径,并且可以采用任何合适的方法制备。但是,假设制备这种颗粒的常规技术在聚合反应期间倾向于单体的不完全转化,则优选使用本发明的高效氧化还原引发体系,制备着色的颗粒。

[0159] 已经发现,斑点涂料组合物施涂在墙壁、人行道和台面等提供涂膜是特别有效的,这种涂膜模仿了天然石头如花岗石的外观。

[0160] “装饰性涂料”的表述指通常施涂到建筑墙面(features)等的那些涂料,最常用于家用,施涂在内表面和外表面。装饰性涂料通常用于提供基材以美观和/或一定程度的保护。

[0161] 上述装饰性水基涂料通常还配制成含有一种或多种常规涂料添加剂。

[0162] 本领域的技术人员应能理解,水基涂料通常用粘合剂进行配制。这类粘合剂通常为聚合物颗粒的水性分散体,并且通过乳液聚合方法制备。各种公知的粘合剂能有利地用于配制本发明的装饰性水基涂料。

[0163] 参照下面的实施例和一些比较例描述本发明,这些实施例说明了本发明的某些优选实施方式。但是,应理解,下面对本发明的详细描述并未替代前面对本发明的概括描述。

[0164] 实施例

[0165] 比较例 1:

[0166] 配方:

[0167] 采用下面提出的方法,制备 1 千克着色的固体颗粒的浆液。

[0168]

阶段	材料	重量(克)
A	不饱和聚酯溶液 ¹ (65%NV 的在苯乙烯单体中的溶液)	55.48
	苯乙烯	19.52
	二氧化钛(Tiona RCL575, ex Millenium Inorganic Chemicals)	153.92
	不饱和聚酯溶液	48.13
B	苯乙烯	17.02
	过氧化苯甲酰(75 重量%水中糊料)	15.00
	不饱和聚酯溶液	118.21
	气溶胶 MA-80 ²	1.25
C	1.5%羟乙基纤维素溶液 ³	113.32
	7.5%聚乙烯醇溶液 ⁴	35.05
	水	49.17
D	热水	230.87
E	25%Dihyto ⁵	8.11
	水	11.55
F	消泡剂	0.26
G	防腐剂	0.70
H	丙二醇	23.14
	Kelzan S ⁶	3.85
I	丙二醇	19.04
J	碳酸钠	8.80

[0169]

	水	40.00
K	水	28.00
		1000.39

[0170] 注：

[0171] 1. 丙二醇 / 马来酸酐 / 邻苯二甲酸酐的三元共聚物。

[0172] 2. 二己基磺基琥珀酸钠表面活性剂 (ex Cytec)。

[0173] 3. Natrosol 250HR(ex Aqualon)

[0174] 4. 88 % 水解聚乙烯醇溶液 (eg Poval 224 ex Kurary 或 Airvol 540 ex

AirProducts)。

[0175] 5. 25%二(羟乙基)-对甲苯胺在丙二醇中的溶液。

[0176] 6. Kelzan S(ex Kelco USA)。

[0177] 步骤

[0178] 1. 在一个 250ml 的开口罐中,通过高速混合,将二氧化钛分散在聚酯/苯乙烯混合物中(阶段 A)。

[0179] 2. 通过温和加热在苯乙烯中的二酰基过氧化物,随后放入聚酯,最后是气溶胶 MA-80 溶液,制备阶段 B 的产物。此步骤在 500ml 开口罐中进行。

[0180] 3. 温和搅拌下,将阶段 A 的产物加入阶段 B 的产物中。

[0181] 4. 剧烈搅拌下,按照所示顺序将组分加入另外一个 1 升的罐中,制备阶段 C 的产物。阶段 D 中,用热水将温度调节到所需范围。在此比较例中,选择的引发温度为 50℃。

[0182] 5. 在一个小容器内分开制备阶段 E 的胺溶液。

[0183] 6. 然后,搅拌下,将阶段 A 产物 + 阶段 B 产物的混合物加入阶段 C 的产物中,形成水包油的乳液。以高速继续搅拌,直到达到所需乳液的液滴尺寸(以 600rpm 搅拌 4 分钟,最大尺寸为 100 微米)。然后降低搅拌速度。

[0184] 7. 达到乳液液滴尺寸后,以细的液流加入阶段 E 的胺溶液,开始聚合反应。反应罐包上隔热材料,使热损失最小。迅速放热,在 2 分钟内峰值温度上升到超过 90℃。

[0185] 8. 使颗粒样品固化过夜。

[0186] 9. 固化后,颗粒通过 210 微米的丝网过滤,并用各个预混合的阶段 F-K 的产物进行调节,制备最终可使用的颗粒浆液。

[0187] 对本比较例制备的颗粒浆液的样品进行分析,分析残余的苯乙烯单体(参见表 1,项目 7)。

[0188] 比较例 2

[0189] 重复比较例 1 的步骤,只是阶段 B 中的过氧化苯甲酰组分被过氧化二月桂酰替代。颗粒配制过程需要略长的时间来获得要求的最大 100 微米的乳液液滴尺寸,在 600rpm 下需要 5 分钟,接着在 710rpm 下再需要 4.5 分钟。本领域技术人员应理解,所需的精确搅拌时间是特定设备特性的一个特征。需要达到的关键要求是在引发聚合反应之前达到对乳液液滴要求的最大尺寸。

[0190] 加入阶段 E 的胺溶液后,推迟了聚合反应的开始。很明显,在引发反应后大致 3 分钟内几乎没有可觉察的温度升高。然后,温度缓慢上升,直到温度达到 55℃,此后温度看来迅速上升。在引发后的 9 分钟,达到超过 90℃的放热峰值。

[0191] 对采用本比较例方法制备的颗粒浆液的样品进行分析,分析其残余苯乙烯单体(参见表 1,项目 1)。

[0192] 实施例 1

[0193] 重复比较例 1 的步骤,只是阶段 B 中的过氧化苯甲酰组分被过氧化苯甲酰糊料与过氧化二月桂酰的混合物替代,其用量列于表 1。选择的引发温度约为 55℃。

[0194] 对采用本实施例方法制备的颗粒浆液的样品进行分析,分析其残余苯乙烯单体,其含量列于表 1。

[0195] 分析颗粒浆液中残余苯乙烯的一般步骤如下:

[0196] 将浆液样品以 2 : 1 的重量比与内标水溶液混合,之后将一滴该混合物密封在一个加翻边盖的隔膜小瓶中。然后,该密封小瓶保持 130℃ 达 1 小时,将所有挥发组分全部蒸发到小瓶的顶部空间。然后,用自动的顶部空间取样器在小瓶的顶部空间取样。采用以氦载气的毛细管气相色谱和质量选择检测对挥发组分进行分析,监测只有苯乙烯特有的三种离子,达到最大灵敏度。在采集数据期间监测三种苯乙烯离子,其中一种用于定量,另外两种用于质量控制。

[0197] 表 1

[0198] 比较在 55℃ 引发,改变过氧化物的重量比制备

[0199] 的颗粒浆液的残余游离苯乙烯含量

[0200]

项目	过氧化苯甲酰糊料 (75% 的水中糊料) 的重量 (克)	过氧化二月桂酰 重量 (克)	25% 的 Dihyto ³ 溶液重量 (克)	游离苯乙烯 含量 (ppm)
1 ¹	0.00	15.00	8.11	1860
2	8.00	7.00	8.11	270
3	10.00	5.00	5.39	610
4	10.00	5.00	8.11	120
5	10.00	7.00	9.20	30
6	12.00	3.00	8.11	690
7 ²	15.00	0.00	8.11	1190

[0201] 注:

[0202] 1. 数据来自比较例 2。

[0203] 2. 数据来自比较例 1。

[0204] 3. N, N- 二 (2- 羟乙基) - 对甲苯胺

[0205] 实施例 2

[0206] 重复比较例 1 的步骤,只是阶段 B 中的过氧化苯甲酰组分被过氧化苯甲酰糊料与过氧化二月桂酰的混合物替代,其用量列于表 2。选择的引发温度约为 45℃。

[0207] 对采用本实施例方法制备的颗粒浆液的样品进行分析,分析其残余苯乙烯单体,单体含量列于表 2。

[0208] 表 2

[0209] 比较在 45℃ 引发,改变过氧化物的重量比制备

[0210] 的颗粒浆液的残余游离苯乙烯含量

[0211]

项目	过氧化苯甲酰糊料 (75% 的水中糊料) 的重量 (克)	过氧化二月桂酰 重量 (克)	25% 的 Dihyto ¹ 溶液重量 (克)	游离苯乙烯 含量 (ppm)
----	------------------------------	----------------	------------------------------------	----------------

1	7.00	8.00	8.11	960
2	8.00	7.00	8.11	620
3	10.00	5.00	8.11	170
4	11.00	4.00	8.11	200

[0212] 注：

[0213] 1. N, N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺

[0214] 实施例 3

[0215] 重复比较例 1 的步骤,只是阶段 E 中的 Dihyto 溶液被另一种叔芳胺在丙二醇的 25 重量%的溶液替代。

[0216] 对采用本实施例方法制备的颗粒浆液的样品进行分析,分析其残余苯乙烯单体,单体含量列于表 3。

[0217] 表 3

[0218] 比较在 45°C 引发,用另一种叔芳胺制备

[0219] 的颗粒浆液的残余游离苯乙烯含量

[0220]

项目	过氧化苯甲酰糊料 (75% 的水中糊料) 的重量 (克)	过氧化二月桂酰重量 (克)	叔芳胺	25% 的叔芳胺溶液重量 (克) ¹	游离苯乙烯含量 (ppm)
1	10.00	5.00	Dihyto ²	8.11	170
2	10.00	5.00	m-HET ³	8.11	350
3	10.00	5.00	HEA ⁴	7.53	440
4 ⁶	10.00	0.00	Dihyto ²	5.39	7790
5 ⁶	10.00	0.00	DMA ⁵	3.34	8400
6	10.00	5.00	DMA ⁵	5.15	2550

[0221] 注：

[0222] 1. 胺与总过氧化物的摩尔比在该系列中保持不变。所有的胺溶液都是在丙二醇中的溶液。

[0223] 2. N, N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺

[0224] 3. N, N-二(2-羟乙基)-间甲苯胺

[0225] 4. N, N-二(2-羟乙基)苯胺

[0226] 5. N, N-二甲基苯胺

[0227] 6. 比较例

[0228] 实施例 4

[0229] 使用黑色颜料 (Bayferrox Black 318 ex BASF) 制备颗粒样品。该颗粒的目标粒

度是 100 微米。采用的步骤是比较例 1 中列出的步骤。

[0230]

阶段	材料	重量 (克)
A	聚酯	55.48
	苯乙烯	19.52
	气溶胶	1.25
	Bayferrox Black 318	15.39
	聚酯	48.13
B	苯乙烯	17.02
	过氧化苯甲酰	10.00
	过氧化月桂酰	4.60
	聚酯	118.21
	气溶胶	0.00
C	1.5% Natrosol	113.32
	7.5% PVA	35.05
	水	49.17
D	热水	219.30
E	25% Dihyto	8.31
	水	11.55
F	消泡剂	0.26
	水	33.46
	水	9.36
G	防腐剂	0.70
	水	15.40
H	丙二醇	1.54
	水	23.14
	Kelzan	3.85
	水	17.50
J	碳酸钠	8.80
	水	20.80
K	水	0.36
		861.47

[0231] * 除颜料外的所有原料都是如比较例 1 中列举的。

[0232] 在形成珠粒阶段,以 600rpm 搅拌 4 分钟,可以达到 100 微米的目标珠粒尺寸。在

光学显微镜下的观察确定,黑色颜料被完全包封在小球液滴中。

[0233] 聚合反应的放热速度低于比较例 1,但仍能在 15 分钟能有效升高至 78°C 的峰值温度。

[0234] 聚合反应后残余苯乙烯含量分析显示游离苯乙烯含量为 120ppm。

[0235] 实施例 5

[0236] 按照实施例 4 列出的配方制备 1 千克 300 微米的黑色颗粒。为达到要求的颗粒尺寸,必须在更温和的条件下进行形成颗粒的步骤。在 320rpm 的较低搅拌速度下仅进行 60 秒的制粒阶段。

[0237] 进行固化反应,在 15 分钟内迅速上升到 98°C 的放热峰值。测定聚合反应后残余苯乙烯含量为 350ppm。

[0238] 实施例 6

[0239] 按照实施例 1 项目 5 的步骤制备 1 千克白色着色固体珠粒样品。以 320rpm 搅拌 90 秒进行形成珠粒的阶段,可以达到 200 微米的目标珠粒尺寸。

[0240] 进行聚合反应,在 12 分钟内迅速上升到 81°C 的放热峰值。

[0241] 测定聚合反应后残余苯乙烯含量为 260ppm。

[0242] 实施例 7

[0243] 按照实施例 1 项目 5 的步骤制备 1 千克 40 微米的白色着色固体珠粒样品。唯一的改变是将阶段 B 的 Aerosol MA80 的量增加至 1.56。增加表面活性剂量必须能达到 40 微米的目标珠粒尺寸,形成珠粒的阶段在 600rpm 下搅拌 15 分钟。

[0244] 测定聚合反应后残余苯乙烯含量为 130ppm。

[0245] 实施例 8

[0246] 通过简单混合实施例 4、6 和 7 制备的着色颗粒样品以达到下面的混合比,来制备花岗石效果的涂料。

	涂料组成	份(重量)	
	实施例 4	100 微米黑色颗粒	20
[0247]	实施例 6	200 微米白色颗粒	20
	实施例 7	40 微米白色颗粒	10
	水基透明透明涂料*		50

[0248] *Dulux Aquatread Clear

[0249] 使用约 28ml 基于酞菁 (phthalocyanine) 颜料的调色料,对最终涂料进行调色,并使用 12 毫米的辊,将涂料施涂到未密封的圪工灰泥样板上,以获得在室温条件下干燥的两层涂层。最后的膜具有有均匀纹理的外观,具有肉眼能清楚看到的着色颗粒的混合物。

[0250] 实施例 9

[0251] 通过混合实施例 4-7 制备的着色颗粒的样品,制备类似于实施例 8 的涂料。

涂料组成		份(重量)
实施例 5	300 微米黑色颗粒	15
实施例 4	100 微米黑色颗粒	10
实施例 6	200 微米白色颗粒	15
实施例 7	40 微米白色颗粒	10
水基透明透明涂料*		50

[0253] *Dulux Aquatread Clear

[0254] 按照类似于实施例 8 的方式,对涂料进行调色,然后施涂,并比较膜。在膜的外观中清楚地看到有较高比例的黑色珠粒,其尺寸也清晰可见。

[0255] 实施例 10

[0256] 按照下面配方,制备未调色的涂料。

涂料组成		份(重量)
实施例 4	300 微米黑色颗粒	20
实施例 1, 项目 5	100 微米白色颗粒	20
实施例 7	40 微米白色颗粒	10
水基透明涂料*		50

[0258] *Dulux Aquatread Clear

[0259] 在这种情况下,清楚地看到施涂的膜的外观如下,大的黑色颗粒在未调色的对比基质背景下为大的絮凝物。

[0260] 本领域的技术人员应理解,本文所述的本发明除具体描述之外还能容易地进行其它变动和修改。应理解,本发明包括在其精神和范围之内的所有这样的变动和修改。本发明还包括在本说明书中参照或指出的所有独立的或集合的步骤、特征、组合物和化合物,以及所述步骤或特征的任意两个或多个的任意和所有组合。

[0261] 在本说明书和下面的权利要求书中,除非上下文中另外要求,词语“包括”和其变体如“包含”应理解为意味着蕴含所指的整体或步骤或整体或步骤的组,但是不排除任何其它整体或步骤或整体或步骤的组。

[0262] 本说明书中对任何现有技术的参考不是,也不应被看作是,承认或以任何形式暗示该现有技术在任何国家构成普通常识部分。

[0263] 参考文献

[0264] -Bartlett, P. D. & Nozaki, K. (1947). The Decomposition of Benzoyl Peroxide in Solvents. II Ethers, Alcohols, Phenols and Amines. J. Amer. Chem. Soc. 69, pp2299-2303.

[0265] -Huisgen, R. & Kolbeck, W. (1965). N-Acyloxy-Ammonium-Salze. Tetrahedron Letters no 12, pp783-787.

[0266] -Pryor, W. A. & Hendrickson, W. H. (1993). The Mechanism of Radical Production from the Reaction of N, N-Dimethylaniline with Benzoyl Peroxide. Tetrahedron Letters 24, no 14, pp1459-1462.

[0267] -Sato, T. & Otsu, T. (1969). Vinyl Polymerisation Initiated

withDimethylaniline N- Oxide and Metal Salts. Makromol. Chem.125,1-14.

[0268] -Sato, T., Takada, M. & Otsu, T. (1971). Vinyl Polymerisation withDimethylaniline/Cupric Nitrate System. Makromol. Chem. 148, pp239-249.

[0269] -Sato, T., Kita, S. & Otsu, T. (1975). A Study on Initiation of VinylPolymerisation with Diacyl Peroxide-Tertiary Amine Systems by Spin TrappingTechnique. Makromol. Chem.176, pp561-571.

[0270] -Srinivas, S. & Taylor, K.G. (1989). Amine Induced Reactions of DiacylPeroxide. J. Org. Chem.55, pp1779-1786.

[0271] -Walling, C. (1957). Free Radicals in Solution, pp590-595. New York: JohnWiley & Sons Inc.