



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807722.1

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114622C

[22] 申请日 1998.8.4 [21] 申请号 98807722.1

[30] 优先权

[32] 1997.8.5 [33] US [31] 08/906,141

[86] 国际申请 PCT/US98/16198 1998.8.4

[87] 国际公布 WO99/07755 英 1999.2.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.28

[71] 专利权人 约翰逊商业贸易公司

地址 美国威斯康星州

[72] 发明人 J·大卫·坎贝尔 河合道弘

大卫·D·施瓦茨 福阿德·泰墨尔

[56] 参考文献

DE3026973A 1982.01.28

GB2284425A 1995.06.07

US4414370 1983.11.08

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 2 页

[54] 发明名称 末端不饱和的均聚和共聚长链的制备方法

[57] 摘要

本发明揭示一种制备末端不饱和的均聚长链和共聚长链的方法。制备均聚长链的方法包括如下步骤：(A)用选自丙烯酸类单体或单链烯基芳香族单体的(i)一种烯键式不饱和单体填充反应器，如果所述烯键式不饱和单体不是热引发单体，那么将添加(ii)自由基聚合引发剂以形成可聚合的反应填充物；和(B)在持续搅拌期间将反应器中的反应填充物加热到反应温度(该温度范围从大约 180℃至大约 500℃)，并使反应填充物的停留时间大于 5 分钟以形成低分子量的均聚长链，如果停留时间是 60 分钟或更少那么反应温度将高于 270℃。

1. 一种制备末端不饱和的均聚长链的方法,该均聚长链具有 0.3 到 1.2 的双键数和 300 到 5000 的数均分子量,该方法包括下述步骤:

(A) 用选自丙烯酸类单体或单链烯基芳香族单体的一种烯键式不饱和单体(i)填充反应器,如果所述烯键式不饱和单体不是热引发的单体,那么将添加自由基聚合引发剂(ii)以形成可聚合的反应填充物;以及

(B) 在持续搅拌期间将反应器中的反应填充物加热到范围为 180°C 至 500°C 的反应温度,并使停留时间大于 5 分钟以形成低分子量的均聚长链。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述反应器是带搅拌的罐式连续反应器、环管连续反应器或管式反应器。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中反应填充物包括丙烯酸类单体。
4. 根据权利要求 3 的方法,其中丙烯酸类单体包括丙烯酸酯或异丁烯酸酯。
5. 根据权利要求 3 的方法,其中停留时间是 10 分钟至 60 分钟。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中反应温度是在 275°C 至 400°C 的范围内。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中所述丙烯酸类单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸、异丁烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸异丙酯、异丁烯酸甲酯、丙烯酸己酯、丙烯酸羟基乙酯和异丁烯酸羟基乙酯。
8. 根据权利要求 1 的方法，其中基于烯键式不饱和单体的总重量，所述反应填充物包括不超过 3 重量 % 的自由基聚合引发剂。
9. 根据权利要求 2 的方法，其中所述反应填充物包括单链烯基芳香族单体。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中单链烯基芳香族单体选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。
11. 根据权利要求 10 的方法，其中停留时间是从 10 分钟至 120 分钟。
12. 根据权利要求 11 的方法，其中反应温度是在 275 $^{\circ}$ C 至 400 $^{\circ}$ C 的范围内。
13. 根据权利要求 12 的方法，其中基于烯键式不饱和单体的总重量，所述反应填充物包括不超过 3 重量 % 的自由基聚合引发剂。
14. 根据权利要求 9 的方法，其中停留时间是从 10 分钟至 45 分钟。
15. 根据权利要求 11 的方法，其中反应温度是在 315 $^{\circ}$ C 至 400 $^{\circ}$ C 的范围内。

16. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 B 中，如果停留时间是 60 分钟或更少，那么反应温度将高于 270°C。
17. 一种制备末端不饱和的共聚长链的方法，该共聚长链具有 0.3 到 1.2 的双键数和 300 到 5000 的数均分子量，该方法包括下述步骤：
 - (A) 用选自丙烯酸类单体、单链烯基芳香族单体或它们的混合物的至少两种烯键式不饱和单体(i)填充反应器，如果所述烯键式不饱和单体不是热引发的单体，那么将添加自由基聚合引发剂(ii)以形成可聚合的反应填充物；以及
 - (B) 在持续搅拌期间将反应器中的反应填充物加热到范围为 180°C 至 500°C 的反应温度，并使停留时间大于 5 分钟以形成低分子量的共聚长链。
18. 根据权利要求 17 的方法，其中所述反应器是带搅拌的罐式连续反应器、环管连续反应器或管式反应器。
19. 根据权利要求 18 的方法，其中反应填充物是由丙烯酸类单体的混合物组成的。
20. 根据权利要求 19 的方法，其中丙烯酸类单体选自丙烯酸酯、异丁烯酸酯或它们的混合物。
21. 根据权利要求 19 的方法，其中所述反应填充物进一步包括至少一种单链烯基芳香族单体。
22. 根据权利要求 21 的方法，其中单链烯基芳香族单体选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。

23. 根据权利要求 18 的方法，其中所述反应填充物是由至少一种丙烯酸类单体和至少一种单链烯基芳香族单体的混合物组成的。
24. 根据权利要求 23 的方法，其中所述丙烯酸类单体是丙烯酸酯或异丁酸酯。
25. 根据权利要求 23 的方法，其中所述丙烯酸类单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸、异丁烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸异丙酯、异丁烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟基乙酯和异丁烯酸羟基乙酯。
26. 根据权利要求 24 的方法，其中所述单链烯基芳香族单体选自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。
27. 根据权利要求 19 至 26 中任何一项的方法，其中停留时间是从 10 分钟至 120 分钟。
28. 根据权利要求 27 的方法，其中反应温度是在 315°C 至 400°C 的范围内。
29. 根据权利要求 28 的方法，其中停留时间是从 10 分钟至 45 分钟。
30. 根据权利要求 17 的方法，其中基于烯键式不饱和单体的总重量，所述反应填充物包括不超过 3wt% 的自由基聚合引发剂。
31. 根据权利要求 17 的方法，其中在步骤 B 中，如果停留时间是 60 分钟或更少那么反应温度将高于 270°C。
32. 根据权利要求 17 的方法，其中在步骤 B 中，而且如果反应填充物是丙烯酸类单体和单链烯基单体的混合物并且停留时间是 60 分钟或更少，那么反应温度将高于 310°C。

末端不饱和的均聚和共聚长链的制备方法

本发明的技术领域

本发明涉及一种单链烯基芳香族单体和/或丙烯酸类单体的聚合方法，在温度和停留时间适当时该方法将产生末端不饱和的低分子量均聚长链(homomacromer)或共聚长链(comacromer)。

本发明的现有技术

烯键式不饱和单体在适当的温度下产生低分子量聚合物的聚合作用在技术上是已知的。美国专利第4,529,787号介绍了一种单链烯基芳香族单体和丙烯酸类单体的混合物的聚合方法，其聚合温度在180°C至270°C范围内、停留时间从2分钟至60分钟。在美国专利第4,546,160号所介绍的方法中同样的温度范围被用于使仅包含丙烯酸类单体的混合物聚合。在这份参考文献中，停留时间在1至3分钟范围内变化。温度高于270°C两者都将对产品产生不利影响(例如脱色、氧化、解聚)和导致副反应。

上述文献的方法都使用自由基聚合引发剂。这是生产低分子量聚合物的大多数已知方法的特征。例如，单乙烯基不饱和羧酸(如丙烯酸)可以象美国专利第5,268,437号所介绍的那样在有引发剂存在的条件下在水溶液中转变成低分子量的聚合物。这种方法使用的温度范围从130°C至240°C。另一种生产含羟基的低分子量丙烯酸聚合物的方法是在美国专利第4,600,755号中介绍的。这种方法要求使用双氧水作为引发剂在高于140°C的温度下

进行。在美国专利第 5,100,980 号中使用铜盐作为引发剂生产单乙烯基不饱和羧酸和羧酸酯的低分子量聚合物。

用钴链转移剂生产低分子量的低聚物也是众所周知的。例如，美国专利第 4,680,352 号介绍了采用 Co(II)作为链转移剂控制丙烯酸类单体和/或苯乙烯单体的自由基聚合产物的分子量。在美国专利第 5,028,677 号中介绍了采用特殊的钴(II)螯合物作为链转移催化剂制备共聚物和均聚物两种长链。据介绍，适当的反应温度介于大约 50°C 和 150°C 之间。在美国专利第 5,587,431 号中介绍了采用这种含钴的螯合转移剂制备末端不饱和的单体。据介绍，其处理温度是从室温到 200°C 或更高，但优选的是介于大约 40°C 至 100°C 之间。美国专利第 5,324,879 号介绍采用钴(III)作为链转移剂制备低聚物并且以介于 60°C 至 95°C 之间的反应温度作为例证予以说明。

其它类型的链转移剂也已经被使用。日本专利(公开号 62-232408)介绍了一种制备一端有官能团的丙烯酸聚合物的方法，其方法是先将丙烯酸类单体、官能团链转移剂和聚合引发剂的混合物加热到大约 75°C，然后再添加到相应的聚合系统中以形成数均分子量为 1000 至 30,000 的聚合物。在美国专利第 5,362,826 号中介绍了采用 ω -不饱和低聚物作为链转移剂制备的长链。据介绍，反应温度介于 20°C 至 200°C 之间是适当的。

其他的各种长链制备技术也已经被使用。日本专利(公开号 60-133007)揭示了一种长链的制备方法，该长链是通过一端包含来源于巯基丙酸的羧基的聚合物与包含缩水甘油基团的单体在有催化剂存在的情况下进行反应获得的。用具有 $-\text{SO}_3\text{M}$ (M 是碱金属或铵) 单体单元制备的长链是在日本专利公开第 05-247117 号、日本专利公开第 04-119526 号和日本专利公开第 05-

287010号中介绍的。在日本专利公开第01-268709号中揭示了一种在主链中包含一个羧基并且在链的末端只包含一个可聚合的乙烯基官能团的长链。美国专利第5,147,952号的方向是采用特殊的聚合引发剂通过异丁烯酸酯的阴离子聚合制备长链。

通过加热而不是通过添加引发剂来引发自由基聚合过程的引发聚合，已被用于由烯键式不饱和单体制备低分子量聚合物。美国专利第4,414,370号揭示了一种用于制备低分子量聚合物的在连续反应器中热引发的聚合方法，其反应温度从235℃至310℃、停留时间至少为2分钟。这份参考文献指出在高于310℃的温度下聚合将对产物产生不利影响（例如，脱色、氧化、解聚）并且将导致副反应。单链烯基芳香族单体与丙烯酸类单体的共聚作用也被揭示了。但是，没有举例说明这两种类型中任何一种单体在这些条件下的单独聚合。

在欧洲专利申请第687,690号中介绍在聚合过程中采用较高的温度。这份参考文献介绍在有至少一种引发剂存在并且可能有非必选地添加的其它丙烯酸酯单体或单链烯基芳香族单体的情况下将250℃至500℃的温度范围用于丙烯酸的聚合，以便生产末端不饱和的低分子量聚合物，也被称为长链（macromers）。但是，停留时间被限制在0.1秒至5分钟范围内。据说，在这些温度下聚合持续较长的停留时间是不符合要求的，因为最终的不饱和低聚物的得率将下降，并且基本上不影响分子量或单体朝聚合物的转化。

人们非常希望有一种通过丙烯酸类单体和/或单链烯基芳香族单体在高温或长停留时间条件下聚合来提供末端不饱和的均聚长链和共聚长链的方法。

本发明的概述

本发明涉及的是提供一种制备末端不饱和的低分子量长链，即均聚长链和共聚长链的方法。在一个实施方案中，制备均聚长链的方法包括如下步骤：（A）用选自丙烯酸类单体或单链烯基芳香族单体的一种烯键式不饱和单体(i)填充反应器，如果所述烯键式不饱和单体不是热引发的单体，那么将添加自由基聚合引发剂(ii)以形成可聚合的反应填充物；和（B）在持续搅拌期间将反应器中的反应填充物加热到范围从大约 180℃至大约 500℃的反应温度并使停留时间大于 5 分钟以形成低分子量的均聚长链，如果停留时间是 60 分钟或更少那么反应温度将高于 270℃。

另一个实施方案的方向是制备共聚长链，其制备步骤如下：（A）用选自丙烯酸类单体、单链烯基芳香族单体或两者混合物的至少两种烯键式不饱和单体(i)填充反应器，如果至少有一种所述烯键式不饱和单体不是热引发的单体，那么将添加自由基聚合引发剂(ii)，以形成可聚合的反应填充物；以及（B）在连续搅拌期间将反应器中的反应物加热到范围从大约 180℃至大约 500℃的反应温度并使反应物的停留时间大于 5 分钟，以便形成低分子量的共聚长链，如果停留时间是 60 分钟或更少那么反应温度将高于 270℃，倘若反应填充物是丙烯酸类单体和单链烯基单体的混合物并且停留时间是 60 分钟或更少那么反应温度将高于 310℃。本发明的方法优选反应温度高于 270℃，更优选高于 310℃。

用本发明的方法制备的长链是末端不饱和的，并且因此是有用的，例如在加成聚合反应中作为单体。由这种加成聚合反应产生的聚合物可用在添加剂、涂层组合物等材料中。

附图简要说明

图 1 是一张示意图，它展示可以在本发明的方法中使用的反应器和相关设备。

图 2 是一张示意图，它展示另一种在本发明的方法中使用的反应器和相关设备。

实施本发明的最佳模式

本发明的方法生产长链，这种长链是末端有烯键的不饱和聚合物。这些长链可以是共聚长链中的均聚长链。术语“均聚长链”描述具有末端双键的均聚物。术语“共聚长链”指的是具有末端双键的共聚物。这些长链可以用本领域技术人员众所周知的参数描述其特征，这些参数是数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w)、多分散性 (PD) 和每条链的双键数 (DB/chain)。PD 按常规方式被定义为 M_w/M_n 。DB/chain 依据双键当量 DBEQ (碘价) 被定义为 $M_n/DBEQ$ 。数均聚合度 (P_n) 的计算方法是 M_n 除以单体的分子量。

用本发明的方法制备的长链通常具有在大约 300 至大约 5000 范围内的数均分子量 M_n ，最优选大约 300 至大约 1500。用本发明的方法制备的长链的 DB/chain 值通常在大约 0.3 至大约 1.2 的范围内，优选从大约 0.7 至大约 1，最优选大约为 1。

在本文中使用的术语“丙烯酸类单体”包括丙烯酸盐 (或酯) 和异丁烯酸盐 (或酯)，它们分别包括丙烯酸或异丁烯酸、这两种酸的酯、盐、衍生物、以及这些物质的混合物。适当的丙烯酸类单体的实例包括但不限于丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、2-乙基丙烯酸己酯、丙烯酸癸酯、

2-羟乙基丙烯酸酯、异丁烯酸、异丁烯酸甲酯、异丁烯酸乙酯、异丁烯酸丙酯、异丁烯酸异丙酯、异丁烯酸丁酯、异丁烯酸异丁酯、异丁烯酸仲丁酯、异丁烯酸叔丁酯、异丁烯酸戊酯、异丁烯酸异戊酯、异丁烯酸己酯、2-乙基异丁烯酸己酯、异丁烯酸苜酯、2-n-丁氧基乙基异丁烯酸酯、2-氯乙基异丁烯酸酯、异丁烯酸烯丙酯、异丁烯酸环己酯、2-羟乙基异丁烯酸酯、2-羟丙基异丁烯酸酯、N,N-二甲氨基乙基异丁烯酸酯、N,N-二乙氨基异丁烯酸乙酯、丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、异丁烯酰胺、N-甲基异丁烯酰胺、N-乙基异丁烯酰胺、N,N-二甲基异丁烯酰胺、N,N-二乙基异丁烯酰胺、3-氯-2-羟基丙烯酸丙酯、2-羟丁基丙烯酸酯、6-羟己基丙烯酸酯、2-羟甲基异丁烯酸酯、2-羟丙基异丁烯酸酯、6-羟己基异丁烯酸酯、5,6-二羟己基异丁烯酸酯、 α -氯代丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸甲酯、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、叔丁基氨基乙基异丁烯酸酯、2-磺乙基异丁烯酸酯、异丁烯酸三氟乙酯、2-乙基异丁烯酸丁酯、异丁烯酸肉桂酯、异丁烯酸环戊酯、2-乙氧基异丁烯酸乙酯、异丁烯酸糠酯、异丁烯酸六氟异丙酯、3-甲氧基异丁烯酸丁酯、2-甲氧基异丁烯酸丁酯、2-硝基-2-甲基异丁烯酸丙酯、异丁烯酸辛酯、2-苯氧基异丁烯酸乙酯、2-苯基异丁烯酸乙酯、异丁烯酸苯酯、炔丙基异丁烯酸酯、异丁烯酸四氢糠酯、异丁烯酸四氢吡喃丙烯腈等。优选的丙烯酸类和异丁烯酸类单体包括丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸、异丁烯酸、2-羟基丙烯酸乙酯、2-羟基异丁烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯等。

丙烯酸类单体还可以包括包含交联官能团（如羟基、羧基、氨基、可交联的异氰酸根、环氧、烯丙基等）的丙烯酸盐（或酯）和异丁烯酸盐（或酯）。这类官能团可以通过这类官能单体或者通过用本领域技术人员所熟知的技术（例如酯化或酯基转移）使长链发生补充反应引入用本发明的方法制备的长链。

在本文中使用的术语“单链烯基芳香族单体”包括被单一的链烯基取代的芳香族化合物。适当的单链烯基芳香族单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、2-氯苯乙烯、对甲基苯乙烯等。优选的单链烯基芳香族单体是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

在本文中使用的术语“烯键式不饱和单体”包括单链烯基芳香族单体和丙烯酸类单体。如果在制备共聚长链期间需要其它类型的烯键式不饱和单体，可以将它包括在反应混合物中。例如，乙烯基乙酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮（vinyl pyrrolidone）、巴豆酸甲酯、巴豆酸和马来酐。

在反应填充物中烯键式不饱和单体（或单体混合物）的含量按反应填充物的重量计算通常从大约 60%至大约 100%，最优选从大约 90%至大约 100%。反应填充物的其余部分可以包括溶剂和必要时添加的引发剂。

在制备共聚长链时，单链烯基芳香族单体和丙烯酸类单体可以按任何比例混合，以使所获得的长链具备需要的性质。混合时，单链烯基芳香族单体与丙烯酸类单体的重量比通常在如下范围内，即大约 0.001:100 至大约 100:0.001，优选大约 1:100 至大约 100:1。

为了获得末端不饱和的长链，本发明的方法有选择地使用高反应温度或长停留时间。通常，停留时间越长，反应温度可以越低。

就均聚长链而言，如果反应温度在大约 180°C 与大约 270°C 之间，那么停留时间将大于 60 分钟，优选在大约 60 分钟至大约 120 分钟范围内。如果用于制备均聚长链的反应温度高于 270

℃，那么停留时间将大于5分钟，优选在大约10分钟至大约45分钟范围内。为制备均聚长链特别优选的反应温度介于大约275℃至大约500℃之间，更优选介于大约300℃至大约400℃之间，最优选介于大约315℃至大约350℃之间。

制备共聚长链时，如果反应温度在大约180℃与大约270℃之间，那么停留时间将大于60分钟，优选大于75分钟，最优选在大约75分钟至大约180分钟范围内。如果用于制备共聚长链的反应温度高于270℃，那么停留时间将大于5分钟，优选在大约10分钟至大约45分钟范围内。为制备均聚长链特别优选的反应温度介于大约275℃至大约500℃之间，更优选介于大约300℃至大约400℃之间，最优选介于大约315℃至大约350℃之间。此外，倘若反应填充物是丙烯酸单体和单链烯基单体的混合物，如果停留时间是60分钟或更少，那么反应温度必须高于310℃。为制备共聚长链特别优选的反应温度范围是大约315℃至大约500℃，更优选大约315℃至大约400℃，最优选大约315℃至大约350℃。

不必受理论束缚，我们认为在本发明的方法中使用的高反应温度和/或长停留时间有利于由聚合物的链 β -裂解反应支配链终止反应。在 β -裂解反应情况下，得到烯键式末端不饱和的聚合物。终止反应不导致产生活性的末端双键。因此，高温或较长的停留时间有利于产生带末端双键的聚合物，并且使DB/chain值接近1。

就包含单链烯基芳香族单体（即热引发单体）的反应混合物而言，反应通常是在本质上缺乏聚合引发剂的情况下进行的。我们认为缺乏引发剂也有利于由产生双键支配链终止。但是，在本发明的某些实施方案中，使用聚合引发剂可能是符合要求的，特

别是在反应混合物中热引发单体（如苯乙烯）的含量比较低的情况下。适合在本发明的方法中使用的引发剂是能够通过热分解形成自由基的化合物。在自由基分解过程中，适当的引发剂优选在大约 90°C 至大约 100°C 的温度范围内具有从大约 1 小时至大约 10 小时的半衰期。在显著低于 100°C 的温度下具有大约 10 小时半衰期的其它引发剂也是可以使用的。例如，适当的引发剂是脂肪族的偶氮化合物（如 1-叔戊基偶氮-1-氰基环己烷、偶氮二异丁腈和 1-叔丁基偶氮氰化环己烷）、过氧化物和氢过氧化物（如叔丁基过辛酸酯、叔丁基过苯甲酸酯、过氧化二枯基、过氧化二叔丁基（DTBP）、丁化过氧化氢（TBHP）、枯烯化过氧化氢等）。引发剂是优选与单体同时添加的。为此目的，它不是与单体进料混合就是作为独立的进料被添加到该工艺中。如果使用引发剂，它的剂量通常占单体混合物重量的大约 0% 至大约 10%。

如果需要，在本发明的聚合方法中可以使用大约 0% 至 40%（优选 0% 至 10%）的反应溶剂。在使用溶剂时，它可以在添加单体进料之前被添加到反应器中，或者与烯键式不饱和单体同时添加、或者作为独立的进料添加到反应器中。具体溶剂及其添加量可以依据所使用的单体、就所制备的长链而言它的最终用途、以及在控制反应参数方面的辅助作用来进行选择。

大多数常规的聚合溶剂或反应溶剂都可以在本发明制备低分子量聚合物的方法中使用。所使用的溶剂应当经过筛选，以保证该溶剂系统在反应条件下与所用的各种单体相容，即溶剂应当有适当的溶解本领以避免绝大部分聚合物沉淀。沸点较高的溶剂由于它们在高温下有较低的蒸汽压所以可以使用。这种高沸点溶剂的实例包括芳香醇，例如苯醇、甲苯醇等；醇醚和乙二醇醚、醇酯和乙二醇酯以及它们的混合物，例如二甘醇、“Cellosolve”（美国康涅狄格州，联合碳化物公司的注册商标）（乙二醇一乙

醚)、丁基化的 Cellosolve (乙二醇一丁醚)、Cellosolve 的乙酸酯(乙二醇一乙醚乙酸酯)、“Carbitol”(美国康涅狄格州,联合碳化物公司的注册商标)(二甘醇一乙醚)、甘醇二甲醚(如乙二醇二甲醚)和二甘醇二甲醚(如“Diglyme”(英国 I. C. I 公司的注册商标)(二甘醇甲醚))等。

脂肪醇(如异丙醇、丁醇、己醇和癸醇)也是可以使用的。再者,各种烃类馏份也是可以使用的,最优选的是 Solvesso150 或 Solvesso100 (Humble 油料和炼油公司的注册商标)。芳香族溶剂也可以使用,例如甲苯、二甲苯、枯烯和乙苯。

优选的是不用溶剂。但是,如果使用,溶剂的选择将取决于单体的组成并且无需过多的实验就能确定。

可以在反应混合物中使用但并非必要且本质上可以缺席的其它成分包括(i)链转移剂、(ii)其它聚合物或(iii)其它长链。这些附加成分的用途对于本领域技术人员是众所周知的,因此我们认为没有必要对它们做详细说明。

本发明的方法倾向于在能够实现连续混合的反应器中完成。适当的反应器包括那些使其中的物料得到充分混合的反应器。适用的反应器实例是带搅拌的罐式连续反应器(CSTR)、环管式连续反应器和管式反应器,例如活塞流反应器。此外,连续混合可以采用半分批反应器来实现,采用这种反应器是在某个时间周期内将单体送入反应器。其它可能采用的连续反应器结构包括多重 CSTR、与管式反应器结合的 CSTR、多重环管反应器和与管式反应器结合的环管反应器。在管式反应器中所需的混合可以利用静态混合器(如复杂的挡板)或通过挤出设备来实现。如果使用 CSTR,该反应器通常配备至少一个叶片式搅拌器,该

搅拌器由外部动力源（如电机）驱动使反应器中的物料混合。这种反应器还配备控制反应器中物料温度的设备，例如受适当的温控设备控制的反应器保温套，加热流体/冷却流体在该保温套中循环。

反应器中物料的压力变化范围从大约 25psig（172kPag）至大约 1000psig（6895kPag）。优选的是反应器中物料压力在大约 50psig（344kPag）至大约 600psig（4137kPag）范围内，最优选从大约 50psig（344kPag）至大约 300psig（2068kPag）。

在本发明中使用的带保障设备的示范反应器用图 1 描绘。带保温套的不锈钢的连续搅拌的 500 毫升罐式反应器（CSTR）2 最初可以用溶剂填充，以清除前一次运行的产物。将单体从单体进料储罐 1 经管道 11、进料泵 30 和管道 12 送入 CSTR。虽然在需要时可以将单体进料加热或冷却以实现热转移，但是，通常使单体进料保持在环境温度下。虽然为了避免过早聚合应当控制加热后进料的温度，但是由于反应混合物即填充物将被加热所以给进料加热通常是符合要求的。单体进料优选通过外径大约为 1/16 英寸（0.16cm）的管道在磁力搅拌器附近的表面下方进入反应混合物。优选的是在搅拌器的轴上保持一小股氮气流以阻止聚合物向上移动搅拌轴。为了提供温度控制，热油通过 CSTR 的保温套循环，排出后经管道 13、热油泵 31、管道 14、热油炉 3 送到管道 15。温度控制器 41 监视反应器中物料的温度和反应器保温套的温度并操作控制阀 51，以便通过分流使热油分别通过管道 16 和 19 以及通过管道 17、冷却器 4 和管道 18 和 19 进入 CSTR 的保温套，借此维持预定的反应温度。为了在 CSTR 中保持预定压力，将一部分反应混合物从反应器顶部排出，这部分将通过管道 20 流向由压力控制器 42 操作的控制阀 52。操作控制阀 53 使一小部分物料流通过管道 21 分流以供采样。如果需要，该方法可

以使用通过冷凝器 6 抽真空保持真空状态的采样罐 5，其中所述冷凝器有一个出口通向储罐 7，以便收集冷凝器 6 中形成的馏出液。在储罐 5 中收集的长链与在储罐 7 中收集的馏出液的组合重量可以用于计算有关该系统的总物料平衡。

可以在本发明中使用的带相关设备的另一种反应器用图 2 描绘。300 毫升电加热的带搅拌的罐式连续反应器 (CSTR) 2 最初可以用溶剂填充，以清除前一次运行的产物。在这个反应器系统中，单体从单体进料储罐 1 经管道 11、控制阀 50、管道 12、进料泵 30 和管道 14 进入 CSTR。单体进料通过外径大约为 1/16 英寸 (0.16cm) 的管道在磁力搅拌器附近的表面下方进入反应混合物。优选的是在搅拌器轴上保持一小股氮气流以阻止聚合物向上移动搅拌轴。为了在 CSTR 中保持预定压力，将一部分反应混合物从反应器顶部通过管道 15 排出，并且经过由压力控制器 40 操作的控制阀 51。离开控制阀 51 的产物经管道 16 进入储罐 4。给管道部分 15 和 16 加热以有利于产物的转移。

尽管已经介绍了几种适合在本发明的方法中使用的带搅拌的罐式连续反应器系统的实施方案，但是就可以使用的聚合反应器系统而言，决不仅限于此。例如，本领域技术人员所熟知的各种变化，如反应物的进料顺序、反应器的大小和各种温控设备等，都可以很容易地在本发明的方法中得以实现。

下面介绍的实施例倾向于说明本发明的某些优选的实施方案，并非意味着对本发明的限制。

实施例 1 制备苯乙烯均聚长链

停留时间和温度的作用

采用图 1 所示设备在不同的温度下使苯乙烯（100%）聚合。通过操作反应器的工作条件来改变在反应器中的平均停留时间。就每个实施例而言，用在前一次运行中用于清理的 Carbitol 填充反应器，然后将该反应器加热到反应温度。控制单体进入反应器的流速以获得预定的停留时间，然后使温度达到稳定状态。在采样之前使该工艺在稳定状态条件下持续一段时间，该时间至少是停留时间的 4 倍。停留时间、数均分子量（Mn）、重均分子量（Mw）和 D/chain 列于表 1、表 2 和表 3，这些数据表分别与在 288°C、316°C 和 343°C 下进行的反应相对应。Mn 和 Mw 是借助凝胶渗透色谱法用高性能液相色谱仪确定的（该仪器包括 PE Nelson 凝胶渗透色谱/空间排阻色谱数据系统、Waters 410 差示折光计、Waters 510 HPLC 泵和两个 Polymer Labs Pigel 10 μ m mixed bed 300 x 7.5mm 胶料筛析柱）。DBEQ 是借助链烯分析用威杰斯滴定法测定的，其中将过量的 ICl 乙酸溶液和过量的 KI 添加到长链样品中，然后用 Na₂SO₃ 反滴定过量的碘。然后，依据 Mn 和 DBEQ 计算 DB/chain。

表 1（288°C，0%引发剂）

实施例	停留时间（分钟）	Mn	Mw	DB/chain
1A	30	1060	1831	0.555
1B	60	872	1411	0.655
1C	90	718	1086	1.052

表 2 (316°C, 0%引发剂)

实施例	停留时间 (分钟)	Mn	Mw	DB/chain
1D	10	873	1365	0.882
1E	15	763	1108	0.858
1F	30	614	802	0.628
1G	60	535	659	0.633

表 3 (343°C, 0%引发剂)

实施例	停留时间 (分钟)	Mn	Mw	DB/chain
1H	10	532	658	0.953
1I	15	478	563	0.745
1J	30	431	484	0.477
1K	60	399	440	0.341

依据三个数据表的数据对比结果表明在停留时间相同时 Mn 和 Mw 的数值都随着温度增高而下降。每个数据表中的数据表明 Mn 和 Mw 的数值都随着停留时间增加而下降。在 288°C 下, DB/chain 的数值随停留时间延长而增大, 在停留时间为 90 分钟时该数值上升到 1.052。反之, 在 316°C 和 343°C 下, DB/chain 随着停留时间延长而下降。

实施例 2 用引发剂 DTBP 制备苯乙烯均聚长链

用图 1 所示设备在 316°C 下使苯乙烯聚合。与苯乙烯一起添加作为聚合引发剂的不同剂量的 DTBP (过氧化二叔丁基)。通过操作反应器使物料在反应器中的平均停留时间为 15 分钟。在采样之前使该工艺在稳定状态条件下持续一段时间, 该时间至少

是停留时间的 4 倍。DTBP 的剂量、数均分子量 (Mn)、重均分子量 (Mw) 和 D/chain 列于表 4。

表 4 (316°C, 15 分钟停留时间)

实施例	苯乙烯 (% w/w)	DTBP (% w/w)	Mn	Mw	DB/chain
2A	100	0.0	733.6	1077	0.91
2B	99.5	0.5	696.6	989.4	0.816
2C	99.0	1.0	685.7	955.4	0.908

这些数据表明, 添加 DTBP 倾向于降低 Mn 和 Mw。引发剂的作用是复杂的。不受理论束缚, 我们认为将引发剂添加到本身可热引发聚合的苯乙烯中时, 苯乙烯的转化得以增加 (因此降低了苯乙烯的浓度) 并因此降低了苯乙烯的热引发作用。作为结果, 尽管通常认为增加引发剂将由于增强终止反应而可能致使 DB/chain 的数值下降, 但是在将引发剂添加到包含热引发剂 (如苯乙烯) 的系统中时结果可能并非总是这样。

实施例 3 用引发剂 TBHP 制备苯乙烯均聚长链

用图 1 所示设备在 343°C 下使苯乙烯聚合。与苯乙烯一起添加作为聚合引发剂的不同剂量的 TBHP (叔丁化过氧化氢)。通过操作反应器使物料在反应器中的平均停留时间为 15 分钟。在采样之前使该工艺在稳定状态条件下持续一段时间, 该时间至少是停留时间的 4 倍。TBHP 的剂量、数均分子量 (Mn)、重均分子量 (Mw) 和 D/chain 列于表 5。

表 5 (343℃, 15 分钟停留时间)

实施例	苯乙烯 (% w/w)	DTBP (% w/w)	Mn	Mw	DB/chain
3A	100	0.0	484.7	595.9	0.775
3B	99.5	0.5	471.2	558.2	0.765
3C	99.0	1.0	470.4	556	0.743
3D	98.0	2.0	463	544.3	0.728

这些数据表明 Mn 和 Mw 随着 TBHP 剂量的增加而略有下降, 这类似于在实施例 2 中对 DTBP 的观察结果。但是, 在 343℃ 下 DB/chain 随 TBHP 剂量增加而呈现稳定下降的趋势, 这不同于采用 DBTP 引发剂在 316℃ 下获得的结果, 尽管这种下降是极为渐进的。

实施例 4 制备苯乙烯/丙烯酸共聚长链

用类似于图 1 所示的反应器使在苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸 (AA) 或甲基丙烯酸羟基乙酯 (HEMA) 共聚, 借此制备几种共聚长链。在每种情况下单体混合物都是由 70 wt% 的苯乙烯和 30 wt% 的共聚单体组成的, 并且反应温度是在 316℃ 和 343℃ 之间变化的。此外, 引发剂 (DTBP) 的剂量是在 0 和 0.5wt% 之间变化的。

实施例 5 制备聚丙烯酸丁酯的均聚长链 (反应温度 285℃)

用图 2 所示装置使丙烯酸丁酯 (BA) 聚合。首先, 将 6000g BA (100 份) 和 30g DTBP 添加到单体进料储罐中。将溶剂 (Carbitol) 从溶剂储罐注入反应器, 以填充该反应器。接下来, 将反应器的温度升高到 225℃ 并且借助压力控制器使反应器中的压力保持在 24 至 26 kg/cm₂ · G。然后, 以 22g/min 的速率将单

体进料注入该反应器。通过操作反应器使物料在反应器中的平均停留时间为 13.6 分钟。反应温度维持在大约 285℃。在采样之前使该工艺在稳定状态条件下持续一段时间，该时间至少是停留时间的 4 倍。每条链上的末端双键数 (TDB/chain) 是利用 ^1H 核磁共振光谱仪测定的。在 $\delta=4\text{ppm}$ 处的宽信号归于与羧基中的氧相邻的亚甲基，而在 $\delta=5.5\text{ppm}$ 和 $\delta=6.1\text{ppm}$ 处的信号则归末端双键。为了获得 TDB/chain，将归双键的面积与归亚甲基的面积之比乘以 Pn。反应温度、DTBP 的剂量、数均分子量 (Mn)、重均分子量 (Mw) (Mn 和 Mw 是借助凝胶渗透色谱法确定的) 和 D/chain 列于表 6。

实施例 6 制备聚丙烯酸丁酯的均聚长链 (反应温度 315℃)

以类似于实施例 5 的方式制备聚丙烯酸丁酯的均聚长链，不同之处在于反应温度为大约 315℃，停留时间是 12 分钟。Mn、Mw 和 D/chain 的数据列于表 6。

表 6

实施例	温度 (°C)	DTBP (%)	Mn	Mw	TDB/chain
5	285	0.5	1540	3000	0.71
6	315	0.5	1300	2570	0.95

实施例 7 制备丙烯酸共聚长链

以本质上类似于实施例 6 的方式制备丙烯酸共聚长链，不同之处在于使用 79.97%w/w 丙烯酸丁酯、19.99%w/w 丙烯酸和 0.04%w/w DTBP。所获得的共聚长链的 Mn、Mw 和 TDB/chain 数据列于表 6。

实施例 8 制备丙烯酸共聚长链

以本质上类似于实施例 7 的方式制备丙烯酸共聚长链，不同之处在于反应温度是 295℃。所获得的共聚长链的 Mn、Mw 和 D/chain 数据列于表 7。

表 7

实施例	温度 (°C)	DTBP (%w/w)	Mn	Mw	TDB/chain
7	315	0.04	1450	2920	0.85
8	295	0.04	1810	3790	0.97

实施例 9 制备丙烯酸共聚长链

以本质上类似于实施例 5 的方式通过使 67.6%w/w 丙烯酸己酯、19.35%w/w 丙烯酸羟基乙酯和 9.7%w/w 甲基丙烯酸羟基乙酯聚合来制备丙烯酸共聚长链。所获得的共聚长链的 Mn、Mw 和 TDB/chain 数据列于表 8。

实施例 10 用管式反应器制备苯乙烯均聚长链

苯乙烯均聚长链是用管式反应器制备的，该管式反应器是由浸没在填充了 MAROLOTHERM™ SH (Huls) 传热油的 600 毫升压力反应器中的外径为 1/16 英寸 (0.16cm) 的不锈钢管组成的。用电加热罩给 600 毫升的反应器加热，将传热油加热到所需的反应温度，随后泵送单体通过不锈钢管。通过改变单体进料速度或不锈钢管浸没在油中的长度或两者来改变停留时间。

借助在不锈钢管末端的压力控制阀将管中的压力控制在所需的预定值。在各种情况下，管式反应器中的压力都保持在大约

550 至 600psia (3792 至 4137kPaa) 之间。单体进料是 100% 的苯乙烯。各种反应温度和停留时间与所获得的苯乙烯均聚长链的 Mn、Mw 和 DB/chain 数据一起列于表 8。

表 8

实施例	温度 (°C)	停留时间 (分钟)	Mn	Mw	TDB/chain
9	270	12	1900	2920	0.75
10A	343	6.33	794	2640	1.1
10B	343	10.06	740	2600	1.2
10C	343	15.1	700	2675	1.2
10D	343	15.1	706	2710	0.9
10E	371	6.33	495	1285	1.1
10F	371	10.06	463	1190	1.0
10G	371	15.1	447	1205	0.8
10H	371	15.1	460	1290	0.9

实施例 11

(A) 制备末端不饱和的甲基丙烯酸羟基乙酯/苯乙烯共聚长链

边搅拌边将苯乙烯 (99.0%w/w) 和甲基丙烯酸羟基乙酯 (HEMA) (1.0%w/w) 的混合物送入空的 10 加仑 (37.9 升) 不锈钢反应器, 并且将反应器保温套设置在 321°C。以 3 lbs/min (1.36 kg/min) 的速度完成混合物进料, 直至将 46lbs (20.9 kg) 混合物送入反应器为止, 此刻将反应器的底部打开以允许产物以某种速度流出反应器, 该流出速度将维持恒定剂量的聚合反应物在反应器中, 从而导致 15 分钟停留时间。共聚长链被连续地送入薄膜蒸发器 (wiped film evaporator), 该蒸发器保持在 263°C 和 4.9Psiaa (33.8kPaa) 下。然后, 将所获得的共聚长链产品泵送出蒸发器并且收集起来。

(B)将 HEMA/苯乙烯共聚长链作为活性基材用于与丙烯酸反应

(i) 用前面制备的 HEMA/苯乙烯共聚长链和甲苯来制备 50/50 (wt)的混合物。将 40.75Ibs (18.5 kg) 这种混合物泵送到上述的反应器中。将该反应器加热到 165℃, 并且以 0.308 Ibs/min (0.14 kg/min) 的速度将 9.2 Ibs (4.2 kg) 丙烯酸 (96.75%w/w) 与 DTBP (3.25%w/w) 的混合物送入反应器。将反应器的温度升高到 260℃并保持 60 分钟。然后, 以大约 2.5 Ibs/min (1.13 kg/min) 的速度将聚合的混合物泵送到设定在 232℃和大约 5-8 psia (34.5-55.2kPaa) 下的薄膜蒸发器。所获得的丙烯酸接枝共聚长链被泵送出蒸发器并被收集起来。酸值、丙烯酸 (AA) 的转化百分比、Mn、Mw 和多分散性 (Pd) 列于表 9。

(ii) 将前面制备的 HEMA/苯乙烯的 50/50 (wt) 混合物和甲苯添加到反应器中 (42Ibs/19.1 kg)。反应器加热到 165℃并且将 8.9 Ibs (4 kg) 丙烯酸 (96.85%w/w) 与 DTBP (3.15%w/w) 的混合物送入反应器。反应器的温度升高到 200℃并且保持 60 分钟。然后, 将聚合的混合物泵送到处在上述条件下的薄膜蒸发器并收集丙烯酸接枝共聚长链。酸值、丙烯酸 (AA) 的转化百分比、Mn、Mw 和多分散性 (Pd) 列于表 9。

(iii) 将实施例 11B(i)生产的接枝共聚长链 (10 Ibs/4.5 kg) 和实施例 11A 生产的共聚长链 (20Ibs/9.1 kg) 添加到上述的 10 加仑 (37.9 升) 反应器中。将反应器加热到 176℃使反应器里面的成分熔融, 然后将温度降低到 165℃。接下来, 将丙烯酸 (49.2%w/w)、丙酮 (49.2%w/w) 和 DTBP (1.6%w/w) 的混合物 17.5 Ibs (7.9 kg) 以 0.58 Ibs/min (0.26 kg/min) 的速度添加到反应器中。接着再将 7.28Ibs (3.3 kg) 丙酮添加到反应器中, 以保持进料管道畅通。然后, 将反应器加热到 200℃并保持 60

分钟。然后，将聚合的混合物泵送到处在上述条件下的薄膜蒸发器并收集丙烯酸接枝共聚长链。酸值、丙烯酸（AA）的转化百分比、Mn、Mw 和多分散性（Pd）列于表 9。

表 9

实施例	酸值	AA 转化率	Mn	Mw	Pd
11B(i)	113	98%	940	1505	1.67
11B(ii)	67.4	73.4%	1130	1900	1.69
11B(iii)	143.6	78.9%	1375	2745	2.0

(C) 接枝共聚长链作为表面活性剂在乳液聚合中的用途

用管式反应器制备苯乙烯均聚长链

苯乙烯均聚长链是用管式反应器制备的，该管式反应器是由浸没在填充了 MAROLOTHERM™ SH (Huls) 传热油的 600 毫升压力反应器中的外径为 1/16 英寸 (0.16cm) 的不锈钢管组成的。将用电加热罩给 600 毫升的反应器加热，将传热油加热到所需的反应温度，随后泵送单体通过不锈钢管。通过改变单体进料速度或不锈钢管浸没在油中的长度或两者来改变停留时间。

边搅拌边将 420g 接枝共聚长链 (11B(iii)) 添加到 1000g 去离子水中，借此制备树脂溶液。接下来，添加 70g 氨水 (28%)。将这种混合物加热到 85℃ 并搅拌 30 分钟以使树脂溶解。然后，将 301.3g 树脂溶液和 93.8g 去离子水添加到 1 升的备有桨叶搅拌器和加热罩的烧瓶中。边搅拌边将这种混合物加热到 82℃。接下来，添加 7.64 g 20% 的过硫酸二铵水溶液并将反应器里面的东西静置 10 分钟。随后在 35 分钟里以恒定的速度添加 118.8g 苯

乙烯同时保持反应器温度在 82℃。然后将乳液聚合的混合物在 82℃下静置 60 分钟。所获得的溶液聚合物具有 48 纳米的数均粒径和 75 纳米的重均粒径。乳液粘度是 1690cps(1.69 帕斯卡秒)，固体含量 39.76%，pH 值 8.63。本发明的其它变化和改进方案对于本领域技术人员是显而易见的。本发明除了受权利要求书限制之外不受任何限制。

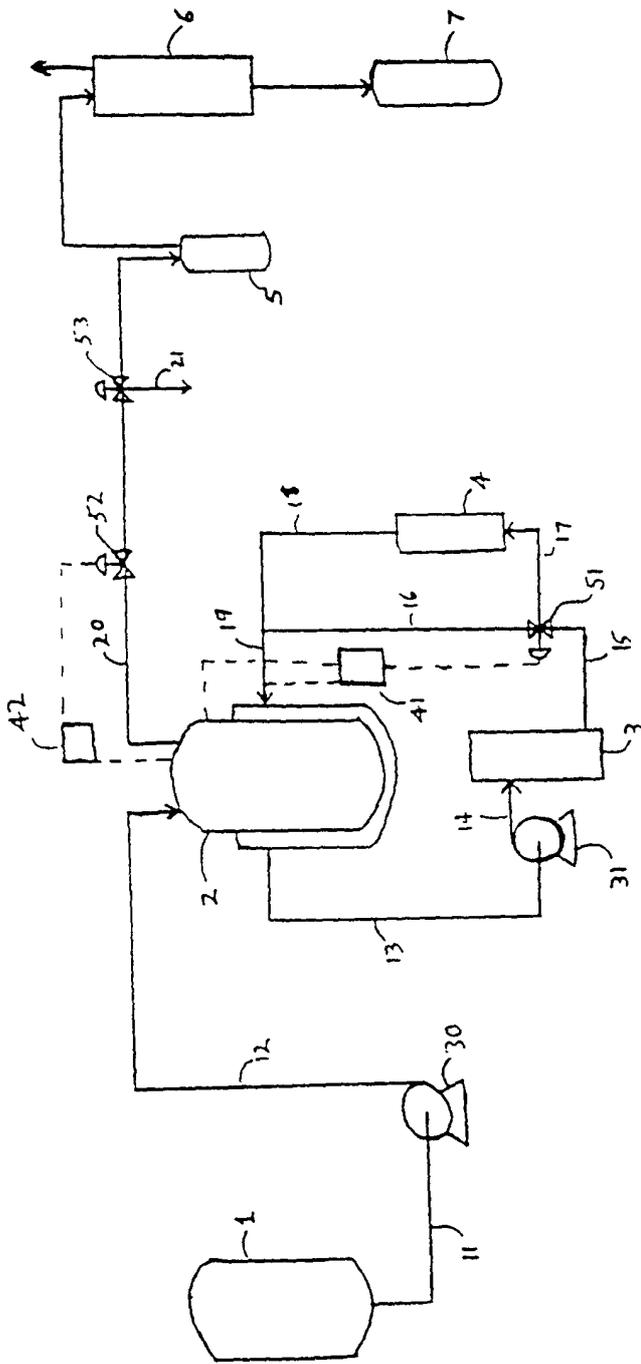


图 1

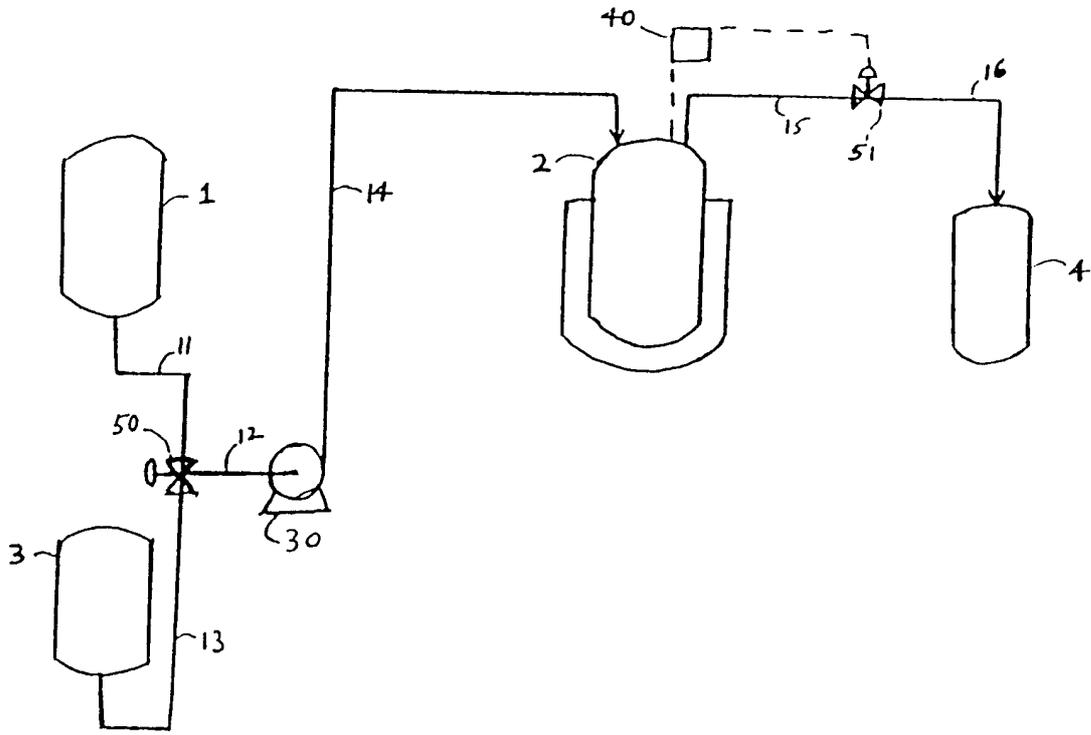


图 2