

[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 200480012907.4

[51] Int. Cl.

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439406C

[22] 申请日 2004.4.2

[21] 申请号 200480012907.4

[30] 优先权

[32] 2003.4.14 [33] EP [31] 03076088.8

[32] 2003.5.20 [33] US [31] 60/471,963

[32] 2003.12.17 [33] US [31] 60/530,222

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003661 2004.4.2

[87] 国际公布 WO2004/089999 英 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.11

[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 H·G·贝维布林克

F-J·霍格斯特格尔

[56] 参考文献

CN 1059917 A 1992.4.1

CN 1059912 A 1992.4.1

US 5905096 A 1999.5.18

审查员 迟韶华

[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 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

向苯乙烯聚合的悬浮方法中计量加料过氧化物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备含苯乙烯的(共)聚合物的悬浮聚合方法,其中该方法包括连续地或半连续地向反应混合物中计量加料引发剂的步骤,所述引发剂在它所计量加料的反应混合物的温度下具有指定的半衰期。本发明还涉及由所述方法得到的苯乙烯基(共)聚合物,和所述苯乙烯(共)聚合物在成型方法中的应用。

1. 一种用于聚合苯乙烯单体或含有苯乙烯单体的混合物的基本上无氯乙烯的悬浮聚合方法，其包括在聚合温度下从至少0.1%的单体已经发生聚合的时间点开始直到所有单体的至少70%发生聚合为止向反应混合物中连续地或半连续地计量加料选自过氧化酯、过氧缩酮、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、偶氮引发剂、过氧化酮和其混合物的引发剂的步骤，所述引发剂可以被官能化，其中至少一种引发剂在所述聚合温度下的半衰期为60分钟或更短，上述表述“基本上无氯乙烯”是指氯乙烯的量以全部单体的重量计低于1重量%。

2. 根据权利要求1的方法，其中过氧化酯为过氧化二碳酸酯和/或过氧化碳酸酯。

3. 根据权利要求1的方法，其中含有苯乙烯单体的混合物进一步包含选自醋酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯腈、丁二烯、(甲基)丙烯酸酯以及烯属不饱和聚合物的共聚单体。

4. 根据权利要求3的方法，其中烯属不饱和聚合物为聚丁二烯和丁苯橡胶。

5. 根据权利要求1的方法，其中将所述引发剂连续地或半连续地从至少0.5%的单体已经发生聚合的时间点开始直到基本上全部单体都发生聚合为止计量加料，其中术语“基本上全部单体都发生聚合”指在最终聚合产物中存在不到1,000ppm的单体。

6. 根据权利要求3的方法，其中将所述引发剂连续地或半连续地从至少0.5%的单体已经发生聚合的时间点开始直到基本上全部单体都发生聚合为止计量加料，其中术语“基本上全部单体都发生聚合”指在最终聚合产物中存在不到1,000ppm的单体。

7. 根据权利要求1-6任何一项的方法，其中所述引发剂选自取代的或未取代的过氧化二苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、偶氮引发剂及其混合物。

8. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中所述引发剂选自过氧化二苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)及其混合物。

9. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中反应温度为170℃或更低。

10. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中在至少0.5小时期间内连续地或半连续地计量加料至少部分引发剂。

11. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中以待聚合单体的重量计, 全部引发剂的组合用量为至少0.01重量%且全部引发剂的组合用量为至多5重量%。

12. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中在单体聚合程度不到80%时, 向反应混合物中加入或计量加料发泡剂。

13. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中引发剂或引发剂混合物以水分散液的形式计量加料。

14. 根据权利要求1-6任何一项的方法, 其中使用另外的引发剂来降低残余单体的浓度。

15. 根据权利要求14的方法, 用于制备可发泡性聚苯乙烯。

向苯乙烯聚合的悬浮方法中计量加料过氧化物

本发明涉及一种在悬浮液中聚合苯乙烯单体或含有苯乙烯的单体混合物而制备含苯乙烯的(共)聚合物的基本上不含氯乙烯的间歇方法,其中该方法包括在聚合温度下连续地或半连续地向聚合混合物中计量加料引发剂的步骤。本发明还涉及可由所述方法得到的苯乙烯基(共)聚合物,及所述苯乙烯(共)聚合物在成型方法中的应用。

用于聚合苯乙烯单体的方法在本领域里是已知的,例如参见US4,363,881及US6,153,658。这里描述了一种传统的方法,其中在间歇悬浮方法中在两个点加入过氧化物,但是其中所述过氧化物不计量加料。US5,189,069建议计量加料溶于单体中的引发剂以得到粒度受控的苯乙烯珠粒。使用的传统引发剂在计量加料温度下的半衰期超过一个小时。在EP-A-0234705和EP-A-0488025中公开了类似的方法,其中使用了不同的工艺,即在开始将引发剂溶液连续加料到单体中之前,在反应混合物中“种下”显著量的聚合物种粒。此外,在EP-A-0234705中,计量加料的引发剂在计量加料温度下的半衰期超过一个小时。US 5,905,096描述了另一种制备聚苯乙烯悬浮液的方法。此时形成含有过氧化物和发泡剂的预聚物,其随后被悬浮并反应至结束。所有这些方法目的都在于控制粒度,但是它们的缺点在于,如果可能的话,难以预先确定所述聚合物的分子量和控制聚合速率。另外,这些方法需要长的聚合时间且通常包括一个以上的反应步骤,并且引发剂往往以处于单体中的溶液形式加入,这会在它加入到所述反应器中之前出现不希望的(预)聚合,因此,可能是不安全的。

本发明的目的是提供一种用于制备苯乙烯基(共)聚合物(在本说明书中也称为“聚苯乙烯”)的聚合苯乙烯单体的方法,该方法能良好地控制分子量和分子量分布,从而得到可与传统方法的聚合物相比的聚合物,但是只需较短的聚合时间。在该方法中使用至少一种引发剂,该引发剂在满足本发明要求的同时全部或部分被计量加料。更具体地说,所述至少一种被计量

加料的引发剂的选择应该使得在给定的聚合温度设计下满足半衰期的要求。在本申请下文中该引发剂称作"所述引发剂"。本发明还包括这样的方法,其中计量加料引发剂的组合,条件是该引发剂的组合含有"所述引发剂"。应当注意到术语"引发剂"从这一点上看包含了这样的引发剂组合。还应当注意"所述引发剂"可与另外的引发剂组合使用。在这种情况下,后者可以单独计量加料或仅仅被加入而不被计量加料。

在本发明方法中,可以在苯乙烯单体聚合过程中控制聚苯乙烯的分子量和分子量分布,同时聚合设备的总体时空收率得到提高。

应当注意到,该方法不需要使用预聚合工艺或加入种粒。但是,如果希望的话,聚合物颗粒,特别是由较早的聚合批料产生的具有不希望的粒度的颗粒可以再循环。如果使用的话,超过50%的颗粒优选在反应混合物加热至聚合温度的过程中溶于单体中。

还注意到,WO 00/17245公开了一种方法,其中氯乙烯可以与苯乙烯在计量加料有过氧化物的悬浮方法中共聚。本方法不同于WO 00/17245的方法,不同之处在于本方法基本上不含氯乙烯,即指氯乙烯的量以全部单体的重量计低于1重量%,优选低于0.1重量%。优选的是,本方法过程中完全不含氯乙烯,以避免该方法过程中压力增大并避免环境问题。正如本领域已知的那样,氯乙烯聚合的聚合动力学与其它烯属不饱和单体的动力学有极大的不同,因为在含氯乙烯的聚合方法中参与到单体反应中的链转移是占优势的。这导致的主要不同之处在于,氯乙烯聚合物的分子量大大取决于聚合温度,而在形成聚苯乙烯的时候情况却不是这样。

在引发剂的计量加料过程中将形成聚合产物。因此,在一段时间之后将引发剂计量加料至单体和聚合产物的混合物中。优选的是,将引发剂在至少0.5小时,更优选至少1小时的期间内连续地或半连续地计量加料。当以间歇方式制备大量聚合物时,根据需要的分子量,加料时间可能多至5小时或更多。从工业和技术角度看,引发剂的连续计量加料较半连续的计量加料更为优选。

优选的是,向聚合混合物中计量加料引发剂在至少20%,优选至少40%,更优选至少70%的单体发生聚合的时间段内半连续地或连续地进行。

如果选择半连续操作,在计量加料小部分引发剂的聚合温度下有多个(优选4个或更多个)时段。倘若希望这样,半连续和连续操作就可以合并,从而在一定时段(较长或较短)内多次计量加料引发剂。

最优选的是,引发剂的连续或半连续计量加料从至少1%,优选至少0.5%,更优选至少0.1%,最优选没有单体发生聚合的时间点开始直到至少70%,优选至少80%,更优选至少90%单体,最优选单体基本上全部发生聚合为止。"基本上全部发生聚合"指在最终的聚合产物中存在低于1000ppm的单体。

术语"连续"还包括以可变的速率和可变的时间间隔连续加料。以可变的速率加入引发剂对于以最优方式利用聚合反应的冷却能力和防止聚合反应过程中所谓的"失控"是有好处的。术语"半连续"指的是其中多个部分的引发剂加入到聚合混合物中的加料方法。如果在短间隔内加入多个部分引发剂,则接近于连续加料方法。

在一个实施方案中,本发明方法涉及另外还包含共聚单体的含苯乙烯单体的混合物的聚合。在该实施方案中,优选含苯乙烯的单体混合物含有以全部单体的重量计至少50重量%的苯乙烯。可以使用的共聚单体是通用的类型,且优选选自醋酸乙烯酯,乙烯,丙烯,丙烯腈,丁二烯和(甲基)丙烯酸酯,并包括烯属不饱和聚合物,如聚丁二烯和丁苯橡胶。尽管不太优选,但是也可与偏二氯乙烯共聚。更优选的是,被聚合的单体中至少80重量%是苯乙烯,最优选的方法是基本上全部单体都是苯乙烯的方法。

在本发明方法中,对于引发剂的半衰期要求应使所述引发剂当在聚合温度下存在于反应混合物中时能在60分钟或更短时间里分解50%或更多(基于摩尔量)。优选的是,在聚合温度下在反应混合物中的半衰期少于50分钟,更优选少于40分钟,甚至更优选少于30分钟,最优选少于15分钟。同时,在聚合温度下在反应混合物中的半衰期超过0.5分钟,更优选超过1分钟,甚至更优选超过2.5分钟,最优选超过5分钟。最小半衰期是0.5分钟或更多,否则引发剂将是无效的。据信,所述在更短的半衰期下是无效的是因为这样的事实:引发剂在分解之前,引发剂应该有时间穿过反应混合物迁移至聚合物/单体相,而这两相相互是不连续的。因为氧化还原引发体

系通常几乎在瞬间形成自由基，因此，这样的引发体系同样是不太优选的。

令人惊讶的是，我们发现，传统的苯乙烯悬浮聚合方法可以通过利用计量加料技术的组合和选择适当的引发剂而得到改善。仅仅使用传统的过氧化物和通过提高聚合温度使它更快地分解将得到平均分子量降低的聚合物。仅仅计量加料传统的过氧化物将导致聚合时间减慢，而不是更快。但是，这两个措施的结合，即把过氧化物更快分解和将其计量加料这二者相结合则会使得在缩短的聚合时间里得到平均分子量与传统产物类似的产物。

优选的是，聚合温度至多为170℃。优选的是，反应温度为150℃或更低，更优选130℃或更低。

使用的所有引发剂的半衰期都可通过传统的在单氯苯中的热分解研究进行测定，正如本领域已知的那样(参见例如Akzo Nobel，编号为10737的简介材料，"Initiators for high polymers(高聚物用引发剂)")。

通过使用一种或多种另外的引发剂，我们发现，与不同之处在于引发剂不被计量加料和计量加料方法未予优化的传统方法相比，可以实现同样的或更低的单体残留浓度。因此，优选不仅计量加料所述引发剂而且还使用一种或多种另外的引发剂。如果这种另外的引发剂用于本方法中，它们中的每一种在聚合温度下在反应混合物中的半衰期优选少于120分钟，更优选少于60分钟，甚至更优选少于30分钟，最优选少于10分钟，且优选超过0.05分钟，更优选超过0.5分钟，甚至更优选超过2.5分钟，最优选超过5分钟。所述一种或多种另外的引发剂一次性加入到聚合混合物中或计量加料到聚合混合物中。

优选的是，基本上所有计量加料的引发剂都满足所述半衰期要求。更优选的是，基本上所有用于本方法的引发剂都满足所述半衰期要求。

注意到，术语“引发剂”以其经典含义用于本文中，以用来指那些产生随后引发聚合反应的自由基的化合物。因此，当为了在聚合条件下(全部或部分)存留下来，例如这样它们就会存在于最终聚合物中作为阻燃剂协同剂而使用某些热不稳定的化合物时，不分解的部分就不被看作是根据本发明的引发剂。

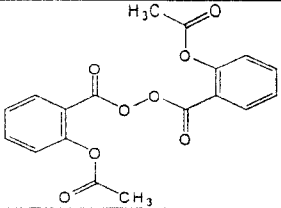
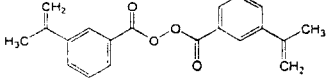
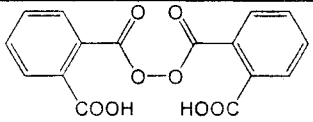
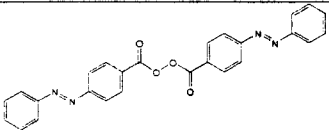
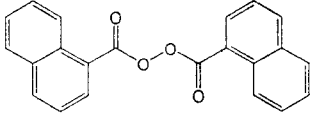
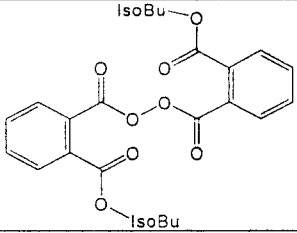
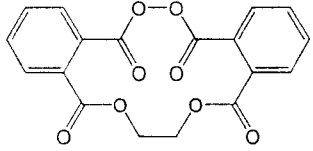
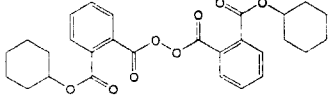
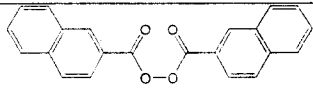
可被计量加料并满足引发剂的所述半衰期要求(取决于实际的聚合温

度)的适当类型的引发剂的实例是过氧化二碳酸酯, 过氧化碳酸酯, 过氧化酯, 过氧缩酮, 二酰基过氧化物, 二烷基过氧化物, 偶氮引发剂, 过氧化酮及其混合物。这些引发剂每分子可含有一个或多个过氧和/或偶氮片断。任选的是, 这些引发剂还被一个或多个官能团, 例如胺、磷酸根、酯、醚和/或醇基进一步官能化。可最大程度地减少聚合时间的同时仍然使聚合物具有通常分子量被发现适用于这样的产品, 该产品选自具有过氧化二苯甲酰片断或1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷片断的过氧化物和偶氮引发剂。

具有过氧化苯甲酰片断的优选化合物及其半衰期列于表1中。

表1

化合物	名称	半衰期数据			
		T10	T2	A	Ea
	过氧化双(2-氯苯甲酰)	66	81	5.68E+19	159
	过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)	55	73	4.02E+14	121.5
	过氧化二苯甲酰	71	91	6.94E+13	122.35
	过氧化双(4-氯苯甲酰)				
	过氧化二(2-甲基苯甲酰)	61	79	3.80E+14	123.4
	过氧化双(3-甲基苯甲酰)				
	过氧化二(4-甲基苯甲酰)	70	88	5.11E+15	134.3
	过氧化双(4-叔丁基苯甲酰)	72	90	5.49E+14	128.4

	过氧化双(2-乙酰氧基苯甲酰)				
	过氧化双(3-异丙烯基苯甲酰)				
	过氧化二邻苯二甲酰				
	过氧化双(4-苯基偶氮苯甲酰)				
	过氧化双(1-萘甲酰)	47	62	1.30E+17	133.4
	过氧化双(2-异丁氧基羰基苯甲酰)	75	88	7.14E+21	176.9
	1,2,7,10-四氧杂-3,6,11,14-四氧代-4,5,12,13-二苯并环十四烷				
	过氧化双((2-环己基氧基羰基)苯甲酰)	74	89	1.18E+20	164.7
	过氧化双(2-萘甲酰)	75	92	2.90E+17	147.8

在上表中，T10是化合物的半衰期为10小时时的温度(°C)，T1是化合物的半衰期为1小时时的温度(°C)，Ea是活化能，单位为J/mol，以及A是阿仑尼乌斯频率因子，单位为s⁻¹。使用传统的阿仑尼乌斯方程，可以计算聚合温度下的半衰期。

更优选的是取代或未取代的过氧化二苯甲酰，1,1-二(叔丁基过氧

化)-3,3,5-三甲基环己烷, 2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷, 1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷和偶氮引发剂。最优选过氧化二苯甲酰, 1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷, 2,2'-偶氮二(异丁腈)和2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。市售的引发剂可以以如下所列商品名获得: 如Trigonox[®] 99, Trigonox[®] SBP, Trigonox[®] EHP, Trigonox[®] 131, Trigonox 141, Trigonox[®] 21S, Perkadox[®] 16, Trigonox[®] 27, Trigonox[®] 22, Trigonox[®] 29, Trigonox[®] 25, Trigonox[®] 125, Trigonox[®] 121, Trigonox[®] 421, Trigonox[®] 425, Perkadox[®] AMBN, Perkadox[®] AIBN, Perkadox[®] LW-75, Perkadox[®] 12和Laurox。

用于本方法的另外的引发剂不同于所述引发剂, 但是可以选自同组化合物。

若反应混合物在聚合温度或接近聚合温度下配制一称作热启动方法, 则不要求在反应混合物达到反应温度之前加入一定量的引发剂并在反应温度下计量加料剩余引发剂。但是, 同样在热启动方法中, 在聚合之前一次性向反应混合物中加入以单体的组合重量计不超过10重量%, 优选不超过5重量%的引发剂可能是有益的。然后可以在反应温度下连续地或半连续地计量加料所述引发剂。若使用这一程序, 则在单体、溶剂及其它可能的组分已经混合后, 加入第一引发剂作为最后的成分。如果在反应混合物中存在一定量的聚合抑制剂(捕获自由基的物种), 则特别优选该程序。如果存在这样的自由基清除剂, 例如因为它作为单体组分包含在单体中(通常作为稳定剂加入), 那么最初计量加料的引发剂将与所述清除剂反应, 从而防止聚合反应的起动延迟。

优选的是, 另外的引发剂的类型和量的选择应使最终的聚合产物中单体残余量不到5,000mg/kg单体, 优选不到2,000mg/kg单体, 更优选不到1,000mg/kg单体。

用于本发明方法的引发剂的总量在通常用于聚合方法的范围之内。通常优选的是, 以待聚合单体的重量计, 使用所有引发剂量的至少为0.01重量%, 更优选至少0.05重量%, 最优选至少0.1重量%, 并优选至多5重量%, 更优选至多3重量%, 最优选至多1重量%。

向反应器中计量加料通常以如下方式进行: 计量加料引发剂本身(纯

的), 作为与一种或多种溶剂的混合物或溶液形式计量加料, 或作为分散液进行计量加料。适合的溶剂优选选自水, 传统的有机溶剂, 单体, 发泡剂(如戊烷, 异戊烷等)及其混合物。出于安全或质量控制的原因, 可能不优选与单体的混合物。优选使用引发剂的分散液, 更优选水分散液。最优选使用引发剂在水中的悬浮液, 如40重量%的过氧化二苯甲酰水悬浮液。所述悬浮液可以是得自Akzo Nobel Polymer Chemicals的商品名为Perkadox® LW-40的市售产品。若使用溶剂如醇, 则它们可以在聚合方法之后在聚合物的后处理过程中除去。如果使用的话, 有利的是, 使用不会对溶解于其中的引发剂的热稳定性造成不利影响的溶剂, 这可通过分析引发剂在所述溶剂中的半衰期温度(半衰期是1小时时的温度)得到确认。可以与大多数引发剂一起使用的溶剂的一个实例是异十二烷。如果计量加料引发剂的分散液, 则该分散液可以是引发剂自身的分散液, 或是所述引发剂的溶液的分散液。优选的是, 所述分散液是水分散液。优选的是, 使用稀释的引发剂溶液或分散液, 以确保引发剂与聚合混合物的快速混合, 从而使引发剂的利用更为充分。因此, 优选使用引发剂浓度为至少0.1重量%, 更优选至少0.5重量%, 最优选至少2重量%且最多60重量%, 更优选最多25重量%, 最优选最多15重量%的引发剂的混合物、溶液或分散液。

所述聚合方法是悬浮方法, 其中反应混合物是含单体相在含水介质中的分散液。在这些方法中可以使用常用的添加剂。例如, 对于水悬浮液, 可以存在一种或多种常用添加剂如表面活性剂, 链转移剂, 保护胶体, 防污剂, pH缓冲剂, 阻燃剂, 阻燃协同剂等。发泡剂可在聚合方法开始时或进行过程中加入。由于存在苯乙烯单体和发泡剂, 因此, 这种方法至少部分在加压反应器中进行。添加剂的组合重量以所有单体的组合重量计优选为最多20重量%。

由于本方法具有缩短的聚合时间, 因此, 如果使用发泡剂的话, 优选在比传统方法更早的阶段加入发泡剂。更优选的是, 部分或全部发泡剂在单体聚合程度不到80%, 优选不到60%, 最优选不到50%时引入到反应混合物中。适合的方法发现是在聚合开始后的一个小时内计量加料或加入发泡剂的方法。本发明最优选的方法是用于制备可发泡聚苯乙烯(EPS)的包括

使用发泡剂的间歇悬浮聚合方法。

除了以可变的速率计量加料引发剂有利于以最优的方式利用聚合反应的冷却能力这一事实之外，还发现，在聚合方法过程中改变计量加料速率对于得到经济的聚合方法和获得具有希望分子量的聚合产物是有益的。通过在一个批次过程中改变计量加料速率，可以制备具有多峰分子量分布的聚合物。例如，通过在两个时段内使用不同的计量加料速率可以在同一批次中产生双峰型分子量分布。这种具有双峰型分子量分布的聚合物混合物具有可用于改进聚苯乙烯的可发性的低分子量部分和可用于改进聚合物机械性能的高分子量部分。

另外还发现，可以用较短的时间制备出分子量与传统方法所得聚合物基本上相同的聚合物，仅有的不同之处在于，受控计量加料引发剂和优化用于计量加料方法的引发剂。

聚合之后，对所得(共)聚合物(或树脂)优选以本领域常见的方式进行处理。这样得到的聚合物可以进行常见的单体减少、干燥和/或筛分步骤。在这些一个或多个步骤之后，可以进行例如发泡步骤。如在传统的EPS方法中那样，可用常见的方式降低聚合产物中残余单体的含量；优选通过在本方法中引入第二步骤，在该第二步骤中反应温度高于引发剂被计量加料的第一步中使用的温度，通常大约是110-170℃，并优选存在一种或多种半衰期温度如前所定义的另外的引发剂，如过氧化苯甲酸叔丁酯，叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯，过氧化二异丙苯或叔戊基过氧-2-乙基己基碳酸酯。这些另外的引发剂可以在聚合方法开始时或进行过程中加入。所得树脂的特征在于，在60℃下干燥1小时并筛分之后，其优选含有不到50ppm，更优选不到40ppm，最优选不到25ppm的残留引发剂。

所得树脂的进一步特征在于，其重均分子量(Mw)优选至少为100,000g/mol，更优选至少125,000g/mol，最优选至少150,000g/mol且其Mw优选至多为500,000g/mol，更优选至多450,000g/mol，最优选至多350,000g/mol，所述Mw是根据传统的凝胶渗透色谱技术使用聚苯乙烯为标准测定的。

本发明还涉及可由上述方法得到的苯乙烯基(共)聚合物，以及该苯乙

烯(共)聚合物在包括将该(共)聚合物加热以制备发泡制品的成型方法中的应用。

本发明将通过以下非限定性实施例加以描述。

实施例1-4及对比例A-D

实验1-4及A-D的概述:

BPO, PxL (Perkadox[®] LW-75) 过氧化二苯甲酰(引发剂), Akzo Nobel出品。

Tx-117 (Trigonox[®] 117) 叔丁基过氧2-乙基己基碳酸酯(另外的引发剂), Akzo Nobel出品。

Tx-131 (Trigonox[®] 131)叔戊基过氧2-乙基己基碳酸酯(另外的引发剂), Akzo Nobel出品。

向装有挡板、三叶搅拌器、压力传感器、引发剂计量加料管线和氮气吹扫装置的控温的1升不锈钢Büchi反应器中, 加入1.25克磷酸三钙。然后加入230克水, 20克0.1重量%的Nacconol[®] 90G (Stephan Chemie Co.出品)水溶液和10克0.5重量%的Gohsenol[®] C500 (Nippon Gohsei出品)水溶液的溶液并搅拌约5分钟。向该反应器中加入220g苯乙烯单体。将反应器抽真空几次以除去氧, 加入氮气进行保护, 关闭反应器, 加压, 并在45分钟内加热至聚合温度。对于对比例A-D, 聚合温度为90℃。在90℃下保持255分钟后, 将温度在60分钟内升至120℃。该温度保持120分钟。然后, 将整个体系冷却至室温。

在实施例1-4中, 通过压力泵在110℃的聚合温度下进行引发剂的计量加料。在不使用戊烷的实施例中, 将Perkadox[®] LW-75以在30克苯乙烯中的溶液形式在90分钟内计量加料。在190分钟后, 在15分钟内将另外的引发剂以在5克苯乙烯中的溶液形式加入。在使用戊烷的实施例中, 以在苯乙烯和戊烷(30克/15克)中的溶液形式加入BPO, 而另外的引发剂在190分钟的聚合时间之后以在5克戊烷中的溶液形式在15分钟内加入。在所有实施例1-4中, 在110℃的温度下聚合190分钟后, 将温度在30分钟内升高至120℃。这一温度保持80分钟。然后, 将反应器的内容物冷却到室温。

结果列于下表。可以看出, 通过计量加料引发剂(实施例1-4), 可以得

到其平均分子量(Mw和Mn)和多分散性与在其中引发剂不计量加料且温度较低的实施例(对比例A-D)相同的EPS。在没有使用戊烷的计量加料实验中(实施例3-4),同样得到了与其中不使用戊烷的非计量加料实验(对比例C-D)相同的低残留苯乙烯值。

实施例	1	2	3	4	A	B	C	D
	加戊烷		不加戊烷		加戊烷		不加戊烷	
另外的引发剂	Tx-117	Tx-131	Tx-117	Tx-131	Tx-117	Tx-131	Tx-117	Tx-131
Mw产品($\times 1000$)g/mol	221	191	265	260	243	195	275	251
Mn产品($\times 1000$)g/mol	79	72	85	84	85	78	101	87
D(Mw/Mn)	2.8	2.6	3.1	3.1	2.9	2.5	2.7	2.9
苯乙烯残留(重量%)	1.76	4.14	0.17	0.28	0.75	0.66	0.31	0.19
聚合时间	300	300	300	300	480	480	480	480
BPO量(meq/100g苯乙烯)	1.24	1.24	1.24	1.24	0.98	0.98	0.98	0.98
BPO计量加料时间(min)	90	90	90	90	0	0	0	0
另外的引发剂量(meq/100g苯乙烯)	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
另外的引发剂的计量加料时间(min)	15	15	15	15	0	0	0	0
引发温度($^{\circ}\text{C}$)	110	110	110	110	90	90	90	90
最高聚合温度($^{\circ}\text{C}$)	120	120	120	120	120	120	120	120

实施例5-9和对比例E:

Px-BC (Perkadox[®] BC-FF) 过氧化二异丙苯, Akzo Nobel出品

重复前述实施例程序,不同之处在于加入260克水。在实施例5, 8和9中,另外的引发剂分别在反应开始后的180、160和135分钟添加至聚合反应中。在实施例6、7和E中,另外的引发剂在聚合开始前一次性加入。

在实施例5和8中,在于110 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合190分钟后,在15分钟(实施例5)或30分钟(实施例8)内将温度升至120 $^{\circ}\text{C}$ 。这一温度保持50分钟(实施例5)或80分钟(实施例8)。

在实施例7中,在于110 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合175分钟后,在60分钟内将温度升至130 $^{\circ}\text{C}$ 。这一温度保持100分钟。在实施例6中,在于110 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合155分钟后,在30分钟内将温度升至120 $^{\circ}\text{C}$ 。这一温度保持65分钟,然后在15分钟内将温度升至150 $^{\circ}\text{C}$,且该温度保持95分钟。

结果列于下表。可以看出,在分子量和分子量分布方面,在本发明聚合方法中得到的聚苯乙烯与用传统方法所得的聚苯乙烯相当,但是本发明

方法需要的聚合时间更短。

(对比)实施例	5	6	7	8	9	E
引发剂	Px-L W75	Px-L W75	Px-L W75	Px-L W40	Px-L W40	Px-L W75
另外的引发剂	Tx-131	Tx-117	Tx-BC	Tx-131	Tx-131	Tx-117
Mw产品(×1000)g/mol	260	229	231	284	279	243
Mn产品(×1000)g/mol	84	75	72	92	102	101
D(Mw/Mn)	3.1	3.1	3.2	3.1	2.8	2.7
苯乙烯残留(重量%)	0.28	0.10	0.50	0.17	0.07	0.31
聚合时间	300	370	325	300	300	480
BPO量(meq/100g苯乙烯)	1.24	0.83	1.53	1.24	0.98	0.98
BPO计量加料时间(min)	90	90	90	75	80	0
另外的引发剂量(meq/100g苯乙烯)	0.46	0.87	0.46	0.46	0.46	0.46
另外的引发剂的计量加料时间(min)	15	0	0	5	5	0
引发温度(℃)	110	110	110	110	110	90
最高聚合温度(℃)	120	150	130	120	120	120

实施例10-11

Px L W40 (Perkadox[®]-L W40-TCP) 过氧化二苯甲酰悬浮液, Akzo Nobel出品

重复实施例5的程序, 不同之处在于不使用另外的引发剂。在实施例10中, 使用Px L W40。过氧化物悬浮液以稀释的悬浮液形式计量加料(在30克水中, 反应开始时水的注入量根据这一量进行校准)。在实施例11中使用Perkadox[®] L W-75, 并以在30克苯乙烯中的溶液形式计量加料。必需控制苯乙烯溶液的温度以免溶液自身发生聚合。

结果如下:

	实施例10	实施例11
转化率(%)	99.0	83
单体残留(%)	1.02	17
Mw	245000	185000
Mn	88000	70000
分散性	2.8	2.6

可以看出, 对于本发明方法而言, 使用 BPO 悬浮液较使用 BPO 溶液更为优选。