[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 2/38

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98806976.8

[43]公开日 2000年8月9日

[11]公开号 CN 1262692A

[22]申请日 1998.5.8 [21]申请号 98806976.8
[30]优先权
[32]1997.5.8 [33]AU [31]PO6696
[86]国际申请 PCT/AU98/00337 1998.5.8
[87]国际公布 WO98/50436 英 1998.11.12
[85]进入国家阶段日期 2000.1.7
[71]申请人 单一检索有限公司
地址 澳大利亚新南威尔士州
[72]发明人 T·达维斯 R·吉尔博特
D·库库尔
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 罗才希

权利要求书2页 说明书8页 附图页数5页

[54]发明名称 微乳液条件下的聚合反应

[57]摘要

一种形成聚合物的方法，该方法包括：a)形成一种包括下述的微乳液，i)一种 单体，ii)包括一种含钴的链转移剂的非水溶液，和 iii)一种水溶液；以及 b)在 引发剂存在下使微乳液反应足够时间，以形成聚合物。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权　利　要　求　书

1. 一种形成聚合物的方法，该方法包括:

a) 形成一种包括下述的微乳液，

i)一种单体，

ii)包括一种含钴的链转移剂的非水溶液，和

iii)一种水溶液；以及

b) 在引发剂存在下使微乳液反应足够时间，以形成聚合物。

2. 权利要求1的方法，其中单体选自甲基丙烯酸酯衍生物，丙烯酸酯衍生物，丙烯酸，丙烯酸-α-羟基甲酯，甲基丙烯腈，α-羟基甲基丙烯腈，苯乙烯和苯乙烯衍生物。

3. 权利要求2的方法，其中甲基丙烯酸酯衍生物选自甲基丙烯酸甲酯(MMA)，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸和甲基丙烯酸-2-羟乙酯。

4. 权利要求2的方法，其中苯乙烯衍生物为α-甲基苯乙烯。

5. 权利要求1至4任一项的方法，其中微乳液通过疏水性物质稳定。

6. 权利要求5的方法，其中疏水性物质包含在非水溶液中。

7. 权利要求5或6的方法，其中疏水性物质选自链烷烃和脂肪醇。

8. 权利要求7的方法，其中链烷烃为十六烷，脂肪醇为十六烷醇。

9. 权利要求1至8任一项的方法，其中含钴链转移剂在非水溶液和水溶液之间平均分配。

10. 权利要求9的方法，其中含钴链转移剂为钴肟氟化硼(COBF)。

11. 权利要求1至8任一项的方法，其中含钴链转移剂主要驻留在非水溶液中。

12. 权利要求11的方法，其中含钴链转移剂为四苯基钴肟氟化硼(COPhBF)。

13. 权利要求1或12任一项的方法，其中引发剂在微乳液形成前引入。

14. 权利要求1或12任一项的方法，其中引发剂在微乳液形成后引入。

15. 权利要求 1 或 14 任一项的方法，其中引发剂选自过氧化物，过硫酸盐，偶氮类引发剂和氧化还原引发剂。

16. 权利要求 15 的方法，其中过硫酸盐引发剂选自过硫酸钾(KPS)，过硫酸铵和过硫酸钠。

17. 权利要求 15 的方法，其中偶氮类引发剂选自偶氮二异丁腈(AIBN)，偶氮二氰基戊酸和偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物。

18. 权利要求 15 的方法，其中氧化还原引发剂选自铁催化剂、焦亚硫酸钠（sodium metabisulfate）和甲醛磺酸钠。

19. 权利要求 1 至 18 任一项的方法，其中水溶液包含一种或多种表面活性剂。

20. 权利要求 19 的方法，其中表面活性剂选自阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。

21. 权利要求 20 的方法，其中表面活性剂为十二烷基硫酸钠(SDS)。

22. 权利要求 1 或 21 任一项的方法，其中在 65℃和环境压力下控制反应等温进行。

23. 由权利要求 1 至 22 任一项方法制得的聚合物。

说　明　书

微乳液条件下的聚合反应

技术领域

本发明涉及一种通过乳液聚合形成聚合物的方法，特别是在微乳液（miniemulsion）条件下形成聚合物的方法。

背景技术

乳液聚合是广泛使用的制备多种工业用胶乳的商业方法。典型地，乳液聚合用于制备高分子量的聚合物，然而近一段时间来，对于特殊的产品应用，其制备相当低分子量的聚合物的优势变得越来越明显。对于在自由基溶液/本体聚合和乳液聚合中降低分子量，催化链转移已成为一种高度有效的合成手段。

在乳液聚合反应中使用催化链转移剂的局限性，已在现有技术中被确认。首先，这种聚合反应导致催化活性随时间而损失。例如，在钴肟(cobaloximes)用作链转移剂时，这已被注意。此外还已被注意的是，形成氧原子为中心的过氧化物自由基的引发剂，对反应有不利的影响，导致催化剂的破坏。对于氧原子为中心的过硫酸盐自由基，也已注意到类似的行为。后面的这一问题对于商业应用来说是非常不便的，因为过硫酸盐是经常选择的引发剂。

本发明人现已惊奇地发现，解决现有技术中存在的问题的一个努力方向是，通过在微乳液条件下进行链转移聚合反应，而从初级引发剂自由基中分离链转移剂。

在微乳液聚合中，起始单体液滴约100nm的尺寸，比通常乳液聚合约1μm的尺寸要小得多。由于这一尺寸上的差别，粒子成核主要在单体液滴中进行，而不是生成一个新的粒子相。

发明内容

本发明的第一方面在于一种形成聚合物的方法，该方法包括：

a）形成一种包括下述的微乳液，

i)一种单体，

ii)包括一种含钴的链转移剂的非水溶液，和

iii)一种水溶液；以及

b) 在引发剂存在下使微乳液反应足够时间，以形成聚合物。

聚合反应的引发剂可在微乳液形成前包含在反应中，或者在微乳液中包含在反应中。

本发明中可使用种种单体，包括甲基丙烯酸酯衍生物，丙烯酸酯衍生物，丙烯酸，丙烯酸-α-羟基甲酯，甲基丙烯腈，α-羟基甲基丙烯腈，苯乙烯和苯乙烯衍生物。甲基丙烯酸酯衍生物可选自甲基丙烯酸甲酯(MMA)，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸和甲基丙烯酸-2-羟乙酯。苯乙烯衍生物优选α-甲基苯乙烯。然而应当说明的是，本发明并不限于这些单体。

本发明中可使用种种具有不同疏水性的含钴链转移剂。适宜的链转移剂是可以在油相和水相之间平均分配的那些，或者是主要驻留在油相中的那些。适宜的可在油相和水相之间平均驻留的含钴链转移剂的例子是钴肟氟化硼(COBF)(图 1)。适宜的可仅驻留在油相中的链转移剂四苯基钴肟氟化硼(COPhBF)(图 1)。优选地，催化剂存在的浓度为 1～25ppm。

水溶液可由去离子水中的表面活性剂组成。种种选自阴离子、阳离子和非离子型的表面活性剂可用于本发明中，它们或者单独或者结合使用。优选的表面活性剂为十二烷基硫酸钠(SDS)。

引发剂可或者在微乳液形成之前包含在反应中，或者在微乳液中包含在反应中。本发明中可使用种种可在水相或有机相中能生成自由基的引发剂。适宜的引发剂包括过氧化物，过硫酸盐，偶氮类引发剂和氧化还原引发剂体系。优选的过硫酸盐引发剂包括过硫酸钾(KPS)，过硫酸铵，过硫酸钠。优选的偶氮类引发剂包括偶氮二异丁腈(AIBN)，偶氮二氰基戊酸和偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物(Vazo V50™)。优选的氧化还原引发剂包括每一个组分都选自铁催化剂、焦亚硫酸钠和甲醛磺酸钠的氧化还原对。特别优选的为生成氧原子为中心的自由基的引发剂，如过硫酸盐和过氧化物。

所用引发剂的浓度将取决于许多因素，包括温度、单体和其它反应条件。其所用的适宜浓度在聚合物领域的配方设计人员的能力范围之内。

AIBN 产生碳原子为中心的自由基，而 KPS 产生氧原子为中心的自

由基。当使用 AIBN 作引发剂时，优选在微乳液形成前将其加入到水相中，而对于 KPS 则优选将其预溶解在水中，并在反应温度下加入到微乳液中。

可通过高度水不溶性化合物(疏水性物质)的存在来使乳液稳定。疏水性物质可产生的作用是使奥斯特瓦尔德熟化作用(油相由小液滴扩散为大液滴，而降低了体系的界面自由能)最小化。疏水性物质优选包含在非水溶液中。疏水性物质可选自多种链烷烃和脂肪醇，然而应当理解的是，适宜的疏水性物质也可选自许多其它的物种。优选地，链烷烃为十六烷，脂肪醇为十六烷醇。

微乳液聚合的一个优点是，高度水不溶性的组分直接存在于作为聚合场所的单体液滴内，而在通常的乳液聚合中，单体和其它反应组分需要通过水相从液滴扩散至反应的场所(粒子)。可以通过将高度水不溶性的链转移剂直接溶解于单体液滴，也就是反应场所内而利用这一点。

可以许多方式形成微乳液。优选地，它可以从乳液通过室温下的超声波作用或高剪切混合而形成。为提供最佳的聚合条件，在所有的步骤中均应当注意从体系中排除氧，因为链转移剂一旦在溶液中，通常对氧是敏感的。典型地，将含钴的链转移剂溶解于含单体的非水溶液中，优选通过通常约三次的冷冻-泵压-熔化循环，对非水溶液进行脱气。将单体溶液通过套管转移至水溶液中，该水溶液优选已通过惰性气体，例如氩气吹扫 1 小时而被脱氧，并且使用例如磁力搅拌器达到初始乳化。可以通过例如使用超声波浴对乳液进行约 15 分钟的超声波作用，而生成微乳液。

典型地，微乳液的反应在微乳液形成的同一反应器中进行。

反应可在任何适宜的温度下进行。现已发现 40～80℃的温度范围是特别适宜的。在一特别优选的方案中，在一配有氮气吹扫装置和磁力搅拌器的烧瓶中，在约 65℃和环境压力下控制反应等温进行。可以定期地取样以进行转化率(重量分析法)和分子量分析。典型地，反应时间为 2～4 小时。然而应当理解的是，反应时间将根据所形成的聚合物而变化。

本发明的第二方面在于，由按照本发明第一方面内容的方法制备的聚合物。

在本发明全文中，除非上下文需要另加说明，用词“含有”或者其变体，如“包含”等，应当理解为包括所述的要素或数字或者要素或数字组，但不排除任何其它的要素或数字或者要素或数字组。

为使本发明得到更清楚的说明，将参考下述实施例和附图描述优选的实施方案。

附图概述

图 1 显示的是链转移剂钴肟氟化硼(COBF)和四苯基钴肟氟化硼(COPhBF)的结构。

图 2 显示的是在 AIBN 引发的情形下，在不同催化剂(COBF 和 COPhBF)浓度下，Mn 和转化率的关系。

图 3 显示的是在 AIBN 引发的情形下，在不同催化剂(COBF 和 COPhBF)浓度下，转化率和时间的关系。

图 4 显示的是在 KPS 引发的情形下，在不同催化剂(COBF 和 COPhBF)浓度下，Mn 和转化率的关系。

图 5 显示的是在 KPS 引发的情形下，在不同催化剂(COBF 和 COPhBF)浓度下，转化率和时间的关系。

发明的实施方式

下述实施例进一步说明本发明。

描述了使用两种不同的引发剂(AIBN 和 KPS)以及两种不同的含钴链转移剂(COBF 和 COPhBF)的、甲基丙烯酸甲酯的微乳液聚合的 6 个实施例。表 1 和 2 列出了按照实施例 2~5 和 7~8 进行的微乳液聚合反应的配方。

表 1　微乳液聚合反应的典型配方

组分	质量 g
水	80
十二烷基硫酸钠	0.80
甲基丙烯酸甲酯	20
十六烷	0.50
引发剂：AIBN 或 KPS	0.20
催化剂：COBF 或 COPhBF	见表 2

一般过程

典型地，微乳液通过下述方法形成。将表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)溶解于事先已通过吹入氩气 1 小时而脱氧的去离子水中。将含钴的链转移剂溶解于含甲基丙烯酸甲酯(MMA)和疏水性物质(十六烷)的非水溶液中，该水溶液事先已通过 3 次冷冻-泵压-熔化循环而脱气。将单体溶液通过套管转移至水溶液中，并使用磁力搅拌器达到初始乳化。通过使用超声波浴对乳液进行 15 分钟的超声波作用，而生成微乳液。

当使用 AIBN 作引发剂时，将它在乳液形成前与 SDS 一起加入到水相中。当使用 KPS 作引发剂时，将它在室温下于微乳液形成前预溶解于水中。

所有的反应均以间歇的方式进行。在一配有氮气吹扫装置和磁力搅拌器的烧瓶中，在约 65℃下控制反应等温进行。定期地取样以进行转化率(重量分析法)和分子量分析。

可以在含有一个自动注射器、保护柱、两个混合床柱(60cm 混合柱 C 和 30cm 混合柱 E，Polymer Laboratories)和一个示差折光指数检测器的组合系统上，通过尺寸排阻色谱法(SEC)测定分子量分布。洗脱液可以是四氢呋喃，流速为 1mL/min。

在 Matec Applied Sciences CHDF-1100 粒径分析仪上，用毛细管流体分级测定最终的胶乳粒径分布，用聚苯乙烯胶乳标准物作校正。

对比测试

在实施例 1~8 中，在设计为显示含钴链转移剂在微乳液聚合中的优势的一系列实验中，在微乳液条件下聚合甲基丙烯酸甲酯。用如实施例 2~5 和 7~8(表 1 和 2)中所规定的组成进行的微乳液聚合反应，与如实施例 1 和 6 中所示的不含链转移剂的对照聚合反应进行比较。表 2 中列出了所进行的这些批次的概要。

表 2　批次概要

实施例	批次	引发剂	催化剂	浓度 a)
1	A1	AIBN	–	–
2	A2	AIBN	COBF	3.0
3	A3	AIBN	COBF	18
4	A4	AIBN	COPhBF	2.0
5	A5	AIBN	COPhBF	9.3
6	K1	KPS	–	–
7	K2	KPS	COBF	17
8	K3	KPS	COPhBF	2.0

a) ppm mol/mol 等于[S]/[M] × 10^6，其中[S]为催化链转移剂的浓度，[M]是单体浓度。

由偶氮二异丁腈(AIBN)引发的聚合的结果

从图 2 和图 3 中可以看出含钴链转移剂对 AIBN 引发的 MMA 的微乳液聚合的影响。对照聚合(批次 A1，无链转移剂)得到的数均分子量 Mn 的数量级为 10^6，这是微乳液聚合典型的数均分子量数量级。当加入 3.0 和 18ppmCOBF 时，PMMA 的分子量分别急剧地降至 87.0×10^3 和 4.41×10^3。对于 COPhBF 参与的反应也有类似的趋势，当其浓度略微低一些为 2.0 和 9.3ppm 时，分子量更是降至 18.4×10^3 和 1.10×10^3。

第一个显著的特征是，在这些条件下，COPhBF 看上去是比 COBF 更有效的催化剂。由链转移剂在两相中的相对溶解性，可以容易地对这作出解释。可以看出的是，COBF 在油相和水相中大体均等地分配。因此对于相同的总的催化剂浓度，COBF 在聚合场所的浓度小于排它性地仅驻留于油相中的 COPhBF 的浓度。

另一重要的一点是，所有的这些反应均以间歇的方式进行，并且在 COPhBF 参与聚合的情形下(批次 A4)，转移过程的效率于整个反应过程中，直至高转化率。这与以前对于乳液聚合的研究不同，在以前的乳液聚合中转移的效率迅速衰减，并且只能通过在整个反应过程中维持稳定地加入催化剂，才能有效地控制分子量。很明显，本发明人已经成功地利用微乳液聚合有效地分隔催化剂，防止其在水相中污染并分解。由 AIBN 引发的反应的结果列于表 3 中。

由过硫酸钾(KPS)引发的聚合的结果

KPS 引发 MMA 聚合反应的结果显示于图 4 和 5 中。无含钴链转移剂的对照聚合(K1)得到与相应的 AIBN 批次(A1)非常类似的结果，这说明在不存在含钴链转移剂的情况下，引发剂类型对反应没有特殊的影响。当加入 3.0ppmCOPhBF 时，分子量由 900×10^3 降至 17×10^3，这与相应的 AIBN 引发的反应中(批次 A4，其中 $Mn = 18.4\times10^3$)分子量的降低是可比的。这种相互关系显示，即使在氧原子为中心的自由基存在下，COPhBF 作为链转移剂仍保持其效率。在 COBF 参与反应的情形下(K2)，分子量降至 157×10^3，效果大大小于相应的 AIBN 引发的批次(A3)，在该批次中对于类似的催化剂浓度，制得的分子量为 4.41×10^3。很明显，对于 COBF 以 KPS 引发的情形，在催化剂性能上明显降低。

表 3　每一批次最终性能的概述

		分子量分布平均值(MWD)			粒径分布平均值(PSD)[a] (nm)			
批次	转化率[b]	Mn	Mw	PDi	Dn	Dw	PDi	Nc
A1	0.94	828×10^3	2.12×10^6	2.6	81	96	1.19	6.14
A2	0.65	87.0×10^3	171×10^3	20	96	135	1.41	3.69
A3	0.34	4.14×10^3	10.8×10^3	2.4	–	–	–	–
A4	0.92	18.4×10^3	116×10^3	6.3	85	125	4.47	5.23
A5	0.20	1.10×10^3	3.76×10^3	3.4	–	–	–	–
K1	0.99	900×10^3	2.3×10^6	2.6	77	86	1.12	7.15
K2	0.96	157×10^3	436×10^3	2.8	71	76	1.07	9.12
K3	0.93	17.0×10^3	52.3×10^3	3.1	77	84	1.09	7.15

a 略去通过 CHDF 测定的没有足够高的转化率的样品

b 所取的最终样品的转化率

Mn 数均分子量

Mw 重均分子量

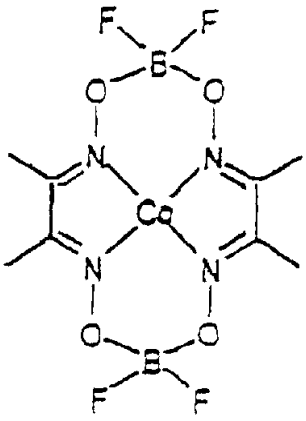
PDi 多分散性

Dn 数均直径 nm

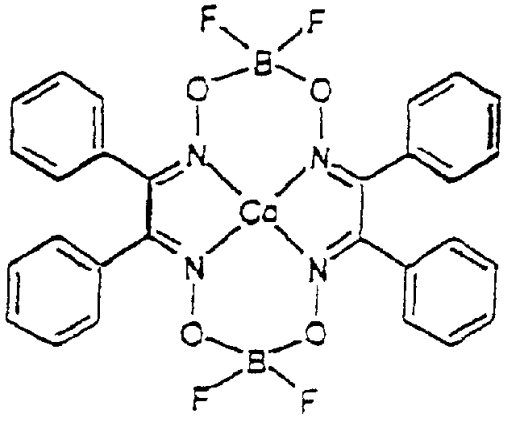
Dw 重均直径 nm

Nc 胶乳粒子的浓度 L^{-1}

本领域技术人员应当理解的是，在不背离概括地描述的本发明的精神和范围的前提下，如具体实施例所示的，对本发明可作出许多变化和/或改进。因此本发明的实施方案在所有方面均应被理解为是说明性的，而不是限制性的。



钴肟氟化硼
(COBF)



四苯基钴肟氟化硼
(COPhBF)

图 1

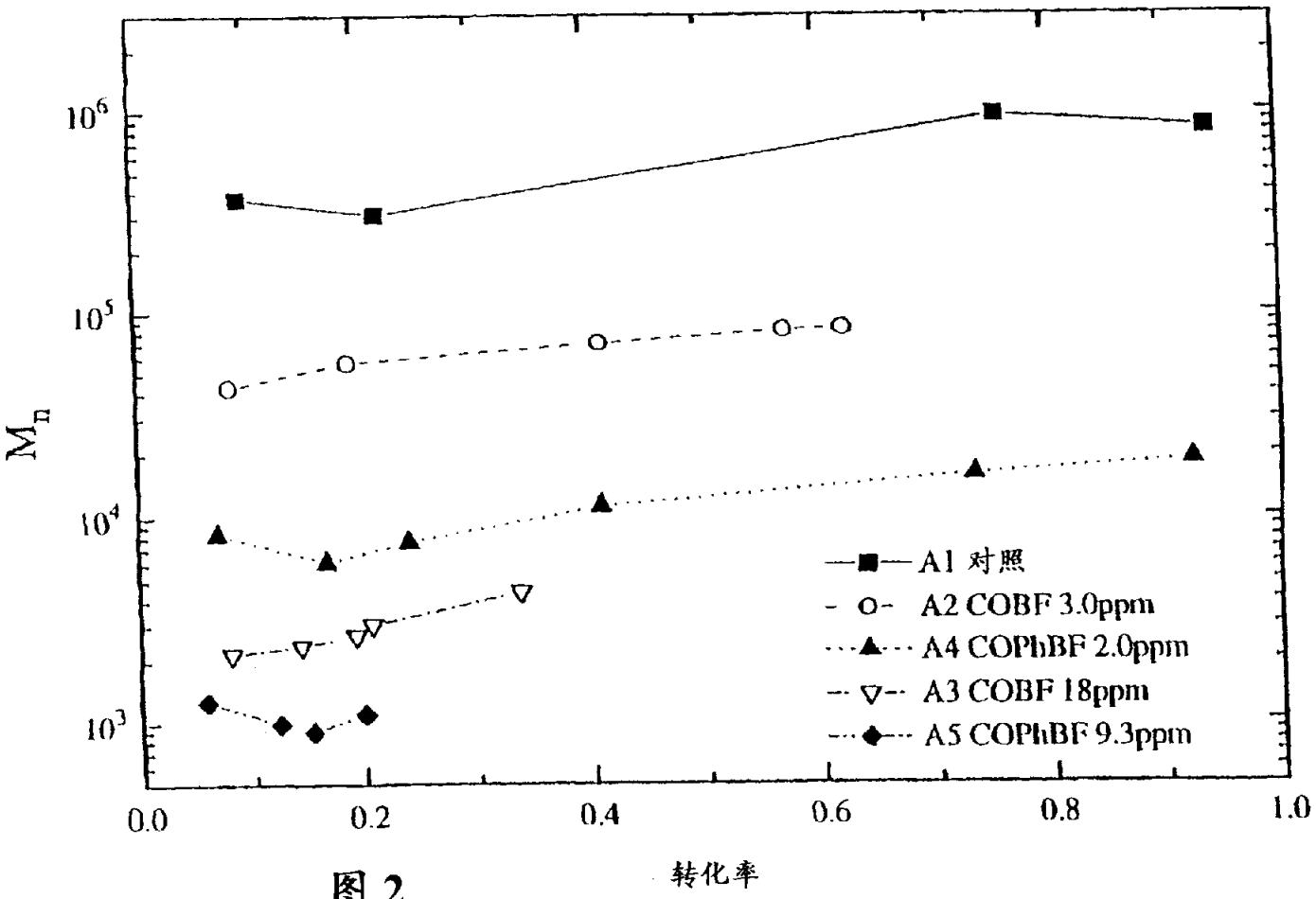

10^6
10^5
10^4
10^3
M_n
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
转化率
A1 对照
A2 COBF 3.0ppm
A4 COPhBF 2.0ppm
A3 COBF 18ppm
A5 COPhBF 9.3ppm

图 2

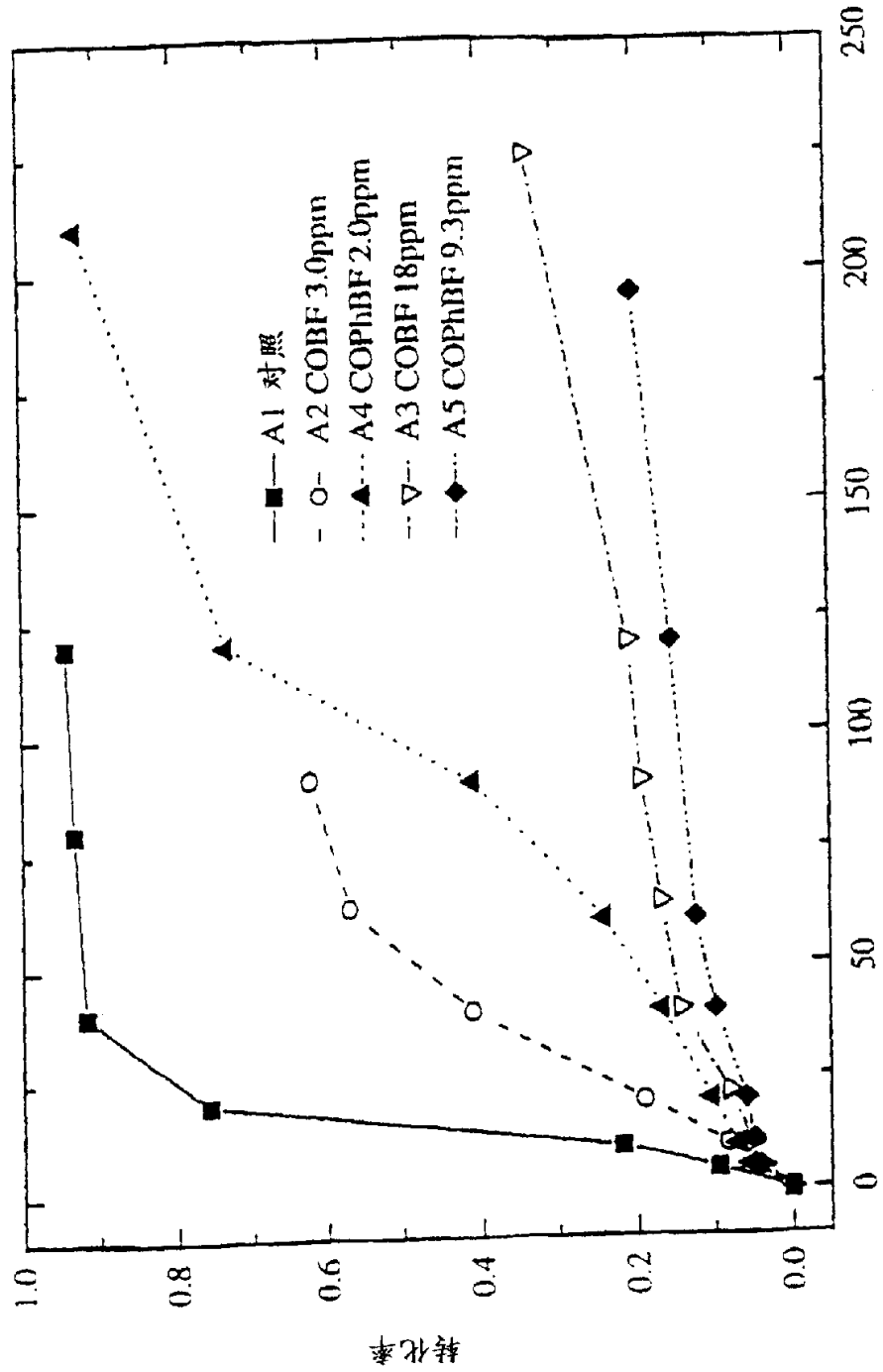

转化率
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
50
100
150
200
250
时间/分钟
A1 对照
A2 COBF 3.0ppm
A4 COPhBF 2.0ppm
A3 COBF 18ppm
A5 COPhBF 9.3ppm

图 3

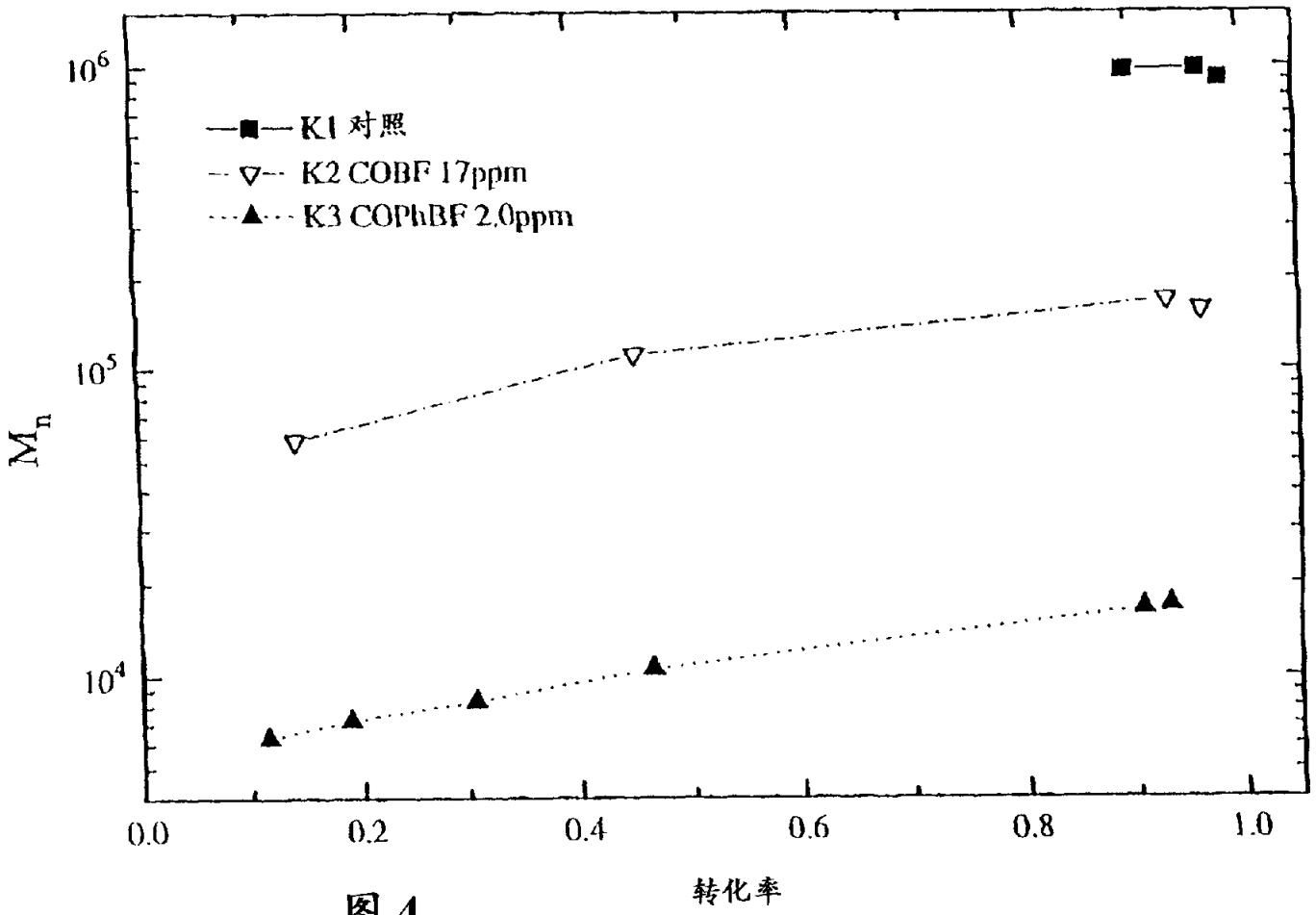

10^6
10^5
10^4
M_n
K1 对照
K2 COBF 17ppm
K3 COPhBF 2.0ppm
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
转化率

图 4

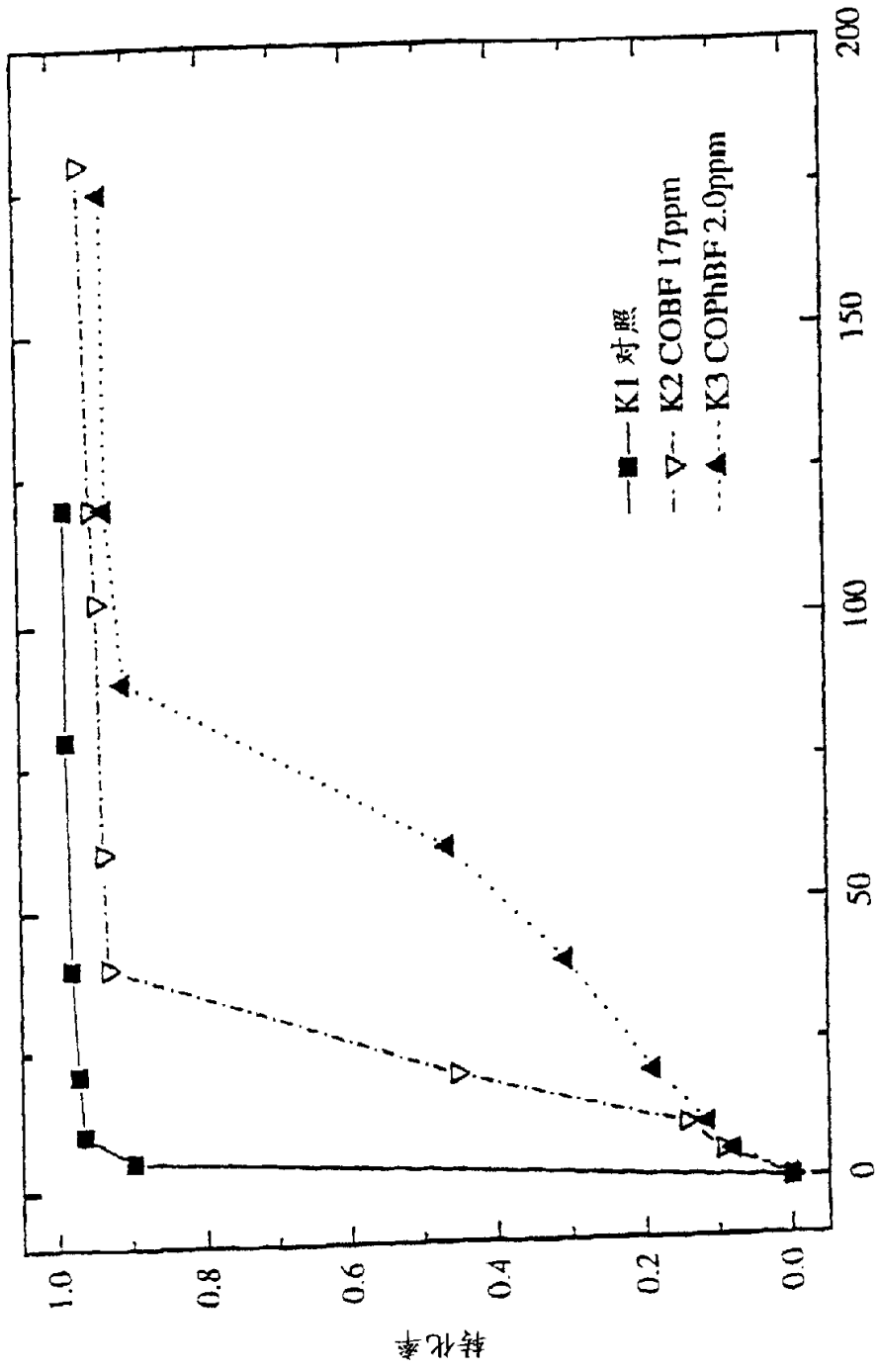

转化率
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
50
100
150
200
时间/分钟
K1 对照
K2 COBF 17ppm
K3 COPhBF 2.0ppm

图 5