[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 2/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808466.2

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159346C

[22] 申请日 1999.6.9 [21] 申请号 99808466.2
[30] 优先权
[32] 1998.6.24 [33] GB [31] 9813573.4
[86] 国际申请 PCT/GB1999/001830 1999.6.9
[87] 国际公布 WO1999/067297 英 1999.12.29
[85] 进入国家阶段日期 2001.1.10
[71] 专利权人 帝国化学工业公司
地址 英国伦敦
[72] 发明人 D·J·欧文 P·克里斯坦
S·M·豪德尔
审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 加成聚合

[57] 摘要

一种制备聚合物的方法，包括如下步骤：形成均相的反应混合物，并将反应混合物中的所述至少一种单体聚合，其中该反应混合物包括至少一种可加成聚合的单体、超临界流体和稳定剂，其中稳定剂含有可溶于超临界流体的链和不能通过自由基机理聚合的官能端基。 在用于聚合丙烯酸类单体的优选体系中，所述流体包括超临界二氧化碳，稳定剂包括酸官能化的全氟聚醚。

ISSN1008-4274

1.一种制备加聚物的方法，包括如下步骤：形成均相的反应混合物，并将反应混合物中的单体聚合，其中该反应混合物含有可加成聚合的单体、流体反应介质和聚合稳定剂，其中所述可加成聚合的单体包括至少一种选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的单体，所述流体反应介质为超临界二氧化碳，所述稳定剂含有可溶于流体反应介质的全氟聚醚链和不能通过自由基机理聚合的羧酸官能端基。

2.根据权利要求 1 的方法，其中所述稳定剂的浓度在 1×10^{-4}-40 重量%的范围内。

3.根据权利要求 1 的方法，其中所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是烷基酯。

4.根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述反应混合物进一步含有链转移剂。

加成聚合

技术领域

本发明涉及一种加聚物，特别是涉及通过分散聚合技术制备这种聚合物的方法。

背景技术

丙烯酸酯类聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯是众所周知的，并且是商业上广泛使用的重要的加聚物实例。它们可通过各种方法来制备，这些方法包括本体聚合、乳液聚合或在溶液中聚合。分散聚合的好处在于：可使聚合反应混合物的粘度保持较低并可控制聚合物的形态，因此，它特别适用于制备高分子量的聚合物珠粒。

现已证明，在超临界流体，尤其是超临界二氧化碳（sCO_2）中聚合的好处在于：能很好地控制粒径，同时可制备具有较低的残留单体浓度的聚合物。另外，CO_2 不会污染所得的聚合物。EP－A－0735051 描述了苯乙烯的自由基聚合，包括在超临界 CO_2 中加热单体、引发剂和自由基试剂。

WO－A－9504085 描述了用超临界 CO_2 作为连续相，在乳液聚合中使用高分子量的氟化接枝共聚物和嵌段共聚物用作表面活性剂。在大分子 1994 p312 中，Beckman 等人描述了在 sCO_2 连续相中丙烯酰胺的乳液聚，其中用酰胺官能化的含氟聚合物作为乳化剂。

在分散聚合中，单体溶解在反应介质中，而不溶于反应介质中的最终聚合物必须保持分散状态，以使聚合反应能够有效地进行，并可控制最终聚合物的粒子形态。可将稳定剂加入到反应混合物中以将该反应中所制备的聚合物保持在分散液中。为此目的，对稳定剂化合物的要求是可溶解在例如超临界流体等反应介质中，并且对聚合物有亲合性。现有技术使用高分子量的嵌段或接枝共聚物，这些共聚物可有效地包裹和涂覆正在增长的聚合物粒子，因此可维持稳定的分散，并可促进对反应的控制。

在 ACS 聚合物预印本(ACS Polymer Preprints) 1997，p400 和大

分子 1995 28 p.8159（DeSimone 等人）中描述了使用嵌段共聚物在 s-CO_2 中的分散聚合。在大分子 1997 30 p.745 中（Beckman 等人）描述了使用接枝共聚物作为分散聚合稳定剂，其中所述稳定剂具有接枝在丙烯酸主链上的全氟聚醚链。DeSimone 描述了使用甲基丙烯酸甲酯封端的聚二甲基硅氧烷聚合物作为甲基丙烯酸甲酯分散聚合的稳定剂（大分子 1996 29 p.2704）。该稳定剂含有可聚合的端基，因此，保持键接于聚合物的结构上。

在现有技术中所描述的稳定剂材料通常需要在高浓度下使用（基于单体，通常为 1-2％或更高 w/w），并且由于要制备的这种稳定剂是较复杂的分子，所以使用该材料是较昂贵的。与使用这些稳定剂有关的另一个问题是它们倾向于残留在制成的聚合物中且难以完全除去。另外，这些稳定剂不能从反应中完全回收，这进一步增加了使用它们的费用。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种通过在超临界流体中分散聚合来制备丙烯酸酯类聚合物的方法，它克服了上述一些问题。

根据本发明，制备聚合物的方法包括如下步骤：形成均相反应混合物，并将反应混合物中的所述至少一种单体聚合，其中该反应混合物含有至少一种可加成聚合的单体、流体反应介质和稳定剂，其中稳定剂含有可溶于流体的链和不能通过自由基机理聚合的官能端基。

根据本发明的第二方面，用于丙烯酸类单体在流体反应介质中分散聚合的稳定剂包括一种材料，该材料含有可溶于流体反应介质的链和不能通过自由基机理聚合的官能端基。

单体可以是用于形成加聚物的任何合适的不饱和化合物。合适的单体包括（但不限于此）任选被官能化的或取代的乙烯基单体，例如苯乙烯，丙烯酸类单体，氯乙烯，乙酸乙烯酯，取代的烯烃和马来酸酐。优选的单体包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯以及其取代的类似物。如果需要一种共聚物产物，就要有多于一种的单体。优选单体包括丙烯酸烷基酯类，甲基丙烯酸酯类和乙基丙烯酸酯类，尤其是（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯和（甲

基）丙烯酸丁酯。

该反应优选在自由基引发剂的存在下进行。适合的引发剂包括偶氮化合物，例如偶氮二（异丁腈）（AIBN），偶氮二（4－甲氧基－2,4－二甲基戊腈）（商业上可以"V－70"获得），以及过氧化物，例如二枯基过氧化物和叔丁基过氧化物。

流体反应介质可包含任何已知的可溶解单体的流体，并优选包括如现有技术中众所周知的可形成超临界状态的流体。如现有技术所知，这种流体可经历温度和压力达到临界点的条件，在临界点处，液体和蒸气区域间的平衡界线消失。超临界流体的特征在于，它具有类似气体和类似液体的两种特性。特别是流体密度和溶解度性能类似于液体的性能，而在任何介质中的粘度、表面张力和流体扩散速率类似于气体的性能，可象气体一样渗入介质中。

优选的流体包括二氧化碳，二氧化氮，二硫化碳，脂肪族 C2－10 烃类，例如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烯和其卤化衍生物，例如碳氢三氟化物或氯化物以及 HCF134a；C6－10 芳族化合物，例如苯、甲苯和二甲苯；C1－3 醇，例如甲醇和乙醇；硫的卤化物，例如六氟化硫，氨、氙、氪等。通常这些流体可处于温度在 0-150℃和压力为 7-1000 巴、优选 12-800 巴的超临界条件下。可以理解的是，根据流体的性能，如扩散性能和溶剂性能进行流体的选择。流体的选择还可根据临界条件来进行，以促进聚合物的工业制备。

优选的流体包括超临界二氧化碳，任选地为与另一种流体的混合物。使用二氧化碳的好处包括：它可在较低的温度（在 74 巴，32℃）下形成超临界流体，易于使用并且容易处理，而且可通过排气从反应混合物中除去，只留下极少的残留物。

使用的温度和压力取决于所用流体的性质和其显示出超临界性能的条件。该反应不需要在超临界条件下进行，并且当温度低于流体的超临界范围时，流体可以是液体。正如现有技术中所知的那样，进行反应的温度和压力还取决于所用引发剂的性质。在优选体系中，丙烯酸类材料在超临界二氧化碳中的聚合反应优选在 1,000-10,000psi、

更优选 1,500-7,000psi 的压力和约 0-150℃、优选约 40-80℃（例如，当所用的引发剂为 AIBN 时，约为 70℃）的温度下进行。

稳定剂含有可溶于流体中的链和官能端基。可溶于流体的链可包括含氟聚合物，硅氧烷，聚磷腈，聚环氧乙烷，或其它可溶于选择的超临界流体中的聚合物链。稳定剂优选包括官能化的含氟聚合物，尤其是优选在末端具有官能团的官能化全氟聚醚。合适的端基包括羧酸，酰胺酯、胺、酸的氯化物、醇、磷酸酯等基团。优选稳定剂含有羧酸端基。特别优选的稳定剂包括羧酸封端的全氟聚醚。稳定剂可以是单官能的或多官能的，例如二官能的，但优选的是单官能稳定剂。稳定剂的分子量可在宽范围内变化，例如约在 300-10^6道尔顿（D）之间。我们发现，在某些优选的体系中，分子量（M_w）在 1000-10,000 范围内的材料作为稳定剂是特别有效的。我们发现合适的这种稳定剂包括羧酸封端的全氟聚醚材料，例如由 DuPont 销售的商品名为 KRYTOX™157FSL，157FSM，157FSH 的那些材料，由 Ausimont 销售的 GALDEN™MF300 或 FOMBLIN™DA601。我们发现，使用这些材料作为稳定剂可很好地控制所制备的聚合物粒子的形态，并有效地稳定聚合反应。使用这些材料所带来的另一个好处是：稳定剂不会掺入聚合物中，并可通过排气与流体溶剂一起较容易地从聚合物中将稳定剂除去。

在反应混合物中，稳定剂的浓度优选在相对于单体浓度的 1 ×10^{-5}-40 重量%范围内，更优选 0.01-10%。我们发现，稳定剂的浓度影响着反应中制得的聚合物粒子的形态。通过改变稳定剂的浓度，所得的聚合物可具有不同的形态，从平均直径为 0.5-5 微米的独立球形粒子到形成高表面积的开口多孔结构的聚集粒子的伸长链。在稳定剂的浓度较低时，可形成球状形态。在稳定剂的浓度为 0.1-35%下，当所用的流体为超临界的 CO_2 时，甲基丙烯酸甲酯的聚合可制得良好分散的粒子，并可通过排气容易地除去稳定剂。还可通过控制超临界流体的密度来控制所制得的形态。

制得的聚合物的分子量可在宽范围内变化，例如从 20,000-400,000 道尔顿（M_w）。我们发现，使用上述稳定剂的本发明方

法的特别有利之处在于，所制得的聚合物的产率较高。例如，当聚合物的分子量在 130,000-300,000 范围内时，可达到的典型产率至少为 85%。

聚合混合物可包括其它添加剂，例如链转移剂。链转移剂通常用于制备比一般基团封端的聚合物更加热稳定的聚合物。适合的链转移材料是众所周知的，包括一系列硫醇。本发明聚合方法的另一个优点是残留的链转移剂可通过排气与流体介质一起很容易地从聚合物中除去。

实施例

在下面的实施例中进一步描述本发明的方法。

实施例 1

在高压釜(60 毫升体积)中加入约 10 克的甲基丙烯酸甲酯(MMA), 1 重量%(MMA 的重量)的偶氮二(异丁腈)和 1 重量%的 KRYTOX™FSL, 即由 DuPont 销售的羧酸封端的全氟聚醚。然后用 CO_2 将高压釜加压到 200 巴，温度快速升高到 70℃以引发聚合反应。在 4 小时后，CO_2 被排出，所形成的细致的白色聚合物粉末的产率大于 95%（基于单体）。所得聚合物的分子量可通过凝胶渗透色谱法（GPC）来测定，其形态和粒径（当形成粒子时）可通过扫描电子显微术（SEM）来测定。聚合物粒子具有 2.5 微米的较均匀的粒径，其多分散指数（PDI）小于 2.8。

实施例 2

以 1% 的浓度，用许多不同的酸官能化的全氟聚醚作为稳定剂来进行实施例 1 中所描述的步骤。稳定剂的分子量不同（用道尔顿测量）。其结果列于表 1 中。

表 1

稳定剂	稳定剂摩尔重量(D)	%产率	M_n(kD)	PDI	平均粒径(微米)
Galden MF300	850	96.10	47.40	3.10	-
Krytox 157FSL	2500	96.10	54.40	2.68	2.70
Krytox 157FSM	5000	99.90	54.20	2.85	1.90
Krytox 157FSH	7000	97.20	51.50	2.61	1.90

结果表明，使用全部稳定剂都可获得高产率的高分子量聚合物和良好的多分散性。可是低分子量稳定剂不会制得微粒状聚合物。

实施例 3

Fluorolink E™是一种全氟聚醚，具有约 2000D 的 Mn，并且在其每一端被醇基团封端，使用 Fluorolink E™重复实施例 1 中所描述的聚合步骤。所得聚合物具有大约 40kD 的 Mn，其 PDI 约为 3。聚合物的形态不是微粒状。

实施例 4

Fluorolink C™是一种全氟聚醚，具有约 2000D 的 Mn，并且在其每一端被酸基团封端，使用 Fluorolink C™重复实施例 1 中所描述的聚合步骤。所得聚合物具有大约 35kD 的 Mn，其 PDI 约为 3.5。聚合物的形态不是微粒状。

实施例 5

Fomblin™DA601 是一种全氟聚醚，具有约 5000D 的 Mn，并且在其一端被磷酸酯基团封端，使用 Fomblin™DA601 重复实施例 1 中所描述的聚合步骤。所得聚合物具有大约 50kD 的 Mn，其 PDI 约为 2.7。聚合物是微粒状，其平均粒径约为 2.7 微米。

实施例 6（对比）

Galden™HT55 是一种非官能化的全氟聚醚，具有约 2000D 的 Mn，使用 Galden™HT55 重复实施例 1 中所描述的聚合步骤。该化合物与 MMA 单体不混溶。所得聚合物的产率约为 24％w/w，其 Mn 约为 17.7kD，其 PDI 约为 3.3。该聚合物具有如此低的分子量，以致作为单体中的溶液进行萃取，所以未研究其形态。

实施例 7

使用 Krytox™157 FSL 以不同的浓度重复实施例 1 的步骤。所得到的结果列于下面的表 2 中。

表 2

稳定剂的浓度（%w/w）	%产率	M_n(kD)	PDI	平均粒径（微米）
0（对比）	28.6	10.90	3.6	聚集的
0.0001	89.2	32.3	4.0	…
0.0002	90.1	42.7	3.40	…
0.0008	94.5	50.1	2.80	粒子的链
0.01	96.2	54.9	2.64	2.1
0.1	93.2	40.0	2.79	2.9
1.0	95.9	47.7	2.62	2.9
2.77	92.5	52.2	2.95	2.5
4.18	91.8	65.9	2.43	2.5
10.4	99.9	68.1	2.45	2.6
16.0	91.9	62.7	2.62	2.6
32.0	85.3	89.9	1.93	2.0

结果表明，使用 Krytox 157 FSL 作为稳定剂即使在很低的浓度下也可极大地增加聚合物的产率，并且在低至 0.01%的浓度下，所得聚合物为分散微粒形式。在很低的浓度或者无稳定剂存在的情况下，在显微镜下可看到泡沫状的形态。增加稳定剂的浓度倾向于提高聚合物的分子量。

实施例 8

使用 Krytox 157 FSL 作为稳定剂，并且用丁基硫醇作为链转移剂，重复实施例 1 中的聚合步骤。结果列于表 3 中。

表 3

% w/w 丁基硫醇	% 产率	Mw(kD)	M_n(kD)	PDI
0.01	96.8	119.5	42.1	2.84
0.04	93.6	119.2	48.8	2.40
0.06	86.9	107.4	36.3	2.96
0.08	80.7	75.5	27.2	2.78
0.20	75.5	47	21.3	2.20
0.26	66.7	36.6	16.7	2.19

结果表明，使用本发明的方法在链转移剂的存在下进行聚合是可能的，并且正如所期望的那样，所制得的聚合物分子量不随硫醇浓度增加而降低。另外，实验证明，链转移剂的效率看来比在用其它稳定剂的传统流体介质中的分散聚合高。在聚合物手册（Brandrup&Immergut，John Wiley pub）第 3 版，ii/135 页中给出的甲基丙烯酸甲酯/丁基硫醇体系的链转移常数为 0.66。链转移常数可从表 3 中的实验结果，由[丁基硫醇]/[MMA]与 $1/X_n$ 关系曲线的斜率来估算，其中，$X_n = M_n/$（MMA 的分子量），其值为 8.0。因此，本发明方法可比传统方法使用更少的链转移剂。由于硫醇有一种难闻的气味，所以减少其用量是有益的。

实施例 9

使用在实施例 1 中列出的通用步骤，但在不同的压力下进行一系列聚合。所得结果列于下面的表 4 中。结果表明，可通过控制反应压力、进而控制超临界 CO_2 的密度来控制分子量和粒径。

表 4

压力 (psi)	密度 CO_2 (克/厘米^3)	% 产率	Mw(kD)	M_n(kD)	PDI	平均粒径 (微米)
1500	0.257	99.30	257.1	74.0	3.47	3.5
2100	0.455	99.9	189.2	66.8	2.83	3.5
2800	0.626	96.0	150.6	47.0	3.15	2.5
3514	0.713	92.6	132.8	40.3	3.30	2.8
4000	0.753	99.9	139.9	47.2	2.96	2.8
4436	0.786	91.6	107.4	43.9	2.78	2.4
4900	0.807	80.5	102	46.8	2.20	泡沫状