[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F 8/06
C08F 26/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97110040.3

[43]公开日 1997 年 12 月 24 日

[11] 公开号 CN 1168384A

[22]申请日 97.3.19

[30]优先权

[32]96.3.19 [33]DE[31]19610817.9

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 J·特罗普施 J·布雷坦巴克

[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 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 包含过氧羧基的聚合物的制备方法

[57]摘要

包含过氧羧基的聚合物的制备方法，其中将包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物的悬浮液在惰性溶剂中与过氧化氢混合。

权 利 要 求 书

1．一种包含过氧羧基的聚合物的制备方法，其中将过氧化氢加入到包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物在惰性稀释剂中的悬浮液中。

2．根据权利要求1的方法，其中包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物是至少一种单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元与至少一种单烯属不饱和共聚单体基本结构单元的共聚物。

3．根据权利要求1或2的方法，其中单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元选自马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、戊烯二酸酐和亚甲基丙二酸酐及其混合物，优选马来酸酐。

4．根据权利要求2或3的方法，其中单烯属不饱和共聚单体基本结构单元选自N－乙烯基内酰胺，优选地是N－乙烯基吡咯烷酮、N－乙烯基哌啶酮或N－乙烯基己内酰胺，乙烯基醚，优选地是C_1－C_{20}烷基乙烯基醚，优选地是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、辛基、环己基、2－乙基己基或十八烷基乙烯基醚，烯烃，优选地是C_2－C_{30}烯烃，优选地是乙烯、丙烯、异丁烯、1－丁烯、1－戊烯、1－己烯、1－辛烯、1－癸烯、1－十二碳烯、1－十四碳烯、1－十六碳烯、1－十八碳烯或C_{8-30}烯烃的混合物，优选C_{12}/C_{14}烯烃、C_{12}/C_{16}烯烃、C_{20}/C_{24}烯烃或C_{24}/C_{28}烯烃，乙烯基芳族化合物，优选地是苯乙烯或α－甲基苯乙烯，乙烯酯，优选地是甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯，N－乙烯基酰胺，优选地是N－乙烯基甲酰胺、N－乙烯基乙酰胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，（甲基）丙烯酸酯，优选地是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2－乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯和相应的甲基丙烯酸酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，单取代或双取代的（甲基）丙烯酰胺，优选地是N－甲基丙烯酰胺、N－乙基丙烯酰胺、N－丙基丙烯酰胺、N－异丙基丙烯酰胺、N－叔丁基丙烯酰胺、N－丁基丙烯酰胺、N－己基丙烯酰胺、N－辛基丙烯酰胺、N，N－二

甲基丙烯酰胺、N，N－二乙基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺，或不饱和的二羧酸酐。

5．根据权利要求1－4任一项的方法，其中使用的聚合物还包含交联剂基本结构单元，优选的是二乙烯基苯、二乙烯基亚乙基脲、链二烯或二乙烯基烷基醚，其中交联剂基本结构单元特别选自α，ω－链二烯，优选地是1，9－癸二烯、或1，4－丁二醇二乙烯基醚、1，6－己二醇二乙烯基醚或1，8－辛二醇二乙烯基醚。

6．根据权利要求1－4任一项的方法，其中在与过氧化氢反应之前或过程中，将使用的聚合物与至少一种二元醇和/或至少一种二胺反应，其中二元醇优选地选自乙二醇、1，2－丙二醇、1，3－丙二醇、1，2－丁二醇、1，4－丁二醇、1，5－戊二醇、1，2－戊二醇、1，2－己二醇、1，6－己二醇，而二胺选自乙二胺、1，2－丙二胺、1，3－丙二胺、1，2－丁二胺、1，4－丁二胺、1，5－戊二胺、1，2－戊二胺、1，2－己二胺、1，6－己二胺。

7．一种聚合物，包含至少一种单烯属不饱和二羧酸酐和至少一种N－乙烯基内酰胺作为基本结构单元。

8．根据权利要求7的聚合物，具有下列一种或多种特性：

—单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元是马来酸酐并且N－乙烯基内酰胺基本结构单元是N－乙烯基吡咯烷酮和/或N－乙烯基己内酰胺；

—单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元与N－乙烯基内酰胺基本结构单元的摩尔比是20：1到1：20，优选地为5：1到1：5，尤其为2：1到1；2；

—1到95％，优选30到95％的单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元被转化成单烯属不饱和单过氧二羧酸基本结构单元；

—至少部分被二乙烯基苯和/或二乙烯基亚乙基脲和/或链二烯和/或二乙烯基烷基醚和/或二元醇和/或二胺交联。

9．根据权利要求1－8任何一项限定的含过氧羧基聚合物的用途，用作漂白剂、消毒剂、洗涤剂、聚合反应的引发剂或用于环氧化。

说　明　书

包含过氧羧基的聚合物的制备方法

本发明涉及包含过氧羧基的聚合物的制备方法，涉及适用于该方法生产的聚合物和产品，及其用途。

DD A - A - 252378 描述了一种非交联聚合物过羧酸酯的制备方法，其中将包含马来酸和/或富马酸的非交联聚合物溶解在难以氧化的惰性溶剂中，然后加入过氧化氢，在低于 100 ℃温度减压情况下分离出固体产品。在所述方法中，马来酸共聚物基本单元和过氧化氢的比率优选地为 1： 2 到 1： 4。为了获得过羧酸酯比 COOH 为 60 %或更多的产率，马来酸单元与过氧化氢的比率为 1： 2 或更多是所必需的。使用部分水解或水解的马来酸共聚物。

DD - A - 272654 描述了一种共聚过氧二羧酸及其盐的制备方法，其中在多相中在溶剂和催化剂的存在下使共聚二羧酸酐与过氧化氢反应。获得的活性氧含量为 3.1 - 5.8 %。

本发明的一个目的是提供通过将包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物与过氧化氢反应制备包含过氧羧基的聚合物的方法，该方法可用少量过氧化氢产生高比例的过氧羧基。

本发明的第二个目的是提供上述的方法，可用简单的方法分离该产品。

本发明的第三个目的是提供上述的方法，其中可以用简单的方法控制产品中过氧羧基的含量。

本发明的第四个目的是提供包含有过氧羧基的交联或部分交联聚合物的制备方法。

本发明的第五个目的是提供包含过氧羧基的新聚合物。

本发明的第六个目的是提供包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的新聚合物，该聚合物可以转化成包含过氧羧基的聚合物。

我们已经发现用包含过氧羧基的聚合物的制备方法能够达到这些目的，其中将过氧化氢加入惰性溶剂中的包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物以及包含至少一种单烯属不饱和二羧酸酐和至少一种N－乙烯基内酰胺作为基本结构单元的共聚物的悬浮液中。

在本发明的方法中，根据本发明两相反应的一个实施方案，将包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物悬浮于惰性溶剂中并与所需量的过氧化氢反应。在这种情况下可简单地通过过氧化氢的加入量来控制聚合物中过氧羧基的含量。

按照本发明使用的包含单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的聚合物可以优选的是均聚物、共聚物、三元共聚物、接枝共聚物或嵌段共聚物或其它聚合物。

本发明使用的聚合物可以是至少一种单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元和至少一种单烯属不饱和共聚单体基本结构单元的共聚物。

单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元

单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的可能实例是在环结构上具有单烯属不饱和现象的环二羧酸酐。这类二羧酸酐的例子是马来酸酐、柠康酸酐和戊烯二酸酐。这些酐可以用一个或多个C_1－C_{20}烷基，优选地为C_1－C_{10}烷基，尤其是C_1－C_5烷基或用芳基如苯基或萘基取代。环二羧酸酐以及烷基或芳基取代基可以用合适的惰性取代基如卤原子取代。

能使用的二羧酸酐也可在环酐结构之外具有单烯属不饱和现象，例如通过连接烯基。其实例包括亚甲基丙二酸酐、衣康酸酐、1，2，3，6－四氢邻苯二甲酸酐、3－甲基－1，2，3，6－四氢邻苯二甲酸酐、2－甲基－1，2，3，6－四氢邻苯二甲酸酐、3，6－环氧－1，2，3，6－四氢邻苯二甲酸酐、5－降冰片烯－2，3－二羧酸酐和双环[2.2.2]－5－辛烯－2，3－二羧酸酐。

优选使用马来酸酐。

单烯属不饱和共聚单体基本结构单元

所有合适的基本结构单元都能够用作单烯属不饱和共聚单体基本结构单元。合适的基本结构单元的例子是N－乙烯基内酰胺，优选地是N－乙

烯基吡咯烷酮、N－乙烯基哌啶酮、N－乙烯基己内酰胺，它们可以用上述的一个或多个在描述二羧酸酐时所述的取代基取代。特别优选使用N－乙烯基吡咯烷酮和/或N－乙烯基己内酰胺，尤其是在与作为单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元的马来酸酐结合使用时。

另一类适合的单烯属不饱和共聚单体是N－乙烯基酰胺，如N－乙烯基甲酰胺或N－乙烯基乙酰胺。

还可使用乙烯基醚，例如C_1－C_{20}烷基乙烯基醚，优选地是C_1－C_{10}烷基乙烯基醚，特别优选地是C_1－C_4烷基乙烯基醚，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、辛基、环己基、2－乙基己基、十二烷基和十八烷基乙烯基醚。

还可使用乙烯酯，例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。

还可使用乙烯基芳族化合物如苯乙烯和α－甲基苯乙烯。

同样也可使用丙烯酸和甲基丙烯酸，以及丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，和丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。其实例是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2－乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯和相应的甲基丙烯酸酯，单取代或双取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，如N－甲基丙烯酰胺、N－乙基丙烯酰胺、N－丙基丙烯酰胺、N－异丙基丙烯酰胺、N－叔丁基丙烯酰胺、N－丁基丙烯酰胺、N－己基丙烯酰胺、N－辛基丙烯酰胺、N，N－二甲基丙烯酰胺、N，N－二乙基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

另一类适合的共聚单体是上述单烯属不饱和二羧酸酐。

还可使用烯烃如C_2－C_{30}烯烃，例如乙烯、丙烯、异丁烯、1－丁烯、1－戊烯、1－己烯、1－辛烯、1－癸烯、1－十二碳烯、1－十四碳烯、1－十六碳烯、1－十八碳烯和高级烯烃的工业混合物如C_{12}/C_{14}－烯烃、C_{12}/C_{16}－烯烃、C_{20}/C_{24}－烯烃、C_{24}/C_{28}－烯烃。

特别优选的单烯属不饱和共聚单体基本结构单元是N－乙烯基吡咯烷酮、C_1－C_4乙烯基醚和C_2－C_8烯烃。

共聚单体可以单独或混合使用。

根据所要求的聚合物可以选择不饱和二羧酸酐基本结构单元与单烯属不饱和共聚单体基本结构单元的摩尔比。该比例优选地为 20： 1 ~ 1： 20，特别优选为 10： 1 ~ 1： 10，尤其为 5： 1 ~ 1： 5。

在本发明的一个实施方案中，使用 N - 乙烯基内酰胺基本结构单元，单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元与 N - 乙烯基内酰胺基本结构单元的摩尔比为 20： 1 ~ 1： 20，优选地为 5： 1 ~ 1： 5，特别为 2： 1 ~ 1： 2。

根据本发明的一个实施方案，在这些共聚物中，将 1 - 95 %，优选地为 30 - 95 %的单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元转变成单烯属不饱和单过氧二羧酸酐基本结构单元。

交联剂

在本发明的一个实施方案中，本发明使用的聚合物可以是部分或完全交联的。可使用的交联剂是任何合适的交联剂。

合适的交联剂例子是：

—链二烯，例如α，ω - 链二烯如 1，9 - 癸二烯

—二乙烯基烷基醚，例如 1，4 - 丁二醇二乙烯基醚、1，6 - 己二醇二乙基烯醚、1，8 - 辛二醇二乙烯基醚

—二元醇的二（甲基）丙烯酸酯，例如乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，2 - 丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，4 - 丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，6 - 己二醇二（甲基）丙烯酸酯、二甘醇二（甲基）丙烯酸酯、三甘醇二（甲基）丙烯酸酯、四甘醇二（甲基）丙烯酸酯、二丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯或聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯

—多元醇三（甲基）丙烯酸酯，例如三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯

—烯丙基酯，例如（甲基）丙烯酸烯丙基酯

—多元醇的烯丙基醚，例如季戊四醇三烯丙基醚

—N，N′ - 二乙烯基亚烷基脲，例如二乙烯基亚乙基脲、二乙烯基亚丙基脲

—亚甲基双（甲基）丙烯酰胺

—二乙烯基苯。

也可之后部分交联本发明使用的聚合物。为了进行交联，在将聚合物与过氧化氢反应之前或过程中，可将聚合物与作为交联剂的二元醇和/或二胺反应。合适的作为交联剂的二元醇的例子是乙二醇、1，2－丙二醇、1，3－丙二醇、1，2－丁二醇、1，4－丁二醇、1，5－戊二醇、1，2－戊二醇、1，3－己二醇、1，6－己二醇。能够使用的二胺的例子是乙二胺、1，2－丙二胺、1，3－丙二胺、1，2－丁二胺、1，4－丁二胺、1，5－戊二胺、1，2－戊二胺、1，2－己二胺、1，6－己二胺。

根据要求的交联度可使用适合数量的交联剂。通常只使用少量的交联剂，例如占其它基本结构单元总重量的0.001到10％，优选地为0.01到5％。

在本发明一个实施方案中，包含至少一种单烯属不饱和二羧酸酐基本结构单元、优选地是马来酸酐基本结构单元和至少一种N－乙烯基内酰胺基本结构单元、优选地是N－乙烯基吡咯烷酮和/或N－乙烯基己内酰胺基本结构单元的本发明聚合物是由二乙烯基苯和/或二乙烯基亚乙基脲和/或链二烯和/或二乙烯基烷基醚和/或二元醇和/或二胺至少部分交联的。按照本发明优选的实施方案，用下文描述的方法制备本发明的共聚物。

优选使用的交联剂基本结构单元是二乙烯基苯、二乙烯基亚乙基脲、链二烯或二乙烯基烷基醚。后者优先选自α，ω－链二烯，优选地是1，9－癸二烯、或1，4－丁二醇二乙烯基醚，1，6－己二醇二乙烯基醚或1，8－辛二醇二乙烯基醚。

本发明使用的聚合物可以有任何适合的分子量，优选的数均分子量为1000到5000000，更优选地为2000到1000000。

稀释剂

根据本发明的一个实施方案，将按照本发明用来制备包含过氧羧基的聚合物的聚合物或共聚物悬浮于既不溶解初始聚合物也不溶解该产物的稀释剂中。因此，能够使用的稀释剂是所有既不溶解初始聚合物也不溶解该产品的稀释剂。另外，稀释剂应该优选地是惰性的，即基本上不与过氧化氢反应。能够使用的稀释剂例子是芳族化合物如苯、甲苯、邻二甲苯、间

二甲苯、对二甲苯，和羧酸酯例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯，烷烃例如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷或其异构体或烷烃的混合物。其它适合的稀释剂对于技术人员来说是熟知的。

惰性稀释剂优选地是不与水混溶或混溶性低的稀释剂。

优选使用的是乙酸乙酯或烷烃，如己烷或庚烷。

可以用简单的方法例如过滤或倾析方法从稀释剂中分离反应产物。然后在适合的温度如至多 50 ℃，在减压下干燥所得到的产物。

制备方法

按照本发明的一个实施方案，使初始聚合物悬浮于合适的惰性稀释剂中，并且在 0 到 70 ℃、优选地为 20 到 55 ℃的温度范围内，加入要求数量的过氧化氢，优选为过氧化氢水溶液。过氧化氢与聚合物中二羧酸酐基本结构单元的比率能够影响在产物聚合物中过氧羧基的含量。按照本发明的一个实施方案，相对于每摩尔在初始聚合物中二羧酸酐，过氧化氢的用量为 0.01 到 1.5，优选地为 0.1 到 1.5，特别优选地为 0.3 到 1.5 摩尔过氧化氢。

根据产物中过氧羧基的要求量和反应温度可以调节反应时间。反应时间优选地为 0.1 到 8 小时，特别优选地为 0.5 到 6 小时。

用作原料的聚合物可以以固体的形式使用，它们被悬浮于稀释剂中。按照本发明的一个实施方案，用悬浮聚合法或沉淀聚合法可以制备初始聚合物，而且该聚合物无需预先分离就可以与过氧化氢反应，并且可以与或不与二元醇和/或二胺反应。用于聚合反应的稀释剂优选使用适于随后与过氧化氢进行反应时所用的稀释剂。这个反应过程使得可非常简单地制备包含过氧羧基的聚合物。

过氧化氢优选使用水溶液，该水溶液中过氧化氢含量为 10 到 100 %（重量），优选 30 到 60 %（重量）。

按照本发明的一个实施方案，可将与过氧化氢反应获得的含过氧羧基的聚合物在从反应混合物中分离之前转化成其碱金属盐或碱土金属盐。这种转化过程优选地通过加入碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸氢盐或碳酸盐溶液来进行。

包含过氧羧基的聚合物可以通过过滤或倾析方法从反应混合物中分离出来。

根据使用的过氧化氢量，本发明制备的产物包含占初始聚合物中二羧酸酐总数量的1到95％的单过氧羧基。按照本发明的一个实施方案，这些高含量的单过氧羧基也可在用含水过氧化氢溶液时获得。令人惊奇的是，即使使用过氧化氢水溶液，与水相比，掺入聚合物的主要是过氧化氢。

例如通过碘量滴定法可以确定活性氧的结合数量。

按照本发明制备的包含过氧羧基的聚合物可以有广泛地应用范围，例如作为漂白剂、消毒剂、洗涤剂或环氧化作用。在化妆品和药物两方面应用是可能的。这方面应用的例子是以下方面：治疗痤疮、牙齿漂白或牙齿增亮、无水牙膏和牙粉、假牙清洁和正牙应用、发泡漱口剂药片剂、除发剂（氧化脱毛剂）、头发漂白剂、皮肤漂白、在染发和永久烫发（碱性冷烫）中的偶合剂，表皮的软化例如在护脚方面，深床过滤系统中的结合，同时吸收和消毒的填充压塞、消毒清洗、医疗仪器的消毒、表面消毒、水消毒、阴道栓剂、无水软膏例如聚乙烯基软膏、抗菌口红、损伤药膏、损伤粉、隐形眼镜清洗剂、冷洗药片。本发明的产品同样适合用于化学反应中，例如制备N－氧化物、环氧化物，用于醇类和醛类和其它化合物的氧化，用作聚合例如与所有已知的单体进行溶液、乳浊液、沉淀和悬浮聚合和与均聚和共聚合的聚合、或交联聚合的引发剂。

下面通过实施例解释本发明。

在所有的实施例中乙烯基吡咯烷酮/马来酸酐的摩尔比为1：1。

包含过氧羧基的聚合物的制备

实施例1

将10克N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为100毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于50毫升的乙酸乙酯中。然后将0.96克的H_2O_2（50％，相当于马来酸酐含量的30摩尔％）加入到悬浮液中。在25℃下搅拌混合物4小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中H_2O_2的结合量为2.5％（相应于理论值的54.0％）。

实施例2

将10克N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为100毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于50毫升的乙酸乙酯中。然后将3.84克的H_2O_2（50%，相当于马来酸酐含量的120摩尔%）加入到悬浮液中。在0℃下搅拌混合物2小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中H_2O_2的结合量为7.2%（相应于理论值的51.4%）。

实施例3

将25克N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为250毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于125毫升的乙酸乙酯中。然后将9.6克的H_2O_2（50%，相当于马来酸酐含量的120摩尔%）加入到悬浮液中。在25℃下搅拌混合物4小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中H_2O_2的结合量为11.1%（相应于理论值的79.3%）。

实施例4

将10克N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为100毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于50毫升的乙酸乙酯中。然后将4.79克的H_2O_2（50%，相当于马来酸酐含量的150摩尔%）加入到悬浮液中。在50℃下搅拌混合物2小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中H_2O_2的结合量为13.3%（相应于理论值的95%）。

实施例5

将10克N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为100毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于50毫升的乙酸乙酯中。然后将4.79克的H_2O_2（50%，相当于马来酸酐含量的150摩尔%）加入到悬浮液中。在25℃下搅拌混合物2小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中H_2O_2的结合量为10.7%（相应于理论值的76.4%）。

实施例6

将10克N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为100毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于50毫升的庚烷中。然后将4.08克的H_2O_2（50%，相当于马来酸酐含量的125摩尔%）加入到悬浮液中。在50℃下搅拌混合物2小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中H_2O_2的结合量为11.2%（相应于理论值的79.9%）。

实施例 7

将 60 克 N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为 500 毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于 350 毫升的乙酸乙酯中。然后将 28.74 克的 H_2O_2（50 %，相当于马来酸酐含量的 150 摩尔%）加入到悬浮液中。在 25 ℃下搅拌混合物 4 小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中 H_2O_2 的结合量为 12.45%（相应于理论值的 88.9 %）。

实施例 8

将 10 克 N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为 100 毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于 50 毫升的庚烷中。然后将 3.36 克的 H_2O_2（50 %，相当于马来酸酐含量的 100 摩尔%）加入到悬浮液中。在 50 ℃下搅拌混合物 2 小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中 H_2O_2 的结合量为 10.3%（相应于理论值的 73.6 %）。

实施例 9

将 10 克 N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为 100 毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于 50 毫升的己烷中。然后将 4.79 克的 H_2O_2（50 %，相当于马来酸酐含量的 150 摩尔%）加入到悬浮液中。在 50 ℃下搅拌混合物 4 小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中 H_2O_2 的结合量为 13.0%（相应于理论值的 93.0 %）。

实施例 10

将 10 克 N－乙烯基吡咯烷酮与马来酸酐的共聚物加入容量为 100 毫升并装有搅拌器的玻璃烧瓶中，并悬浮于 50 毫升的乙酸乙酯中。然后将 1.6 克的 H_2O_2（50 %，相当于马来酸酐含量的 10 摩尔%）加入到悬浮液中。在 25 ℃下搅拌混合物 4 小时，之后过滤分离包含过氧羧基的聚合物。产物中 H_2O_2 的结合量为 0.8%（相应于理论值的 50 %）。

实施例 11

包含过氧羧基的聚合物的分解动力学

在相同的条件下，将由实施例 7 获得的含过氧羧基的聚合物的分解动力学与过氧化氢分解动力学进行试验比较。温度为 90 ℃，pH 是 2 以及初始过氧化物含量为 0.2 %（重量）。用碘滴定法确定过氧化物的含量。分解

动力学的结果绘于图 1 中，其中画出过氧化物残余量与时间的关系曲线。（实线：实施例 7 的聚合物，虚线：工业稳定的过氧化氢）。显然，实施例 7 的聚合物中过氧化物含量比对比的过氧化氢溶液的过氧化物含量减小的要快的多。这表明本发明包含过氧羧基的聚合物更适合作为氧化剂和提供活性氧的添加剂。

包含过氧羧基的聚合物作为聚合引发剂的用途

实施例 12

在装有回流冷凝器和氮气冲洗装置的搅拌器中，将 28.8 克（0.4 摩尔）的丙烯酸加入 67 克水中。加入 1.36 克实施例 3 的聚合过酸，并在 85 ℃下将混合物加热 2 小时，然后在 95 ℃下再加热 2 小时。接近反应结束时用 125 毫升水稀释。获得固含量为 13 %的粘稠溶液。K 值*为 30.4 。

实施例 13

将 30 克（0.23 摩尔）的丙烯酸羟丙酯，60 克（0.09 摩尔）N，N－二甲基－N－乙基－N－（2－甲基丙烯酰氧基）乙铵乙基硫酸盐（浓度为 50 %，在水中），110 克水和 1.12 克实施例 3 的聚合过酸加入到装有回流冷凝器和氮气冲洗装置的搅拌器中。在 90 ℃下将混合物加热 2 小时，然后在 100 ℃下再加热 2 小时。接近反应结束时用 100 毫升水稀释。获得固含量为 20 %的粘稠溶液，K 值*为 51.0 。

---

* K 值是在 25 ℃下，0.1%（重量）的 0.5 摩尔氯化钠溶液中用 Fikentscher 法，Cellulosechemie13（1932）第 58-64 页测量的。

图 1

