

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 2/06

C08F 4/04 C08F 4/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95193044.3

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147820A

[22]申请日 95.5.2

[30]优先权

[32]94.5.13 [33]US[31]08 / 242,490

[86]国际申请 PCT / US95 / 05559 95.5.2

[87]国际公布 WO95 / 31484 英 95.11.23

[85]进入国家阶段日期 96.11.12

[71]申请人 施乐有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 M·K·乔治 M·D·萨班

P·M·卡兹迈耶 R·P·N·维尔吉

G·K·哈默

K·A·莫法特

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 丙烯酸酯聚合过程

[57]摘要

一种制备含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的聚合过程，它包括加热由自由基引发剂、羰基氮氧化物稳定的自由基试剂、至少一种可聚合的丙烯酸酯单体化合物、和任选地一种溶剂组成的混合物，获得具有高的单体成为聚合物的转变率和窄的多分散性的含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂。

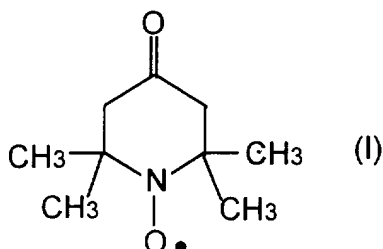
(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 一种制备含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的聚合过程，它包括：

5 加热由自由基引发剂、羰基氮氧化物稳定的自由基试剂、至少一种可聚合的丙烯酸酯单体化合物和任选地一种溶剂组成的混合物，获得具有高的单体成为聚合物的转变率和窄的多分散性的含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂。

10 2. 如权利要求 1 所述的过程，其中羰基氮氧化物稳定的自由基试剂是由选自 4 - 羰基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧、结构式 (I) 的自由基及其衍生物的氮氧化物稳定的自由基组成的。



15 3. 如权利要求 1 所述的过程，其中可聚合的丙烯酸酯单体为具有自由基反应活性的不饱和化合物，它选自胺、羧基、醛、烷基、氰基和羟基取代的含 2 - 约 20 个碳原子的丙烯酸和丙烯酸酯；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺；丙烯酸；甲基丙烯酸；丙烯醛；二甲氨基丙烯酸酯；结构式为 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^1)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}^2$ 的丙烯酸羟基低级烷基酯和氨基低级烷基酯，其中 R^1 为氢， R^2 选自 $-\text{OR}^1$ 和 $-\text{NR}^1_2$ ，和 Z 选自氧原子和硫原子。

20 4. 如权利要求 1 所述的过程，其中加热是在约 70 - 约 200 °C 的温度下约 1 - 约 60 小时内完成的。

5. 如权利要求 1 所述的过程，其中聚合了约 2 - 约 10 种不同的单体。

25 6. 如权利要求 1 所述的过程，它还包括在加热的混合物中加入促使含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的多分散性值进一步减小的二烷基亚砷，其中亚砷的加入量为反应介质的约 0.1 - 约 100 重量%。

7. 如权利要求 1 所述的过程，它还包括：

30 在所述含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂中加入由自由基引发剂、稳定的自由基试剂和至少一种可聚合的单体化合物组成的第二混合物，其中所述第二混合物的所述可聚合的单体化合物包含与所述加热混合物的所述可聚合的丙烯酸酯单体化合物不同的单体组分，并且所述第二混合物的所述自由基引发剂和所述稳定的自由基试剂与所述加热混合物的所述自由基引发剂和所述稳

定的自由基试剂相同或不同，这样形成了混和的混合物；

加热所述混和的混合物形成由热塑性树脂混合物组成的第三混合物，所述的热塑性树脂混合物由从所述权利要求 1 的热塑性树脂和加入的所述第二单体所形成的第一产物树脂和从所述第二单体所形成的第二产物树脂组成；

5 冷却所述第三混合物；和

任选地从所述第三混合物中分离出获得的热塑性产物树脂，其中所述第一产物树脂和所述第二产物树脂分别具有窄的多分散性，并且热塑性树脂混合物具有的模态为 2。

8. 一种制备含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂的自由基聚合过程，它包括：

10 在约 100 - 200 °C 的温度下加热由偶氮二烷基腈自由基引发剂、4 - 羰基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧的氮氧化物稳定的自由基试剂和至少一种可聚合的丙烯酸酯单体化合物组成的混合物约 30 分钟 - 约 10 小时，形成所述的热塑性树脂；

冷却所述溶液；

15 任选地分离出所述热塑性树脂；和

任选地洗涤和干燥所述热塑性树脂，其中所述热塑性树脂具有约 1.1 - 约 1.7 的窄的多分散性，模态为 1，所述树脂含约 5 - 约 4,000 连续键合的丙烯酸酯单体单元，并且达到了约 10 - 约 100% 的单体成为聚合物的转变率。

20 9. 一种制备含均聚丙烯酸酯的嵌段或多嵌段共聚物热塑性树脂的自由基聚合过程，它包括：

加热由自由基引发剂、稳定的自由基试剂和至少一种可聚合的单体丙烯酸酯化合物组成的第一混合物，形成第一中间体均聚丙烯酸酯产物树脂；

25 在所述第一中间体产物树脂中加入由至少一种可聚合的单体化合物组成的第二混合物，其中所述第二混合物的所述可聚合的单体化合物与所述第一混合物的所述可聚合的单体化合物是不同的，这样形成了混和的混合物；

加热所述混和的混合物形成由嵌段或二嵌段共聚物热塑性树脂组成的第三混合物，所述的嵌段或二嵌段共聚物热塑性树脂由从所述第一中间体产物树脂和加入的第二单体获得的第一产物树脂组成；

冷却所述第三混合物；和

30 连续地重复上述加入、加热和冷却步骤 N 次，形成含具有 N + 2 个嵌段的含多嵌段共聚物热塑性树脂的第四混合物，其中 N 为 1 - 约 20 的数字，它表示重复所述顺序的次数，所述含均聚丙烯酸酯的嵌段或多嵌段热塑性树脂具有窄的多分散性并且模态为 1。

10. 由上述任一权利要求所述的过程获得的均聚丙烯酸酯。

35

说明书

丙烯酸酯聚合过程

5

本发明的背景

10

本发明总体上涉及丙烯酸单体的均聚物的制备方法和含均聚丙烯酸酯片段的共聚物。更具体地，本发明涉及提供均聚丙烯酸酯和具有窄的多分散性的共聚丙烯酸酯树脂产物的聚合过程，并且聚合过程以高的单体成为聚合物的转变率进行。本发明尤其是涉及制备均聚丙烯酸酯和含均聚丙烯酸酯片段的共聚物的丙烯酸酯的聚合过程，所述共聚物的数均分子量 (M_n) 为大于约 100 至约 1,000，重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的多分散性比率为约 1.0 至约 2.0。

15

本发明在实例中提供一种假活性聚合过程，它能从丙烯酸酯和丙烯酸酯衍生单体合成具有窄的多分散性的均聚丙烯酸酯和共聚丙烯酸酯树脂。在实例中，该过程可使用已知的与充氧的稳定自由基试剂结合的自由基引发剂和丙烯酸酯单体，获得具有窄的多分散性的均聚丙烯酸酯和共聚丙烯酸酯树脂。

20

在其它的实例中，本发明的丙烯酸酯聚合过程可用于制备具有窄的多分散性的嵌段共聚物和多嵌段聚合物，其中嵌段中的至少一个任选地为水溶性的，而随后加入的嵌段或片段可能只有部分或全部都为水不溶性的，这样提供了一种制备具有很明确的多分散性和疏水-疏油平衡 (HLB) 性能的表面活性或表面活性剂材料的方法。

25

在实例中，由本发明过程制得的聚合物树脂基本上是单一模态 (monomodal) 的，这就是说分子量分布是窄的，表现出泊松 (Poisson) 特性，并且无肩峰 (shoulders) 或边带 (side bands)。在实例中，通过重复包括组合的引发和聚合步骤在内的加热步骤，提供一种制备具有窄的多分散性和已知或可供选择的大于 1 的模态 (modality) 特征的、在组成上是同一树脂类型的聚合物树脂单一模态混合物的方法。在实例中，本发明的过程提供一种以几千克或更大规模进行均聚丙烯酸酯聚合过程的方法。上述实例可在一种一锅炒式的反应器环境下完成。在实例中，聚合物链的增长是按假活性聚合的机理进行的，可获得从很低到很高的各种分子量，例如分子量从小于约 2,000 至约 200,000，而又保持窄的分子量分布或多分散性的树脂。在实例中，嵌段和多嵌段共聚物可由受上述稳定自由基所节制的均聚丙烯酸酯聚合过程合成，其中通过单体的相继加入和反应可使各个所形成的嵌段非常有明确的长度，并使形成的各个附加嵌段同样具有窄的分子量分布。

35

一般认为，已知的用于制备窄的多分散性树脂、嵌段和多嵌段聚合物的阴离子和阳离子聚合过程不可能在含水性或质子性溶剂的聚合介质中、或在质子

性或反应性官能团存在下进行。本发明能制备含均聚丙烯酸酯的嵌段和多嵌段共聚物，迄今为止，该制备在受稳定自由基节制下的自由基引发聚合体系中是无法实现的。

5 在已知的聚合过程中，一种制备具有窄的分子量分布或多分散性的聚合物或共聚物的较好方法是通过阴离子过程。在工业应用中，具有窄的多分散性的树脂的使用和获得受到限制，原因是阴离子聚合过程必须在不存在大气氧和湿气
10 的情况下进行，需要难以处置和危险的引发剂试剂，因而这种聚合过程通常被限制在间隙式反应器中。另外，所用的单体和溶剂必须是高纯度且是无水的，因此使阴离子过程比没有这些要求的其它替换方法更为昂贵。这样，阴离子聚合过程是困难和昂贵的。因此需要能提供窄的分子量分布的含均聚丙烯酸酯的树脂、克服上述阴离子聚合过程中的缺点和不足的自由基聚合过程。

类似地，基团转移聚合（GTP）具有如无水反应条件和昂贵试剂之类的局限性和缺点，这些缺点不利于 GTP 过程的大规模工业应用。

15 通常在化学上，自由基聚合过程对通常所用的对水基本上或完全不敏感的单体或溶剂中的杂质的敏感性比阴离子过程小。

本发明提供在至少一端上含潜在热反应性官能团的树脂产物，它可用于进一步的反应以制备其它具有复杂结构的树脂。在实例中，本发明提供能控制树脂分子量，分子量分布，产物模态等性质的聚合过程。

20 本发明涉及假活性的均聚丙烯酸酯聚合过程，它能经济地制备低、中或高分子量、含均聚丙烯酸酯和共聚聚丙烯酸酯的窄的多分散性的树脂。低分子量的树脂可以不使用链转移剂来制备。

由自由基聚合过程制得的共聚物本身固有地具有宽的分子量分布或多分散性，通常为约大于 4。一个原因是大部分经选择的自由基引发剂具有比较长的半衰期（从几分钟到好几小时），这样聚合链不会在同一时间内都被引发，引发剂在聚合过程中的任何时候提供各种长度的增长中的链。另一个原因是自由
25 基过程中的增长中的链可以在称为偶合和歧化的过程中相互之间发生反应，这两个过程都是链终止和多分散性变宽的反应过程。为此，在获得由聚合链（该聚合链的长度在从很小到很大的宽范围内变化，因而具有宽的多分散性）组成的树脂的反应过程中，可在不同的时候终止各种长度的链。若欲将自由基聚合过程用于产生窄的分子量分布，则所有的聚合物链都必须在大致上同时被引发，而由偶合或歧化过程引起的过早终止必须避免或排除掉。

30 在常规专有和转让的美国专利 5,322,912 中，披露了制备热塑性树脂或树脂的自由基聚合过程，它包括在约 100 至约 160 °C 的温度下加热由自由基引发剂、稳定的自由基试剂和至少一种可聚合的单体组成的混合物，获得具有高的单体成为聚合物的转变率和窄的多分散性的热塑性的一种或几种树脂。包括丙烯酸
35 酯和丙烯酸衍生物在内的宽范围的自由基反应性的单体都适合用于此高度多功

能的聚合过程。然而，尽管上述丙烯酸单体可容易地加入各种共聚物树脂（如交替共聚（苯乙烯-丙烯酸正丁酯））中，但还是不能制备含均聚丙烯酸酯的树脂。虽然不希望受理论限制，但认为不能形成均聚丙烯酸酯树脂或聚合物片段的原因是由于几个因素的结合，其中包括调聚产物（即引发剂、单体和稳定的自由基的偶合产物）的不可逆终止反应。

下述专利对本发明的背景技术来说是重要的，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用：

在 1993 年 12 月 7 日公开的 Holy 的美国专利 5,268,437 中，披露了一种单烯型不饱和羧酸单体的高温水法聚合过程，以制造用作去垢添加剂、锅垢抑制剂、分散剂和晶体生长改进剂的低分子量、水溶性聚合物产物。合适的单体包括丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，马来酸酐，巴豆酸和衣康酸。反应在约 130 - 240 °C，较好地约 140 - 约 230 °C 的温度下进行，其多分散性为小于 2.5。该过程可为连续、半连续或分批过程。

在 1985 年 10 月 8 日公开的 Brand 等人的美国专利 4,546,160 中，披露了一种连续地对丙烯酸单体进行本体聚合，以使用少量引发剂和任选溶剂来制备低分子量的均匀聚合物产物的过程，以短的停留时间和中等反应温度获得高产率，其多分散性为小于 3，适合于高固体的应用场合。

在 1986 年 4 月 8 日公开的 Solomon 等人的美国专利 4,581,429 中披露了一种自由基聚合过程，该过程控制聚合物链的增长以获得短链或低聚均聚物和包括嵌段和接枝共聚物在内的共聚物。所述过程使用具有式（部分地）=N-O-X 的引发剂，其中 X 为能聚合不饱和单体的自由基物质。所得聚合物产物的分子量通常为约 2,500 - 7,000，多分散性通常为约 1.4 - 1.8，单体至聚合物的转变率低。该反应典型地具有低的转变率并使用低于约 100 °C 的较低的反应温度，且使用多步阶段。

在 1991 年 10 月 22 日公开的 Druliner 等人的美国专利 5,059,657 中披露了一种通过将单体与重氮酸盐、氰酸盐或连二次硝酸盐和 N-氯代琥珀酰亚胺、N-溴代琥珀酰亚胺或重氮盐相接触，使丙烯酸和马来酰亚胺单体进行聚合的过程。所得的聚合物可引发进一步的聚合反应，包括用于嵌段共聚物的形成。

在 1988 年 4 月 5 日公开的 Scherer, Jr. 等人的美国专利 4,736,004 中披露了新颖持久的全氟化自由基，它在热分解时能产生用于使含烯型不饱和键的可聚合单体进行聚合的自由基。

在上述申请的国际检索报告 U.S. Serial No. 07/976,604(D/92579)中所列的其它参考资料有：J. Am. Chem. Soc., 1983, 5706-5708；Macromol., 1987, 1473-1488；Macromol., 1991, 6572-6577；在 1986 年 8 月 10 日公开的 Suematsu 等人的 U.S.A. 4,628,019；在 1976 年 8 月 10 日公开的 Crystal 的 U.S.A. 3,947,078；和在 1976 年 6 月 22 日公开的 Clemens 等人的 U.S.A. 3,965,021。

下述参考资料也是有兴趣的：美国专利 3,682,875 ; 3,879,360 ; 3,954,722 ; 4,201,848 ; 4,542,182 ; 4,581,429 ; 4,777,230 ; 5,059,657 ; 5,173,551 ; 5,191,008 ; 5,191,009 ; 5,194,496 ; 5,216,096 ; 和 5,247,024 。

在已有文献的均聚丙烯酸酯聚合反应过程中，存在各种严重的问题，如难以预测或控制所得聚合物的多分散性和模态。这些丙烯酸酯聚合过程生成具有高重均分子量 (M_w) 和低数均分子量 (M_n) 从而导致宽的多分散性或低分子量 (M_n) 和在某些情况下低转变率的聚合物。而且，由于聚合反应是放热的，已有文献中的丙烯酸酯聚合过程易于产生过量的热。随着反应介质的粘度增加，热量的散逸变得更加困难。这可参见在聚合原理，G.Odian, 2nd Ed, Wiley-Interscience, N. Y., 1981, 272 页中所讨论和列举的 Trommsdorff 效应，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。对在受限表面积和受限热散逸量的大规模反应器中进行的、含如大于 30 至 50 重量%可溶性单体的高浓度可溶性单体的反应来说，此点特别成问题。而且，自由基丙烯酸酯聚合过程的放热特性通常是严重限制反应物浓度或反应器尺寸规模扩大的一个局限因素。

再者，在常规自由基聚合过程中形成的凝胶体会导致宽的分子量分布和/或在过滤、干燥和操作产物树脂过程中，尤其是高浓度反应时所遇到的困难。

由本发明的均聚丙烯酸酯和共聚聚丙烯酸酯聚合过程可避免这些和其它的缺点或使之减少到最小。

这样，有一个需要是，用经济和有一定规模的自由基聚合技术来制备含均聚丙烯酸酯片段的窄的多分散性聚合物树脂的均聚丙烯酸酯丙烯酸酯聚合过程，而这类技术在避免与已有文献的自由基丙烯酸酯聚合方法相关联的凝胶形成、放热、受限体积和聚合物树脂产物的多步反应体系、提纯、特性等问题的同时，保持了聚合物的许多或全部所希望的物理性能，如硬度、低的凝胶含量、加工性、透明度、高的光泽耐久性，等等。

本发明的均聚丙烯酸酯和共聚聚丙烯酸酯聚合过程和含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂产物可有多方面的应用，例如作为各种特别的应用，包括用于电子照相成像过程中的有机调色剂和液体浸渍显影油墨树脂或油墨添加剂，或其中单一模态的或单一模态窄的分子量树脂的混合物或在各嵌段组分中具有窄的分子量分布的嵌段共聚物可适用于如热塑性膜和水中或有机溶剂中的涂覆技术中。

本发明的概述

本发明的目的是：

提供制备含均聚丙烯酸酯和嵌段共聚均聚丙烯酸酯的树脂的均聚丙烯酸酯和共聚聚丙烯酸酯的聚合过程；

提供一种制备含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的聚合过程，它包括加热由自由基引发剂、稳定的羰基氮氧自由基试剂、至少一种可聚合的丙烯

酸酯单体化合物和任选的溶剂组成的混合物，获得具有高的单体成为聚合物的转变率和窄的多分散性的含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂；

提供制备二嵌段和多嵌段均聚丙烯酸酯，或具有高的单体成为聚合物的转变率和窄的多分散性的含均聚丙烯酸酯的聚合物的均聚丙烯酸酯和共聚丙烯酸酯的聚合过程。

提供获得数均分子量高于 1,000、含丙烯酸酯的聚合物树脂产物的均聚丙烯酸酯和共聚丙烯酸酯的聚合过程；

提供数均分子量高于约 1,000 至约 200,000 和多分散性为约 1.0 至 2.0 的含均聚丙烯酸酯的聚合物混合物；

提供可在最少量的常规反应介质（如水和与水混溶性的有机溶剂的混合物）存在下进行反应的聚合反应体系；

提供用能够并且充当缓和丙烯酸酯聚合过程的放热性和模态性质角色的稳定的羰基氮氧自由基试剂来可逆地终止增长中的自由基链而使偶合或歧化终止反应降至最小的聚合过程；

为保证加快自由基过氧化物引发剂的离解而加入促进剂化合物（包括如叔胺），它们能确保所有的聚合链几乎同时或大致上同时被引发；

确保在反应介质中加入少量的如磺酸或羧酸之类的有机酸以在不加宽聚合物树脂的多分散性和诱发自聚合效应下改变丙烯酸酯单体反应的常规速率；

使用合适的一种单体或多种单体、自由基引发剂、任选的最少量的可提高速率或简化分离但在聚合过程中避免乳化或相分离的乳化剂或表面活性剂和稳定的羰基氮氧自由基试剂，经单一的一锅炒法（pot processes）制备含水溶性的均聚丙烯酸酯的热塑性树脂；

使用聚合过程制备含均聚丙烯酸酯的树脂，其中在聚合反应的整个过程中，生长中的聚合物或共聚物的链的分子量都在增加，单体成为聚合物的聚合转变率或程度%与时间或数均分子量大致成线性关系，也就是说在没有上述 Trommsdorff 效应下发生聚合过程；和

提供制备窄的多分散性含均聚丙烯酸酯的树脂的丙烯酸酯聚合过程，该聚合过程是任选地加入使聚合物产物的多分散性较显著变窄的促进剂化合物二烷基亚砷（如二甲基亚砷（DMSO））以省时和经济的方式完成的。二烷基亚砷添加剂在聚合反应温度下最好为液体，且其所用的量可为反应混合物总量的约十分之几重量%，以作为唯一的反应溶剂或反应介质的量来使用。

本发明的详细描述

本发明提供制备具有很好限定的分子量性质和窄的多分散性的含均聚丙烯酸酯的聚合物树脂的丙烯酸酯聚合过程。该过程可以分批、半连续或连续的过程进行。该过程规定约 5 - 约 99 重量%的反应混合物是丙烯酸酯单体或单体混

合物，并且该过程在约 100 °C - 约 180 °C 的温度下进行。该过程产生低、中或高分子量，窄的多分散性和低的残留盐含量或不含盐的聚合物产物。

在实例中，本发明通过如包括加热由自由基引发剂、稳定的羰基氮氧自由基试剂、至少一种可聚合的丙烯酸酯单体化合物和任选溶剂组成的混合物，以形成具有高的单体成为聚合物的转变率和窄的多分散性的含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的制备含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的聚合过程克服了已有文献中形成窄的多分散性聚合物树脂的丙烯酸酯聚合过程的问题和缺点。在此所用的术语“含均聚丙烯酸酯”是指聚合的单体总量中约 5 - 100 重量%是丙烯酸酯型单体，并且在稳定的羰基氮氧自由基化合物存在下聚合的丙烯酸酯单体基本上为连成一片的或均聚物片段。

在实例中，本发明提供了一种制备含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂的丙烯酸酯聚合过程，它包括在约 100 - 约 180 °C 的温度下加热由自由基引发剂、稳定的羰基氮氧自由基试剂和至少一种可聚合的丙烯酸酯单体化合物组成的混合物约 30 分钟 - 约 10 小时，形成含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂；冷却溶液；任选地分离、洗涤、和干燥所得的含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂，其中热塑性树脂具有约 1.0 - 约 2.0，较好的约 1.0 - 约 1.5 的窄的多分散性，模态为 1，并达到了约 10 - 约 100 的单体成为聚合物的转变率。

在实例中，上述过程可扩展至能制造双模态或多模态的含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂，例如通过在上述含均聚丙烯酸酯的一种或几种热塑性树脂中加入由自由基引发剂、稳定的自由基试剂和至少一种可聚合的单体化合物组成的第二混合物，其中第二混合物的可聚合的单体化合物包含与初始混合物的可聚合的单体化合物相同或不同的单体组分，并且第二混合物的自由基引发剂和稳定的自由基试剂与第一混合物的自由基引发剂和稳定的自由基试剂相同或不同，这样形成混和的混合物；加热混和的混合物形成由热塑性树脂混合物组成的第三混合物，所述的热塑性树脂混合物由从第一热塑性树脂和加入的第二单体所形成的第一产物树脂和从第二单体所形成的第二产物树脂组成；冷却第三混合物；任选地从第三混合物中分离出热塑性产物树脂的混合物，其中第一产物树脂和第二产物树脂分别具有窄的多分散性。所得热塑性树脂混合物具有的模态为 2。若希望的话，通过在最终冷却和分离步骤之前再加入得自单体、自由基引发剂和稳定的自由基试剂的另外的新鲜混合物，可方便地达到如 3 - 约 20 的更高的模态。在实例中，上述过程获得的树脂例如可为第一产物树脂和第二产物树脂的双模态混合物，所述的第一产物树脂包含由含来自第一丙烯酸酯单体的嵌段的第一均聚丙烯酸酯片段和来自第二单体混合物的第二嵌段所组成的二嵌段共聚物，所述的第二产物树脂由基本上只来自第二单体混合物的均聚物所组成。在具体的实施例中，通过加热由丙烯酸正丁酯、AIBN 自由基引发剂和 4 - 羰基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧自由基组成的混合物的反应

获得聚(丙烯酸正丁酯)的第一产物树脂;再加入如苯乙烯之类的第二单体和另一自由基引发剂和稳定的自由基化合物,随后或在加入时一起加热,可获得聚(丙烯酸正丁酯-b-苯乙烯)和均聚苯乙烯的产物树脂,其中均聚苯乙烯产物具有与结合进伴生的丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物中的苯乙烯嵌段片段相当的分子量。

在本发明的其它实例中,提供制备含均聚丙烯酸酯的二嵌段热塑性树脂的丙烯酸酯聚合过程,它包括就地或在分开的反应容器中往上述形成的第一热塑性树脂中加入只含由至少一种可聚合的单体化合物组成的单体的第二混合物,其中第二混合物的可聚合的单体化合物含与第一聚合混合物的可聚合的单体化合物不同的单体组分,并形成混和的混合物;加热混和的混合物形成由含均聚丙烯酸酯的二嵌段共聚物热塑性树脂组成的第三混合物,所述的二嵌段共聚物热塑性树脂由从第一热塑性树脂和第二单体获得的第一产物树脂组成;冷却第三混合物;任选地从第三混合物中分离出二嵌段共聚物热塑性树脂产物,其中二嵌段共聚物热塑性树脂具有窄的多分散性。

在本发明的另一些实例中,提供制备含均聚丙烯酸酯的单一模态多嵌段共聚物热塑性树脂的均聚丙烯酸酯和共聚丙烯酸酯的聚合过程,它包括加热由自由基引发剂、稳定的自由基试剂和至少一种可聚合的单体化合物组成的第一混合物,形成第一中间体产物树脂;在第一中间体产物树脂中加入由至少一种可聚合的丙烯酸酯单体化合物组成的第二混合物,其中第二混合物的可聚合的丙烯酸酯单体化合物与第一混合物的可聚合的单体化合物是不同的,这样形成混和的混合物;加热混和的混合物形成由嵌段共聚物热塑性树脂组成的第三混合物,所述的嵌段共聚物热塑性树脂由从第一中间体产物树脂和加入的第二单体获得的第一产物树脂组成;冷却第三混合物;连续地重复上述加入、加热和冷却步骤N次,形成含有N+2个嵌段的含多嵌段共聚物的热塑性树脂的第四混合物,其中N为表示重复所述顺序的次数,含均聚丙烯酸酯的多嵌段共聚物热塑性树脂具有窄的多分散性并且模态为1。加入的单体可为水溶性、水不溶性或中等溶解性的。对加入单体和所得聚合物片段的水溶性的适当选择能实现制备作为表面活性剂和乳化剂的具有窄的多分散性的嵌段和多嵌段共聚物的方便合成路线。

在本发明的再一些实例中,提供聚合丙烯酸酯单体的过程,它包括:(a)在含水或水混溶共溶剂的溶液的反应器中加入(i)一种或多种丙烯酸酯单体溶液或其悬浮液;(ii)稳定的羰基氮氧自由基或其溶液;和(iii)引发单体聚合有效量的自由基引发剂或其溶液,形成反应混合物;和(b)在约100℃-约180℃的温度下加热反应混合物,形成具有窄的多分散性和高的转变率的含均聚丙烯酸酯或共聚丙烯酸酯的树脂。该过程的实例中可以同时加入一种或多种丙烯酸酯单体、自由基引发剂和稳定的羰基氮氧自由基或按(i),随后(ii),然后(iii)的顺

序依次加入的方式来实现。

适用于本发明的一类羧酸或丙烯酸单体为 $C_3 - C_6$ 单烯型不饱和一元羧酸和其碱金属和铵盐。 $C_3 - C_6$ 单烯型不饱和一元羧酸包括丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，乙烯基乙酸和丙烯酰氧基丙酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是较好的单烯型不饱和一元羧酸单体。

适用于本发明的另一类羧酸单体为 $C_4 - C_6$ 单烯型不饱和二元羧酸和其碱金属和铵盐，以及顺式二羧酸酐。合适的例子包括马来酸，马来酸酐，衣康酸，中康酸，富马酸和柠康酸。马来酸酐和衣康酸是较好的单烯型不饱和二元羧酸单体。

用于本发明的酸单体可为其酸的形式或酸的碱金属或铵盐形式。用于中和单体酸的合适的碱包括氢氧化钠，氢氧化铵，氢氧化钾等。可被中和的酸单体达 0 - 50%，较好地为 0 - 约 20%。更为可取的是所用的羧酸单体以完全中和的形式。羧酸单体的部分中和最大程度地降低或消除了对反应设备部件的腐蚀，但单体成为聚合物的转变率也可能降低。可在聚合之前、过程之中或之后中和含酸性或不稳定质子的单体。通常，部分或全部中和形式的聚合物乃是特别有用的。

另外，占全部可聚合单体达 50 重量%的可为不含单烯型不饱和羧酸的单体。合适的不含单烯型不饱和羧酸的单体必须可与羧酸单体共聚合。典型的适用于本发明的不含单烯型不饱和羧酸的单体包括丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯类，如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯类，如丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N - 叔丁基丙烯酰胺，N - 甲基丙烯酰胺，N，N - 二甲基丙烯酰胺；丙烯腈，甲基丙烯腈，丙烯酸二甲基氨基乙酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯，甲基丙烯酸二氧磷基乙酯，N - 乙烯基吡咯烷酮，N - 乙烯基甲酰胺，N - 乙烯基咪唑，乙酸乙烯酯，苯乙烯，羟基化的苯乙烯，苯乙烯磺酸及其盐，乙烯基磺酸及其盐，和 2 - 丙烯酰氨基 - 2 - 甲基丙磺酸及其盐。

通过例如改变反应介质的 pH 值和其它众所周知的常规分离技术可将本发明实例中的单体、聚合物和共聚物相互或从聚合反应混合物中分离出来。

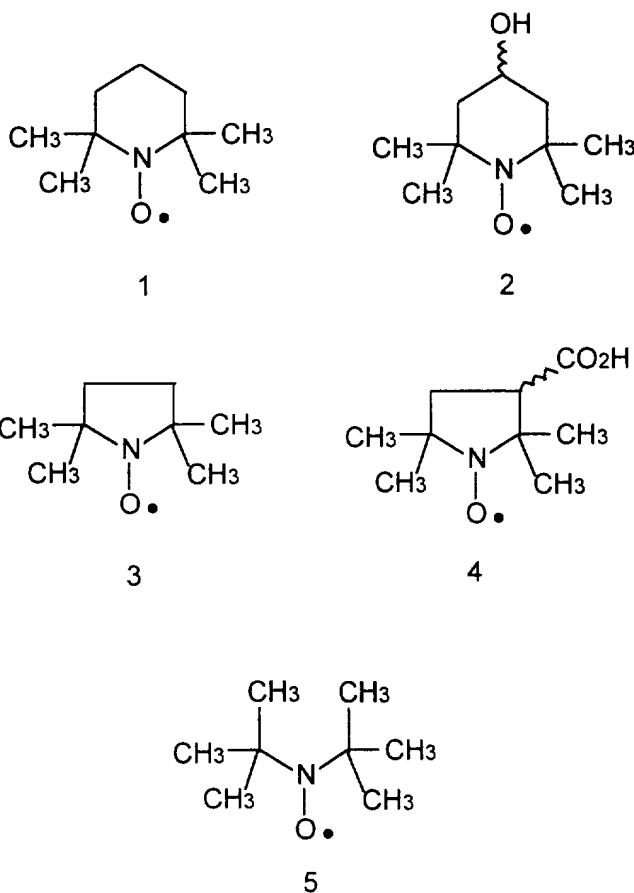
其它合适的共聚单体包括丙烯酰胺类，其烷基和芳基取代的酰胺衍生物类和季铵化的烷基和芳基取代的丙烯酰胺衍生物类。

用于本发明过程的合适引发剂为任何在聚合温度下半衰期为至少 1 秒钟的常规自由基引发剂。在反应温度下，引发剂的半衰期较好地为约 10 秒钟 - 约 2 小时，更好地为约 10 秒钟 - 约 10 分钟。这些引发剂包括，但不局限于，氧，过氧化氢，某些氢过氧化烷基类，过氧化二烷基类，过酸酯类，过碳酸盐类，过氧化物类，过硫酸盐类和偶氮引发剂类。一些合适引发剂的具体例子包括过氧化氢，氢过氧化叔丁基，过氧化二叔丁基，氢过氧化叔戊基，过硫酸钾，和

过氧化甲乙酮。以可聚合的单体的总重量为基准计，所用的引发剂的量通常为约 0.05% - 约 33%。较好的范围为可聚合单体总重量的约 0.5 - 约 20%。

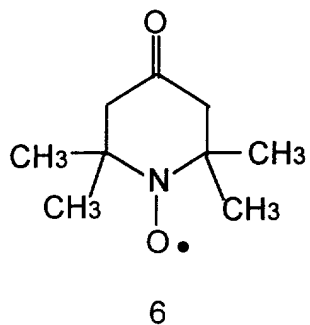
5 也可使用氧化还原引发剂。这些引发剂包括，但不局限于，亚硫酸氢钠，亚硫酸钠，异抗坏血酸，甲醛化次硫酸钠等，它们可与合适的氧化剂（如上述热引发剂）一起使用。若使用氧化还原引发剂，其所用的量可为单体总重量的 0.05% - 16%。较好的范围为单体总重量的约 0.5 - 约 5%。许多这些引发剂向含水聚合物产物中引入了盐副产物。若使用这些引发剂的话，较好的做法是使其量降至最小。

10 经选择的用于本发明的稳定的自由基可为任何能实现本发明目的的已知稳定的自由基试剂。前述未审定的申请和常规转让的专利披露了各种稳定的自由基试剂。适用于减缓自由基反应性单体的聚合的稳定的自由基化合物的例子包括：2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧自由基 (TEMPO)，化合物 1；4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧自由基，化合物 2；2, 2, 5, 5 - 四甲基 - 1 - 吡咯烷基氧，化合物 3；3 - 羧基 - 2, 2, 5, 5 - 四甲基 - 1 - 吡咯烷基氧，化合物 4；和二叔丁基氮氧，化合物 5，这些化合物列于下述图中。



20 然而，令人惊奇和意想不到的，是，尽管上述稳定的自由基化合物 1 - 5 和

相关衍生物对减缓各种不同单体类型和共聚单体的聚合是相当令人满意的，但当用于丙烯酸酯单体的均聚合时这些化合物完全无效。这就是说，例如在约 140 °C 的温度下加热由丙烯酸正丁酯、自由基引发剂（如过氧化苯甲酰或 AIBN）和 1 - 4 类型的稳定的自由基化合物组成的混合物约 10 小时时，由 GPC 检测不到均聚产物的生成。显然，在反应条件下丙烯酸丁酯均聚物是充分地热不稳定的或者稳定的自由基化合物具有充分强的抑制效果，以阻止均聚丙烯酸酯聚合物产物的生成。一个解决形成丙烯酸酯均聚物和含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂的问题的方法是通过用如含羰基的稳定的自由基 4 - 羰基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧（4 - 羰基 - TEMPO），化合物 6，代替前述无效的稳定的自由基化合物得以实现的。



稳定的自由基聚合体系的分子模型已通过使用半经验分子轨道计算完成了。使用了两个不同的半经验哈密顿算子（Hamiltonians）；AM1 和 PM3，在计算各氮氧体系中各种组分的生成热的公式参数化法中此两个算子是不同的。这些计算预言在活性自由基聚合过程中，氮氧自由基的氧原子和增长链末端的碳原子之间的键离解能必须小于 35 kcal/mol，以达到合理的链增长速率。这个数据列于下述表中。尽管不希望受理论限制，但计算表明，键离解能越低，C - O 键就越不稳定，而反应就会以较快的速率进行。另外，计算也正确地预言，稳定的氮氧自由基具有与苯乙烯单体反应的吸热焓，这样它就不能引发新的聚合物链，而引发新的聚合物链对活性聚合体系获得窄的分子量分布是需要的。

化合物	AM1 的键离解能 (kcal/mol)	PM3 的键离解能 (kcal/mol)
1	22.248	25.857
2	22.616	29.001
3	29.447	27.662
4	16.592	22.008
5	19.332	24.379

即使对反应条件、反应试剂替代物和试剂比调整作了广泛的改变和控制之后，显然还是不能使用前述稳定的自由基化合物 1 - 5 完成许多丙烯酸酯型单体的均聚合。

5 亲水的稳定自由基化合物是已知的，例如美国专利 5,264,204 披露了一种使用这些化合物的磁共振器官和组织成象 (tissue imaging) 法，一些其它合适的稳定的自由基化合物是可以商品购得的并且易于合成，例如在由 L.B. Volodarsky 等人在“稳定氮氧化物的合成化学”，CRC Press, 1993, ISBN:0-8493-4590-1 中所披露的，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。

10 本发明的单体可在各种聚合反应介质中进行聚合。反应混合物可包含约 95 - 约 98 重量%，较好地约 20 - 约 90 重量%，最好地 25 - 约 85 重量%的丙烯酸酯单体，剩余的则由其它反应剂、试剂、共聚单体和任选的溶剂或稀释剂组成。

可在本发明的丙烯酸酯聚合反应中补充入溶剂或共溶剂，以有助于确保在单体的整个转变过程中反应混合物保持均匀单一的相。可选择任何溶剂或共溶剂，只要是能提供避免反应剂或聚合物产物发生沉淀或相分离的溶剂体系直至所有的聚合反应完成后溶剂介质仍是有效的就可。用于本发明的典型的溶剂或共溶剂可选自与聚合物产物相容的脂族醇类，乙二醇类，醚类，乙二醇醚类，吡咯烷类，N - 烷基吡咯烷酮类，N - 烷基吡咯烷酮类，聚乙二醇类，聚丙二醇类，酰胺类，羧酸类及其盐，酯类，有机硫醚类，亚砷类，砷类，醇衍生物类，羟基醚衍生物类 (如丁基 CARBITOL 或 CELLOSOLVE)，氨基醇类，酮类等，及其衍生物和其混合物。具体的例子包括乙二醇，丙二醇，二甘醇，甘油，二丙二醇，四氢呋喃等，及其混合物。当选择水和水溶性或水混溶性有机液体的混合物作为反应介质时，水与共溶剂的重量比典型地为约 100 : 0 - 约 25 10 : 90，较好地为约 97 : 3 - 约 25 : 75。

聚合温度可为约 100 °C - 约 180 °C，较好地为约 110 °C - 约 175 °C。在温度低于约 100 °C 时，反应速率慢，而且在没有酸或碱加速添加化合物的情况下在工业上是不实用的。在温度高于约 180 °C 时，单体成为聚合物的转变率会降低，并且会形成不确定和不希望的副产物。通常，这些副产物使聚合物混合物变色，并需要一除去它们的纯化步骤或它们可能是难以控制的。

30 由于可使用溶剂和共溶剂的混合物作为反应介质，聚合时的高温要求将聚合反应器配备成能在高压下操作。通常，较好地约 10 - 约 2,000 磅/平方英寸 (psi)，更好地在约 50 - 约 1,000 psi 下进行聚合。

除非另有具体说明，有关的分子量是使用如聚环氧乙烷标准 (对水溶性聚合物) 和聚苯乙烯标准 (对有机可溶性聚合物) 由凝胶渗透色谱法测得的。

尽管不希望受理论限制，但认为当本发明的聚合反应过程在约或高于 100

℃（确切的温度视所用的引发剂而定）温度下进行，预计所有的聚合物链都在大约同时被引发。这被认为在形成具有窄的多分散性的聚合物链产物中是重要的特征。

5 确认在已有文献的自由基聚合体系的条件下曾如此普遍存在的前述不希望的链偶合或歧化终止反应在本发明的条件下是被抑制的，原因是活性自由链的有效瞬间浓度和有效性是非常小的。另外，本发明的稳定自由基试剂不会引发聚合，使得在所有的聚合物链在大致上同时被引发的引发期之后新的链不会被引发。

10 本发明的增长中的链被称为是假活性的，原因是稳定的自由基试剂加至增长中的链时，该链被暂时但可逆地终止，参考前述美国专利 5,322,912，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。在此所用的术语“受保护的”是指例如链自由基的选择性地而非不加以选择地进一步与单体反应的有效性。相反，未减缓的自由基聚合链，也即没有稳定的自由基试剂存在下的自由基聚合过程，具有一种在其整个生存期内呈活性的或“开放”的链，它通常在数量级为数秒的
15 的时间内被不可逆地终止掉。

本发明在实例中提供下述若干特殊的优点。

关于本发明的过程，若希望的话，基于单体/共聚单体体系通过改变稳定的自由基试剂与自由基引发剂的摩尔浓度之比，聚合物产物的多分散性可从约 1.0 变化到约 2.0 或更高。当使用非丙烯酸酯型单体而不使用稳定的自由基（SFR）
20 添加剂试验本发明的聚合过程条件时，会获得相当宽分子量的树脂。在丙烯酸酯单体与不具有氧环取代基的稳定的自由基试剂一起使用的情况下，不能形成聚合的均聚丙烯酸酯产物。

25 本发明的由稳定的羰基氮氧化物自由基试剂减缓的丙烯酸酯聚合反应可在包括本体、溶液、水性或有机乳浊液、悬浮液、相转移或反应性挤压在内的各种反应介质中完成。

在丙烯酸酯单体或丙烯酸酯单体混合物形成聚合物的反应过程中，反应时间可在约 1 - 60 小时，较好地约 2 - 10 小时，最佳地约 3 - 7 小时内变化。最佳的反应时间可视温度、反应的体积和规模、聚合引发剂的数量和种类以及所选的稳定的自由基试剂而变。

30 在整个加热步骤中通过提供可调的内热源使聚合反应温度保持较为恒定，在实例中该温度为约 60 °C - 约 180 °C，较好地 100 °C - 160 °C，最佳地约 130 °C - 160 °C。在高于 200 °C 下完成的反应趋于使多分散性变宽。可选择能以经济或方便的规模简单地加入、混和、反应和分离产物树脂的任何大小的反应体积。

35 自由基引发剂可为任何能引发不饱和单体进行自由基聚合过程的自由基聚合引发剂，它包括过氧化物引发剂如过氧化苯甲酰，过硫酸盐引发剂如过硫酸

钾，偶氮引发剂如偶氮双异丁腈等。所用的引发剂浓度为待聚合的单体总重量的约 0.2 - 16.0 重量%，该浓度由所需的树脂分子量确定。当引发剂浓度随所用单体的重量或摩尔当量降低时，热塑性树脂产物的分子量增加。

5 水溶性自由基引发剂可任选地用于本发明的过程，它们是那些通常用于水性聚合的引发剂。水溶性自由基引发剂的例子为：过硫酸盐类；水溶性过氧化物类和氢过氧化物类；更具体地是过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵；过氧化物类如过氧化氢、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、氢过氧化对苯二酚；和过碳酸盐。若希望的话，可使用其它具有类似分解机理的水溶性引发剂。

10 较好的引发剂是那种在约 60 - 95 °C 时半衰期为 1 小时和在约 50 - 80 °C 时半衰期为 10 小时的引发剂。若能与如叔胺之类的促进剂化合物一起使用的话，其它的过氧化物类，如具有稍高的 1 小时半衰期/温度关系的过酸酯类和过酸类也可使用。这些引发剂例如可为：2, 4 - 二甲基 - 2, 5 - 二苄基过氧己烷 (138 °C)、过苯甲酸叔丁酯 (125 °C)、二过邻苯二甲酸二叔丁酯 (123 °C)、过氧化甲乙酮 (133 °C)、过氧化二枯基 (135 °C) 等。括号内的数字是指 1 小时半衰期时的温度。

20 在本发明过程的各种变化形式中，还可使用其它的引发剂，如过氧化 2, 4 - 戊二酮 (167 °C)、过氧化二叔丁基 (149 °C)、2, 5 - 二甲基 - 2, 5 - 二(过氧叔丁基)己烷 (149 °C)、2, 5 - 二甲基 - 2, 5 - 二(叔丁过氧基)己烷 (149 °C)、2, 5 - 二甲基 - 2, 5 - 二(叔丁过氧基)己烷 (138 °C) 等。

较好的引发剂化合物为：异丁酸叔丁过氧酯 (120 °C)；2 - 乙基己酸叔丁过氧酯 (95 °C)；新戊酸叔丁过氧酯 (76 °C)；和 2 - 乙基己酸叔戊过氧酯 (92 °C)。特别好的自由基引发剂是偶氮二烷基腈和过氧化二芳酰基化合物。

25 待聚合的一种或多种单体可溶于极性质子性或质子惰性有机溶剂的水或水性混合物中。所得的水溶液通常包含合适的水溶性、能产生自由基的引发剂(如上述过氧化物或过硫酸盐等)。要使用如下所述的对自由基引发剂和稳定的自由基试剂来说是有效量的一种或多种单体。

30 用于聚合非丙烯酸酯单体或共聚单体的稳定的自由基试剂可为任何稳定的自由基，它包括氮氧化物自由基，例如 PROXYL (2, 2, 5, 5 - 四甲基 - 1 - 吡咯烷基氧)及其衍生物，DOXYL (4, 4 - 二甲基 - 3 - 咪唑啉基氧)及其衍生物，和 TEMPO (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 1 - 哌啶基氧)及其衍生物等。这些稳定的自由基试剂材料在文献中是众所周知的，例如在 G. Moad 等人的 Tetrahedron Letters, 22, 1165 (1981)中，用作自由基聚合抑制剂。其它用于聚合非丙烯酸酯单体或共聚单体的合适的氮氧化物为二叔丁基氮氧和有关的二叔烷基取代的氮氧。然而，在本发明的聚合条件下，稳定的自由基试剂不作为抑制剂而作为减缓剂以驾驭通常高度活泼和杂乱无章地增长的中间体自由基聚

合物链。若要使绝大多数单体都发生聚合，稳定的自由基试剂（若存在一种以上的话）最好能溶于单体相中。具有有限的单体溶解性的合适的自由基试剂仍然是有用的，但需要一种与单体混溶的共溶剂，否则这些稳定的自由基化合物将趋于导致较难预料的聚合过程。若稳定的自由基试剂很大程度地从单体相分离出来，则在稳定的自由基试剂、自由基引发剂和增长的自由基聚合物链之间的所要求的摩尔比平衡可能被破坏。

保留在单体相中的稳定的自由基（SFR）试剂与自由基引发剂（INIT）的摩尔比为约 0.5 - 5.0，较好地可在约 0.4 - 4.0 的范围内。尽管不想受理论限制，但在实例中稳定的自由基试剂（例如 4 - 氨基 TEMPO）与自由基引发剂（例如 AIBN）的摩尔比〔SFR：INIT.〕为约 2.0，并确认其对过程的成功进行是重要的。若〔SFR：INIT.〕太高，则反应速率显著地被抑制。若〔SFR：INIT.〕太低，则反应产物具有不希望的提高的多分散性。应注意的是，当在不存在本发明过程的稳定的自由基试剂的情况下将丙烯酸或丙烯酸酯化合物聚合成聚丙烯酸酯衍生物时，分离出的产物聚合物具有超过 2.0 以上的多分散性。

在实例中，单体含量：稳定的自由基试剂：自由基引发剂的摩尔比为约 6.0：0.2：1 - 约 10,000：2.5：1，较好地可在约 125：2.0：1 - 约 7,000：1.3：1 的范围内。

在实例中，本发明的过程提供了选择性低的、中等的和高的单体成为聚合物的转变速率，或称聚合度，其较好的为，例如，90 重量%或更高。

具有窄的多分散性的低重均分子量的树脂产物，以及本发明的中等和高分子量的产物可在不使用链转移剂的情况下获得。

在实例中，本发明的过程在提供窄的多分散性产物的同时提供大小从约 2,000 - 约 200,000 重均分子量的较高的重均分子量。

可用于本发明的丙烯酸酯单体和非丙烯酸酯单体和共聚单体为任何能进行自由基聚合的单体，它包括但不局限于苯乙烯，取代的苯乙烯及其衍生物，例如羟基化和甲基化的苯乙烯类、丙烯酸酯类、丁二烯和任何在特定的稳定的自由基减缓的聚合反应条件下足够活泼的共轭二烯单体以生成一种稳定的自由基反应加合物以及随后生成高分子量聚合物产物，如丙烯酸正丁酯、丙烯酸等的聚合物。

在实例中，单体的聚合反应速率可被抑制或加快，而反应时间受加入的少量的选自无机酸（如硫酸、盐酸等）和有机磺酸和羧酸的质子酸影响。尽管目前无法得知其明确的动向，但随各种反应的变量和条件而定，加入的酸对聚合速率的影响可能是极深的或非常小的。超出稳定的自由基试剂等摩尔量的无机和有机酸的过量加入会导致树脂的多分散性变宽。在实例中，质子酸源可以包含在稳定的自由基试剂或自由基引发剂化合物中的有效酸官能团的形式存在。

通过将聚合反应冷至低于 60 - 80 °C，可有效地熄灭或终止稳定的自由基

减缓的聚合过程。每次新的或随后加入的含单体、稳定的自由基和引发剂的混合物，伴以加热，可提供具有窄的分子量分布的新的聚合物物种，且各新的聚合物种类与其它已形成的聚合物物种无关地继续增长，因而能形成很明确的、窄的多分散性的、二模态和多模态的聚合物混合物。

5 或者，嵌段共聚物树脂也可这样制备，即在各所希望的嵌段形成后，加入一种或多种新的单体，不再加入引发剂或稳定的自由基试剂，形成一新的嵌段，其中各嵌段组分在长度上被很好地限定，并具有窄的分子量分布和具有视所重复的顺序和选择加入的单体而定的性能。在首先形成的含均聚丙烯酸酯的热塑性树脂形成之后加入的单体可为水溶性或水不溶性的。对加入的单体和所得聚
10 合物片段的水溶性的明智的选择能方便地合成如作为表面活性剂、树脂相容剂、粘度改进剂和乳化剂的具有窄的多分散性的嵌段和多嵌段的共聚物。

本发明的聚合产物可任选地与已知的交联剂、偶合剂或固化剂（如二乙烯基苯等）就地或在分开的后聚合过程步骤中进行交联。

不妨碍本发明目的并可为所得产物提供附加的性能提高的另行添加的任选
15 的已知添加剂都可用于聚合反应中，如着色剂、润滑剂、防粘或转移剂、表面活性剂、稳定剂、防沫剂、抗氧化剂等。

含单一模态分散混合物（即很好限定的多模态分子量分布）的聚合物树脂在其实例中可提供若干优点，特别是对于电子照相的有机调色剂组合物提供如：
20 包括改进的流动和弹性在内的熔融流变学性能；和如摩擦起电、混和速率和贮存期限稳定性之类的改进的性能。

在前述美国专利 5,322,912 中，披露了在恒定的温度下，使用苯乙烯单体、自由基引发剂和稳定的自由基试剂的混合物，以本体或不存在溶剂或稀释剂的情况下对单体进行聚合。单体转变率的重量%对数均分子量所作的曲线表明，几乎呈线性的关系适用于使用稳定自由基试剂减缓过程的本体聚合反应介质，
25 并认为此关系在本发明中是可行的。这样，Trommsdorff 效应，即已知的在未予减缓的自由基聚合反应中所看到的放热或单体转变反应速率的自动加速和分子量的无规则分布，在本发明的水性或非水性聚合过程中（甚至在高固体含量、高转变率和高温度自由基引发聚合反应的情况下）被有效地抑制了。

有机调色剂组合物可由几种已知的方法制备，例如在如购自 Werner
30 Pfleiderer 的 ZSK53 的有机调色剂挤压装置中混和和加热本发明过程获得的树脂颗粒（如水溶性苯乙烯丁二烯共聚物衍生物），颜料颗粒（如磁铁矿，炭黑或其混合物以及蓝绿色、黄色、深红色、绿色、棕色、红色颜料或其混合物），和较好地约 0.5% - 约 5% 的电荷增强添加剂，从装置上取下所形成的调色剂组合物。冷却后，将调色剂组合物经研磨处理，如用 Sturtevant 微粉磨机，以便使
35 调色剂颗粒的体积中间粒径（volume median diameter）达小于约 25 微米，较好地约为 6 - 约 12 微米，该粒径是由 Coulter Counter 测定的。随后，调色剂组

合物可经分级处理，如用 Donaldson Model B 粒度分级器，以便除去调色剂细粒，即那些体积中间粒径小于约 4 微米的调色剂颗粒。

用于本发明调色剂和显影剂组合物所选择的合适调色剂树脂的具体例子包括含均聚丙烯酸酯的聚酰胺类，苯乙烯丙烯酸酯类，苯乙烯甲基丙烯酸酯类，
5 苯乙烯丁二烯类，包括两种或多种乙烯基单体的均聚物和共聚物在内的乙烯基树脂类；乙烯基单体包括苯乙烯，对氯苯乙烯，丁二烯，异戊二烯和月桂烯；乙烯基酯如一元羧酸的酯，包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯；丙烯腈，甲基丙烯腈，丙烯酰胺；等。
10 与含均聚丙烯酸酯树脂混和的较好的调色剂树脂包括苯乙烯丁二烯共聚物，其混合物等。其它较好的调色剂树脂包括苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物，PLIOLITES[®]；悬浮聚合的苯乙烯丁二烯，参考美国专利 4,558,108，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。

在调色剂组合物中，树脂颗粒以充足但有效的量存在，如为约 70 - 约 90
15 重量%。这样，当存在 1 重量%的电荷增强添加剂，和 10 重量%的颜料或着色剂（如炭黑）时，选用约 89 重量%的树脂。同样地，可将电荷增强添加剂涂覆在颜料颗粒上。当用作涂料时，电荷增强添加剂的存在量为约 0.1 重量% - 约 5 重量%，较好地为约 0.3 重量% - 约 1 重量%。

可选择许多众所周知的合适的颜料或染料作为调色剂颗粒的着色剂，它包
20 括例如炭黑类的 REGAL 330、尼格染料、苯胺蓝、磁铁矿或其混合物。颜料，较好地为炭黑，应以充足的量存在，以使调色剂组合物高度地着色。通常，以调色剂组合物的总重量为基准计，所存在的颜料颗粒的量为约 1 重量% - 约 20 重量%，较好地为约 2 - 约 10 重量%；然而，也可选择较少或较多的颜料颗粒的量。

25 当颜料颗粒由磁铁矿组成时，在某些情况下成为单一组分的调色剂，而磁铁矿是一种包括那些可以商品名 Mapico Black 购得的氧化铁（ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）的混合物，因而它们在调色剂组合物中所存在的量为约 10 重量% - 约 70 重量%，较好地其量为约 10 重量% - 约 50 重量%。可选择炭黑，和磁铁矿的混合物，如约 1 - 约 15 重量%炭黑，较好地为约 2 - 约 6 重量%炭黑，和量为约 5 - 约
30 60、较好地为约 10 - 约 50 重量%磁铁矿（如 MAPICO BLACK）的混合物。

也可将本发明的调色剂组合物与包括流动性助剂在内的外添加剂颗粒相混和，所述添加剂通常存在于调色剂组合物的表面上。这些添加剂的例子包括胶体二氧化硅（如 AEROSIL），金属盐和脂肪酸的金属盐，包括硬脂酸锌、氧化铝、氧化铈及其混合物，添加剂的存在量通常为约 0.1 重量% - 约 5 重量%，
35 较好地其量为约 0.1 重量% - 约 1 重量%。在美国专利 3,590,000 和 3,800,588 中例举了上述几种添加剂，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。

进一步地关于本发明，可用量为约 1 - 约 30 重量%、较好地为 10 重量%的电荷添加剂对胶体二氧化硅（如 AEROSIL）进行表面涂覆，随后以 0.1 - 10、较好地为 0.1 - 1 重量%的量将其添加到调色剂中。

同样地，调色剂组合物中也可包括低分子量的蜡，如可以商品购自 Allied Chemical 和 Petrolite Corporation 的聚丙烯和聚乙烯，可以商品购自 Eastman Chemical Products, Inc. 的 EPOLENE N-15，可以商品购自 Sanyo Kasei K.K. 的 VISCOL 550-P，一种低重均分子量的聚丙烯，以及类似的材料。所选的可以商品购得的聚乙烯的分子量为约 1,000 - 约 1,500，而据信用于调色剂组合物的可以商品购得的聚丙烯的分子量为约 4,000 - 约 5,000。在英国专利 1,442,835 中例举了许多用于本发明的聚乙烯和聚丙烯组合物，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。

低分子量的蜡材料任选地可以各种量存在于本发明的调色剂组合物或聚合物树脂颗粒中，然而，这些蜡在调色剂组合物中所存在的量通常为约 1 重量% - 约 15 重量%，较好地其量为约 2 重量% - 约 10 重量%，在实例中所述的蜡可作为熔融辊的脱模剂。

由调色剂树脂颗粒、载体颗粒、在此所例举的电荷增强添加剂和作为颜料或着色剂的红色、蓝色、绿色、棕色、深红色、蓝绿色和/或黄色颗粒及其混合物组成的着色调色剂和显影剂组合物都包括在本发明范围内。更具体地，是关于使用含电荷增强添加剂的显影剂组合物的彩色图象的产生，例举的可选择作为颜料的洋红色材料，包括例如 2，9 - 二甲基 - 取代喹吡酮和被染料索引（Color Index）确定为 CI 60710 的蒽醌染料，CI Dispersed Red 15，被染料索引确定为 CI 26050 的二偶氮染料，CI Solvent Red 19，等。例举的可用作颜料的蓝绿色材料的例子包括四 - 4 - （十八烷基磺酰氨基）酞菁铜，染料索引中被列为 CI 74160 的 X - 铜酞菁颜料，CI Pigment Blue，和染料索引中被列为 CI 69810 的 Anthrathrene Blue，Special Blue X-2137，等；例举的可选择的黄色颜料的例子有：二芳基化物黄 3，3 - 二氯联苯胺 N - 乙酰乙酰苯胺类，被染料索引确定为 CI 12700 的单偶氮颜料，CI Solvent Yellow 16，被染料索引确定为 Foron Yellow SE/GLN 的硝基苯胺磺酰氨基，CI Dispersed Yellow 33，2，5 - 二甲氧基 - 4 - 磺酰苯胺苯基偶氮基 - 4' - 氯 - 2，5 - 二甲氧基 N - 乙酰乙酰苯胺，和 Permanent Yellow FGL。上述颜料可以能达到本发明目的的各种合适的有效量加入调色剂组合物中。在一个实例中，这些着色的颜料颗粒在调色剂组合物中的存在量以调色剂树脂颗粒的重量为基准计，为约 2 重量% - 约 15 重量%。

配制显影剂组合物时，将载体组分与调色剂颗粒混和，尤其是那些能摩擦起电呈现与调色剂组合物相反极性的载体组分。因此，选择带负极性的载体颗粒，使带正电荷的调色剂颗粒能粘附并围绕在载体颗粒的周围。可例举的载体

颗粒的例子包括铁粉、钢、镍、铁、包括铁酸铜锌在内的铁酸盐，等。另外，可选择作为载体颗粒的有如美国专利 3,847,604 中例举的镍粒载体，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。可使用涂有或不涂有涂料的经选择的载体颗粒，涂料通常包含苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和硅烷（如三乙氧基硅烷）的三元共聚物，参考美国专利 3,526,533，美国专利 4,937,166 和美国专利 4,935,326，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用，包括如 KYNAR 和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物（40/60）。在此所述的涂层重量可以变化；然而通常选择约 0.3-约 2，较好地为约 0.5 - 约 1.5 重量%的涂层重量。

再者，载体颗粒最好为球形的，其直径通常为约 50 微米 - 约 1,000 微米，在实例中所述直径为约 175 微米，从而使它们具有避免粘附在显影过程中产生的静电图象上的足够的密度和惯性。载体组分可以各种合适的组合与调色剂组合物混和，然而，对每重量份调色剂选择约 1 - 5 重量份至约 10 - 约 200 重量份的载体时，可获得最佳结果。

本发明的调色剂组合物可由在此所述的许多已知的方法制备，包括对调色剂树脂颗粒、颜料颗粒或着色剂和电荷增强添加剂进行挤压熔融混和，随后进行机械研磨。其它的方法包括那些文献中众所周知的如喷雾干燥，熔融分散，乳液聚集和挤压过程。也可制成在此所述的在本体调色剂中不含电荷增强添加剂的调色剂组合物，随后加入电荷添加剂表面处理过的胶体二氧化硅。

选择调色剂和显影剂组合物以便在包含常规的能带上正或负电荷的光感受器的静电复印成象设备中使用。这样，调色剂和显影剂组合物可用于能带上负电荷的层状光感受器，如美国专利 4,265,990 中所述的那些光感受器，其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用。可例举的可选择用于成象和印刷过程的无机光感受器的例子包括硒；硒合金，如硒砷，硒碲等；掺卤的硒物质；和掺卤的硒合金。

通常调色剂组合物经随后的喷溅和分级过程来制备平均粒径较好地为约 5 - 约 25 微米，更好地为约 8 - 约 12 微米的调色剂颗粒。同样地，调色剂组合物较好地具有由已知的电荷光谱仪测定的每微米约 0.1 - 约 2 毫微微库仑的摩擦电荷。由已知的电荷光谱仪测定的调色剂的混和时间较好地为约 5 秒钟 - 1 分钟，更好地为约 5 - 约 15 秒钟。这些具有快速混和特性的调色剂组合物在如电子照相成象设备中能使图象显影，图象基本上没有沉积于其上的背景，甚至在某些情况下以如每分钟超过 20 克的高调色剂分配速率时亦如此；而且，可选择这些调色剂组合物用于高速电子照相设备中，即那些每分钟超过 70 份复印件的设备。

同样地，由本发明树脂制成的调色剂组合物具有所希望的窄的电荷分布；最佳的摩擦带电值，在一个实例中含约 0.1 - 约 5 重量%的电荷增强添加剂下由已知的法拉第筒法测定该值每克较好地为约 10 - 约 40，更好地为约 10 - 约

35 微库仑；和快速的混和带电时间，由电荷光谱仪测定该值为小于 15 秒钟，在一些实例中更好地为约 1 - 约 14 秒钟。

提供下述实施例是为了进一步限定本发明的各种类型，要指出的是这些实施例用于例举而并非限制本发明的范围。除非另有指明，份数和百分数都以重量表示。

实施例 I

聚（丙烯酸正丁酯）的稳定自由基聚合

在氩气下，将丙烯酸正丁酯（5 mL）、AIBN（100 mg）和 4 - 羰基 - TEMPO（84 mg）混和在一起并在保持于 165 °C 温度的油浴中加热 3.5 小时。按下表中所列的时间间隔取出样品，由 GPC 进行分析。分子量随时间而增大，但并未加宽多分散性。

样品	反应时间(hr)	Mn(10^{-3})	Mw(10^{-3})	多分散性
1	1	553	857	1.55
2	2	1,091	1,562	1.43
3	3.5	1,340	1,911	1.43

15

实施例 II

除了使用较少的 AIBN 引发剂外，重复实施例 I 的过程，获得了较高分子量的聚（丙烯酸正丁酯）均聚物树脂。这样，当在氩气下将丙烯酸正丁酯（5 mL）、AIBN（50 mg）和 4 - 羰基 - TEMPO（84 mg）混和在一起并在油浴中加热 4 小时后，获得了 Mn = 2,486，Mw = 3,641 和 PD = 1.46 的树脂。

20

实施例 III

除了使用约三倍的上述单体外，重复实施例 II 的过程，获得更高分子量的聚（丙烯酸正丁酯）树脂。这样，当在氩气下将丙烯酸正丁酯（15 mL）、AIBN（50 mg）和 4 - 羰基 - TEMPO（84 mg）混和在一起并在油浴中加热 9 小时后，获得了 Mn = 9198，Mw = 15,878 和 PD = 1.73 的树脂。用甲醇洗涤除去一些低聚物，获得 Mn = 16,736，Mw = 20,577 和 PD = 1.23 的稠厚状的油。

25

实施例 IV

使用 DMSO 作为共溶剂，重复实施例 II 的过程，获得了比对照物更窄的多分散性。这样，当在氩气下将丙烯酸正丁酯（10 mL）、AIBN（50 mg）和 4

30

- 羰基 - TEMPO (115 mg) 混和在一起并在油浴中加热 8 小时后, 获得了 Mn = 6577, Mw = 8923 和 PD = 1.36 的树脂。在不存在 DMSO 下进行同样的试验, 获得了 Mn = 4030, Mw = 6953 和 PD = 1.72 的聚合物产物。

5

实施例 V

磁性调色剂的制备和评价

将在实施例 I 中经稳定自由基聚合过程获得的聚合物树脂 (混合物总量的 74 重量%) 与 10 重量%REGAL 330 炭黑和 16 重量%MAPICO BLACK 磁铁矿在 120 °C 下进行熔融挤压, 挤出物在韦林氏搀和器 (Waring blender) 中磨成粉状并喷射成 8 微米数均大小的颗粒。用 0.12 g 重量比为 1:1 的 AEROSIL R972 (Degussa) 和 TP - 302 萘磺酸盐以及季铵盐 (Nachem/Hodogaya SI) 电荷控制剂对喷射成的调色剂 (2 g) 进行表面处理可制备带正电荷的磁性调色剂。

然后将 3.34 重量份上述调色剂组合物与 96.66 重量份用含 70 重量% KYNAR (一种聚偏氟乙烯) 和 30 重量%聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物混合物涂覆于其上的由钢芯组成的载体相混和来制备显影剂组合物; 涂层重量为约 0.9%。使用“负性”靶可将级联显影用于显影施乐 D 型 (Xerox Model D) 光感受器。曝光时间可设置在 5 - 10 秒钟, 负性偏差用于将经正性调色的图象从光感受器暗转移到纸上。

以每秒 7.62 cm (3 英寸) 操作下使用施乐有限公司 (Xerox Corporation) 5028 软性硅氧烷辊式熔融器进行熔融评价。

与由不存在稳定的自由基试剂而提供宽的多分散性的自由基聚合过程合成的树脂制得的调色剂相比, 预计具有窄的多分散性的稳定的自由基聚合所得聚合物作为调色剂的最少固色和热偏移温度得以改进。实际熔融器的辊温可使用 ω 高温计确定并用蜡纸指示器校正。使用粘胶带 (Scotch tape) 试验评价熔融后显影调色剂图象对纸的粘结程度。预计固色量是优异的, 并可与由制备含具有高的分子量和窄的多分散性的树脂的调色剂其它方法制得的调色剂组合物获得的固色相比。经光密度计测定, 除去纸带后典型地有大于 95% 的调色剂图象保持固定在复印纸上。

用 45 重量%分散在 55 重量%聚碳酸酯 MAKROLON 中的由铝支承基层、三角形晒的光产生层和芳胺 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (3 - 甲苯基) - 1, 1' - 二苯基 - 4, 4' - 二胺电荷转移层组成的带负电荷的层状成象部件可使图象在静电干印复制成象试验设备上显影, 参考美国专利 4,265,990, 其所揭示的内容在此全部结合参考加以引用; 在过度延长的成象循环次数如约 75,000 成象循环时, 来自如实施例 XI 的共聚物制得的调色剂组合物形成的图象具有无背景沉积和高分辨率的优异的质量。

可由常规方法从本发明的聚合物和共聚物树脂容易地制备其它调色剂组合

物，它包括着色调色剂、单一组分调色剂、多组分调色剂、含特别性能添加剂的调色剂等。

5 本发明的稳定的自由基试剂减缓的均聚丙烯酸酯和共聚均聚丙烯酸酯的聚合过程可用于大范围的丙烯酸酯有机单体，从而获得具有所希望的电子照相性能的新颖的调色剂树脂材料。例如，含均聚丙烯酸酯的嵌段共聚物可用作光感受器颜料的分散剂。多模态的树脂可用于低熔树脂，而某些单一模态的树脂可用于改进炭黑和颜料颗粒的表面，以便使颜料颗粒更好地与主体聚合物或分散的介质相混溶。含窄分子量的均聚丙烯酸酯和共聚均聚丙烯酸酯的树脂，如聚
10 （丙烯酸苯乙烯 - b - 正丁酯）和聚（丙烯酸丁酯）的混合物，可用作一般用途的改进的调色剂树脂，尤其是用于在碱性水溶液中经高温加热可达到的褪色或去油墨的应用。