

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08F 2/38 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780024264.9

[43] 公开日 2009年7月8日

[11] 公开号 CN 101479298A

[22] 申请日 2007.4.27

[21] 申请号 200780024264.9

[30] 优先权

[32] 2006.4.27 [33] EP [31] 06300416.2

[32] 2006.6.21 [33] US [31] 60/815,337

[86] 国际申请 PCT/EP2007/054142 2007.4.27

[87] 国际公布 WO2007/125092 英 2007.11.8

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.26

[71] 申请人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

[72] 发明人 桑德拉·格里马尔迪

让-马克·科帕特

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
代理人 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

在 *ex situ* 法制备的选定有机过氧化物存在下的  
自由基聚合或交联的方法

[57] 摘要

本发明涉及自由基聚合和自由基交联，更具体地说，本发明提供自由基聚合或交联的方法，其中在至少一种选定的有机过氧化物的存在下接触至少一种能聚合的单体或至少一种待交联的化合物，该方法的特征在于所述有机过氧化物是通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续制备的。在根据本发明的方法中，可在所述聚合或交联反应期间连续地引入上述选定的有机过氧化物。

1. 自由基聚合或交联的方法, 其中在至少一种有机过氧化物的存在下接触至少一种能聚合的单体或至少一种待交联的化合物, 所述方法的特征在于所述有机过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备, 所述有机过氧化物选自: 过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊基酯、过氧化新戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧乙酸叔戊基酯、过氧乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊基酯、过苯甲酸叔丁酯、OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、过氧化二癸酰、过氧化月桂酰、丁二酸过氧化物、过氧化苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、乙基 3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、过辛酸叔丁酯、乙基 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、氢过氧化枯烯、和叔丁基氢过氧化物、及其混合物。

2. 权利要求 1 的方法, 特征在于所述有机过氧化物在约 0°C 到约 100°C、优选约 5°C 到约 60°C 的温度范围内的温度下制备。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 特征在于所述板式换热器包括用于所述反应物的至少两个进料点, 优选至少三个进料点。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 特征在于所述板式换热器还包括允许板移动分开的板分隔装置。

5. 权利要求 4 的方法, 特征在于所述装置由下列部分组成: 在超过一定压力时则塑性变形的螺母和螺栓系统; 装有弹簧的螺母和螺栓系统, 当反应器中压力超过预定值时则该弹簧发生压缩; 装有贝式弹性垫圈的螺母和螺栓系统, 经计算使得当压力超过限定值时所述各板以预定的距离分隔。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法, 特征在于所述有机过氧化物在该自由基聚合或交联反应期间连续地引入。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法, 特征在于所述自由基聚合或交联是乙

烯基单体的聚合或共聚、不饱和聚酯树脂和弹性体的热固化、聚烯烃的交联、借助于乙烯基单体的聚合物的接枝。

8. 在至少一种有机过氧化物的存在下的氯乙烯的悬浮聚合方法,所述方法的特征在于所述有机过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备,所述有机过氧化物选自过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊基酯、过氧化新戊酸叔丁酯。

9. 在至少一种有机过氧化物的存在下的苯乙烯的悬浮聚合方法,所述方法的特征在于所述过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备,所述有机过氧化物选自 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过苯甲酸叔戊基酯、过苯甲酸叔丁酯、OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、OO-叔丁基-1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、过氧化二癸酰、过氧化月桂酰、丁二酸过氧化物、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷。

10. 在至少一种有机过氧化物的存在下的丙烯酸类单体的聚合方法,所述方法的特征在于所述过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备,所述有机过氧化物选自 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧乙酸叔戊基酯、过氧乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊基酯。

11. 权利要求 8-10 中任一项的方法,特征在于所述有机过氧化物在聚合反应期间连续地引入。

12. 自由基聚合或交联的方法,其中在至少一种有机过氧化物的存在下接触能聚合的单体或待交联的化合物,所述方法包括在同一 *site* 实施的步骤 (a)~(d):

- (a) 借助于封闭板式换热器连续制备所选定的有机过氧化物,
- (b) 适当地,将来自(a)的反应混合物转移到纯化单元,
- (c) 将步骤(a)或(b)中获得的所述有机过氧化物转移到聚合或交联反应器中,
- (d) 在步骤(c)中所转移的一种或多种有机过氧化物的存在下,至少一种

能聚合的单体或至少一种待交联的化合物的自由基聚合或交联反应，

所述有机过氧化物选自：过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊基酯、过氧化新戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧乙酸叔戊基酯、过氧乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊基酯、过苯甲酸叔丁酯、OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、过氧化二癸酰、过氧化月桂酰、丁二酸过氧化物、过氧化苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、乙基 3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、过辛酸叔丁酯、乙基 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、氢过氧化枯烯、和叔丁基氢过氧化物、及其混合物。

13. 通过权利要求 1-12 中任一项的方法获得的热塑性聚合物和/或弹性体。

在 ex situ 法制备的选定有机过氧化物存在下的自由基聚合或交联的方法

本发明涉及自由基聚合和自由基交联，且更具体地说，本发明提供通过 ex situ 方法借助于连续反应器制备的自由基有机过氧化物在自由基聚合或交联中的应用。

自由基聚合或交联反应器进料有自由基引发剂，其可为有机过氧化物、偶氮化合物或得自六取代乙烷系列的碳-碳引发剂(Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第四版, 第 14 卷, 1996, 第 436~53 页)。在大多数情况下，所述自由基引发剂是由有机过氧化物制造商提供的有机过氧化物，并通常需要运输和存储的步骤。

有机过氧化物是不稳定的化合物，根据它们的结构，其可在较高或较低的温度下发生热分解。因此，它们的制备、运输和存储需要基本上非常小心以防止在它们处理期间的任何意外。

为避免涉及与这些危险产品的运输有关的规定的的问题，并限制其存储，有时推荐直接在其使用的 site 制造该有机过氧化物。

有机过氧化物通常在常规敞口反应器中通过不连续(间歇)方法制备，这种方法特别适合于适量过氧化物的安全生产(Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第四版, 第 18 卷, 1996, 第 292~293 页)。然而，由于它们的不稳定性，不是所有的有机过氧化物都可根据常规间歇条件制备的。一些有机过氧化物只能在溶液中制备，或者必须然后以乳液的形式或通过添加稳定剂而稳定。对于反应性非常高的过氧化物(即，10 小时半衰期温度相对低的过氧化物)更是如此。

这些缺点可以通过原位(即，在其中进行聚合或交联的反应器中)制造过氧化物而得以避免。可提及例如专利 US5700856，其描述了酮过氧化物在含有不饱和聚酯树脂和交联促进剂的体系中的制备。

然而，有机过氧化物的这种原位制造方法不允许将过氧化物自动进料到聚合反应器中。主要的缺点是对有效用于聚合的过氧化物的量缺乏精确性，并且需要在每次聚合循环之前进行引发剂的原位合成。因此限制了工厂的生产率。

还已经提出刚好邻近于聚合或交联反应器制备有机过氧化物(异位(ex situ)合成)。

在文献 FR2253760 中,刚好在聚合之前,由卤甲酸烷基酯和无机过氧化物在水和挥发性不溶于水的溶剂的存在下制备过氧二碳酸酯。然后将由此获得的整个反应混合物(有机相和含水相)引入到聚合反应器中,该聚合反应器随后进料以用于聚合的目的。该方法允许将有机过氧化物自动进料到反应器中,但需要在聚合之前立即产生刚好充足的引发剂的量。此外,从聚合和所获得的聚合物的品质的观点来看,其显示出了缺陷。

国际申请 WO97/27229 描述了用于制造过氧二碳酸二烷基酯溶液的方法,其特别适合于在氯乙烯的含水悬浮聚合方法中实施。可提前以足够的量制备过氧二碳酸二烷基酯在液体、不溶于水的链烷二羧酸二烷基酯中的溶液以进料到许多聚合反应器中,但在低温下储存以避免发生任何危险。它们可在开始聚合之后全部或部分地引入,这允许自动向反应器中进料。然而,在酯中溶液形式的有机过氧化物的使用对于聚合动力学和所产生的聚合物的常规性质可能是有害的。而且,过氧二碳酸二烷基酯溶液的制备包括在水中制备的过氧二碳酸二烷基酯通过使用酯萃取的分离步骤。

在国际申请 WO03/074573 中,过氧化二酰通过过氧化方法在含水介质中制备并在它们制备后的 2 小时到 168 小时期间内转移到聚合反应器中。其中发生过氧化反应的反应器还可直接与聚合反应器连接。然而,对于反应性非常高的有机过氧化物,因为其冷藏和爆炸危险要求是严格的,所以不可能以这种方式操作。而且,对于一些聚合方法(例如,聚苯乙烯或聚乙烯的本体方法、或者聚酯树脂或聚烯烃的交联),不可能使用在含水溶液中的过氧化物。

国际申请 WO05/075419 描述了用于制备有机过氧化物(例如过氧二碳酸酯、过氧化二酰或过氧化酯)的多步法,其中反应物(例如酰基氯或氯甲酸酯)是从光气原位制备的,且光气也是原位产生的。然后将由此获得的过氧化物直接用于聚合反应。

本发明的目的是克服上述的各种缺点,并且本发明涉及在微反应器或微型反应器中制备的有机过氧化物在自由基聚合或交联体系中的直接使用。

用于本发明目的的直接使用表示有机过氧化物是在进行自由基聚合或交联的 site 制备的,然后将该合成方法定义为 ex situ 方法,所述有机过氧化物

物选自：CAS 注册号 No.16066-38-9 的过氧化二碳酸二(正丙基)酯、CAS 注册号 No.19910-65-7 的过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、CAS 注册号 No.16111-62-9 的过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、CAS 注册号 No.95718-78-8 的过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、CAS 注册号 No.26748-47-0 的过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、CAS 注册号 No.104852-44-0 的过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、CAS 注册号 No.68299-16-1 的过氧化新癸酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.26748-41-4 的过氧化新癸酸叔丁酯、CAS 注册号 No.29240-17-3 的过氧化新戊酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.927-07-1 的过氧化新戊酸叔丁酯、CAS 注册号 No.13052-09-0 的 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、CAS 注册号 No.686-31-7 的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.3006-82-4 的叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.690-83-5 的过氧乙酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.107-71-1 的过氧乙酸叔丁酯、CAS 注册号 No.4511-39-1 的过苯甲酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.614-45-9 的过苯甲酸叔丁酯、CAS 注册号 No.70833-40-8 的 OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.2372-21-6 的 OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.34443-12-4 的 OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.100-41-4 的聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、CAS 注册号 No.762-12-9 的过氧化二癸酰、CAS 注册号 No.105-74-8 的过氧化月桂酰、CAS 注册号 No.123-23-9 的丁二酸过氧化物、CAS 注册号 No.94-36-0 的过氧化苯甲酰、CAS 注册号 No.6731-36-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、CAS 注册号 No.3006-86-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、CAS 注册号 No.15667-10-4 的 1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、CAS 注册号 No.995-33-5 的正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、CAS 注册号 No.67567-23-1 的乙基 3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、CAS 注册号 No.3006-82-4 的过辛酸叔丁酯、CAS 注册号 No.55794-20-2 的乙基 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、CAS 注册号 No.80-15-9 的氢过氧化枯烯、和 CAS 注册号 No.75-91-2 的叔丁基氢过氧化物。因此，*ex situ* 方法是指有机过氧化物在进行至少一种能聚合的单体的聚合或至少一种待交联的化合物交联的 *site* 的合成。有机过氧化物在其制造之后立即被消耗，因此不再有任何存储要求或与运输相关的规定。

微反应器或微型反应器的技术是基于具有几微米到几毫米等级结构的微型化反应器、混合器、换热器、板式换热器和其它元件的系统。在封闭的

反应器中实施连续过程是该技术的优点之一。而且，由于起到管式反应器作用的通道的减小的尺寸，该技术比常规间歇反应器更加有效。该技术特别适合于例如上述选定的有机过氧化物(其经历热分解)的不稳定化学品的安全合成。

通过使用以微反应器或微型反应器的技术运行的封闭板式换热器，现在可以直接在进行自由基聚合或交联过程的 site 连续制备上述选定的有机过氧化物；具体地说，由此安全制备的上述选定的有机过氧化物(甚至是最有反应性的那些有机过氧化物)可在纯态下直接输送到聚合或交联反应器中，而无需溶剂或稳定剂。因此所得聚合物的品质更好。

因此，本发明提供自由基聚合或交联的方法，其中在至少一种有机过氧化物的存在下接触至少一种能聚合的单体或至少一种待交联的化合物，该方法的特征在于所述有机过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备，该有机过氧化物选自：过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊基酯、过氧化新戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧乙酸叔戊基酯、过氧乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊基酯、过苯甲酸叔丁酯、OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、过氧化二癸酰、过氧化月桂酰、丁二酸过氧化物、过氧化苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、乙基 3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、过辛酸叔丁酯、乙基 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、氢过氧化枯烯、和叔丁基氢过氧化物、及其混合物。

更具体地说，本发明提供自由基聚合或交联的方法，其中在至少一种有机过氧化物的存在下接触至少一种能聚合的单体或至少一种待交联的化合物，所述方法包括在同一 site 实施的步骤(a)~(d):

- (a) 借助于封闭板式换热器连续制备所选定的有机过氧化物，
- (b) 适当地，将来自(a)的反应混合物转移到纯化单元，
- (c) 将步骤(a)或(b)中获得的所述有机过氧化物转移到聚合或交联反应



器中，

(d) 在步骤(c)中所转移的一种或多种有机过氧化物的存在下，至少一种能聚合的单体或至少一种待交联的化合物的自由基聚合或交联反应，

所述有机过氧化物选自：过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊基酯、过氧化新戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧乙酸叔戊基酯、过氧乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊基酯、过苯甲酸叔丁酯、OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、过氧化二癸酰、过氧化月桂酰、丁二酸过氧化物、过氧化苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、乙基 3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、过辛酸叔丁酯、乙基 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、氢过氧化枯烯、和叔丁基氢过氧化物、及其混合物。

在连续反应器中，液体部分一个接一个渐次地相继进入，而没有进行不断混合。常规管式反应器具有有限的换热系数。因此，使用板式换热器将解决该问题。

为获得相对于反应器容积的高的生产率(单位为升/小时)，如果反应是放热的，则反应器必须具有高的换热能力(以表面积/体积的比测量)。而且，如果在上述选定的有机过氧化物的情况下，需要通过在多个点引入反应性物料而限制通常在反应器区的区域中沿着流动通道而获得的最高温度，从而控制该最高温度。使用板式换热器允许反应区的良好品质并可获得良好的热交换。从而，可更好地控制和管理有机过氧化物的可能的分解反应。

在根据本发明的方法中，反应可在几秒钟内进行，即使在两相混合物在根据本发明方法的微反应器或微型反应器中反应的情况下也是如此。通过以表面积对体积的比表示的高的热交换能力促进热蒸发。

因此，就相对于反应介质的优点而言，与得自常规敞口反应器(其表面积/体积的比为约几  $\text{m}^2/\text{m}^3$ )内的间歇过程的数据相比，并且特别是对于快速并放热的反应，可获得比用现有技术过程获得的更好的生产率、更好的转化

率、更好的选择性、更好的产率、和所形成的有机过氧化物的更好的质量。从安全角度看,在比常规使用的温度范围高的温度范围下,可无危险地进行反应,而且,这具有加快反应速率并从而进一步改善所述方法的生产率的效果。

在环境方面,在封闭换热器中实施热敏有机过氧化物的制备的事实将降低挥发性有机化合物(VOC)的排放。

这些系统在灵活性方面显示出其它优点,因为其可通过构成换热器的板的数目来调节停留时间;所述换热器可由大量相互平行的板组成。

通常,根据本发明可使用的板式换热器包括至少两个进料点,优选至少三个进料点,以用于反应物能够反应形成选定的有机过氧化物的方法。确定进料点的数目使得反应区域中的温度不超过预定值,通常,高于该预定温度时有机过氧化物变得不稳定。以这种方式,可在多个入口处(不论是并联还是串联的)进行能够反应形成所述有机过氧化物的反应物的引入,并且单个换热器能够接受不同的反应物并用于根据非常不同的反应和变化的操作条件制备上述选定的有机过氧化物。

可适合于本发明方法的板式换热器是现有技术中描述的微反应器,例如描述于文献 EP1313554 中或申请 WO02/085511 的系统,其内容引入本文作为参考。

这些系统可通过装置的安装而进一步增强,该装置在失控反应的情况(例如由分解现象产生的压力或温度的升高)下允许各板相互分隔。在超压的情况下,以封闭模式运行的换热器则变成敞口反应器,以允许产物排出并安全地处理问题。这些板分隔装置可由允许各板移动分开的系统构成,具体地说,由下列部分构成:

- 在超过一定压力时则塑性变形的螺母和螺栓系统,
- 装有弹簧的螺母和螺栓系统,当反应器中压力超过预定值时则该弹簧发生压缩,
- 装有贝式(Belleville)垫圈型弹性垫圈的螺母和螺栓系统,经计算使得当压力超过限定值时所述各板以预定的距离分隔。而且,该系统还具有当压力已经恢复到小于限定值时就恢复到其初始状态的优点。

根据本发明的自由基引发剂是上述选定的有机过氧化物。根据本发明的方法还可用选自二烷基过氧化物和酮过氧化物的有机过氧化物进行。

为获得根据本发明的上述选定的有机过氧化物而进行的反应通常是液/液反应。它们可以在催化剂的存在下在含水介质或有机介质中发生。可制备根据本发明的上述选定的有机过氧化物的混合物。

导致以上所示有机过氧化物的形成的反应顺序描述于 *Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer*, 第四版, 第 18 卷, 1996, 第 230~310 页。

在本发明的方法中, 反应物引入的速率可在宽的范围内变化, 所述速率可以为 0.1 升/小时到 5000 升/小时、优选为 0.1 升/小时到 2000 升/小时、特别地为 1 升/小时到 2000 升/小时。

借助于蠕动泵、计量泵、自吸输送泵或离心泵引入反应物; 优选地, 在实验室规模时使用计量泵或液相色谱(HPLC)中所使用的泵, 且在工业规模时使用离心泵。

可在换热器上提供用于测量温度的热电偶、以及压力测量装置。

实施反应的温度范围是 0~100℃, 优选 5~60℃。

相对于大气压, 换热器的内压可在 0 到 5 巴的范围内变化, 但取决于板的数目和引入流速。

停留时间可在几秒到几分钟的范围内, 优选从 1 秒到 45 秒, 特别地最高达 2 分钟到 3 分钟。

传热流体可由水、盐水或水/醇混合物组成。传热流体的温度为-20℃到 90℃, 且更具体地为 0 到 50℃。

相对于现有技术, 通过板式换热器的使用而提供的进一步优点是能够在固态下使用高于它们熔点的温度制备上述选定的有机过氧化物。还可制备基于上述选定的有机过氧化物的配制物, 例如过氧化物微乳液。

由此 *ex situ* 制备的上述选定的有机过氧化物可直接输送到聚合或交联反应器中, 其中, 如果有必要, 则从板式换热器获得的反应混合物可经历最终的纯化步骤, 例如分离/洗涤, 并且在这种情况下输送到用于连续分离的单元中, 所述用于连续分离的单元例如描述于 *Chemical Engineers' Handbook, R.H. Perry/C.H. Chilton*, 第 21 卷, 第 11~12 页。

已经如上所述, 由于上述选定的有机过氧化物在板式换热器中的连续 *ex situ* 制备而获得的各种优点在能自由基聚合的单体的聚合过程中或者能自由基交联的化合物的交联过程中得以利用。

其原因是该连续制造允许向聚合或交联反应器连续地并以规定的方式

进料,因此允许上述选定的有机过氧化物在聚合或交联反应期间被连续地引入(称为“连续定量给料” )。

连续引入对于增强聚合的动力学或在高温下生产显示出良好热稳定性的树脂是有利的。因此,可获得对随时间变化的聚合反应的热量的改进的控制,并可优化上述选定的有机过氧化物的效率,导致改善的产率和聚合周期的减少。降低了树脂中残留的有机过氧化物的含量,并增强树脂的最终性质。

其它优点在于这样的事实,即,不仅可以将在上述选定的有机过氧化物直接并连续地引入聚合或交联反应器中,而且还可在各种添加剂的存在下直接并连续地引入上述选定的有机过氧化物,所述添加剂例如可包括于聚合的各组分中的那些、或者分解促进剂。

根据本发明的自由基聚合或交联过程是那些通常在热塑性树脂或聚合物工业中实施的过程;本领域技术人员已知它们的操作条件。具体可提及乙烯基单体的聚合或共聚,更具体地说,可提及氯乙烯、乙烯、苯乙烯或丙烯酸类单体的聚合,不饱和聚酯树脂和弹性体的热固化,聚烯烃的交联,借助于乙烯基单体的聚合物的接枝,和聚丙烯的改性。这些过程是在本体中、溶液中、乳液中或悬浮液中在 30~250℃ 的温度范围下的自由基过程。

上述选定的有机过氧化物的效率取决于其热分解速率和所产生的用于实施反应的自由基的效率。上述选定的有机过氧化物根据半衰期特性进行选择,该半衰期特性适合于实施反应的温度和持续时间。

因此,在氯乙烯的悬浮聚合的情况下,反应在 45~80℃ 下进行 3~10 小时。在该聚合中使用的上述选定的有机过氧化物通常具有 20~85℃、更具体地为 20~50℃ 的 10 小时半衰期温度。

因此,本发明进一步提供在至少一种有机过氧化物的存在下的氯乙烯的悬浮聚合方法,特征在于所述有机过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备并且所述有机过氧化物选自过氧化二碳酸二(正丙基)酯(CAS 注册号 No.16066-38-9)、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯(CAS 注册号 No.19910-65-7)、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(CAS 注册号 No.16111-62-9)、过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯(CAS 注册号 No.95718-78-8)、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯(CAS 注册号 No.26748-47-0)、过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯(CAS 注册号 No.104852-44-0)、过氧化新癸酸叔戊基酯(CAS 注册号 No.68299-16-1)、过氧化新癸酸叔丁酯(CAS 注册号 No.26748-41-4)、过氧化

新戊酸叔戊基酯(CAS 注册号 No.29240-17-3)、过氧化新戊酸叔丁酯(CAS 注册号 No.927-07-1)。

在根据本发明的氯乙烯悬浮聚合方法中,将如上所述的有机过氧化物在反应期间有利地连续地引入,这进一步打开了完全安全地采用如上所述的反应性非常高且非常快速分解的有机过氧化物的可能性,这些有机过氧化物在自由基反应引发的常规条件下不是有效的。

本发明还提供在至少一种有机过氧化物的存在下的苯乙烯的悬浮聚合方法,该方法的特征在于所述有机过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备,所述有机过氧化物选自 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷(CAS 注册号 No.13052-09-0)、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(CAS 注册号 No.3006-82-4)、过苯甲酸叔戊基酯(CAS 注册号 No.4511-39-1)、过苯甲酸叔丁酯(CAS 注册号 No.614-45-9)、OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯(CAS 注册号 No.70833-40-8)、OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯(CAS 注册号 No.2372-21-6)、OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯(CAS 注册号 No.34443-12-4)、聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚(CAS 注册号 No.100-41-4)、过氧化二癸酰(CAS 注册号 No.762-12-9)、过氧化月桂酰(CAS 注册号 No.105-74-8)、丁二酸过氧化物(CAS 注册号 No.123-23-9)、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷(CAS 注册号 No.6731-36-8)。

该方法主要导致膨胀性聚苯乙烯。

本发明还提供在至少一种有机过氧化物的存在下的丙烯酸类单体的聚合方法,该方法的特征在于所述有机过氧化物通过 *ex situ* 方法借助于封闭板式换热器连续地制备,所述有机过氧化物选自 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷(CAS 注册号 No.13052-09-0)、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯(CAS 注册号 No.686-31-7)、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(CAS 注册号 No.3006-82-4)、过氧乙酸叔戊基酯(CAS 注册号 No.690-83-5)、过氧乙酸叔丁酯(CAS 注册号 No.107-71-1)、过苯甲酸叔戊基酯(CAS 注册号 No.4511-39-1)。

在根据本发明的苯乙烯的悬浮聚合方法或丙烯酸类单体的聚合方法中,可将如上所述的有机过氧化物有利地在反应期间连续地引入。

根据本发明用有机过氧化物进行自由基聚合或交联的其它方法理解为表示导致热塑性聚合物和/或弹性体的方法,所述热塑性聚合物和/或弹性体可定义为具有热塑性和/或弹性体特性的天然或合成聚合物且其在交联剂的

作用下可进行交联(固化),所述有机过氧化物选自 CAS 注册号 No.16066-38-9 的过氧化二碳酸二(正丙基)酯、CAS 注册号 No.19910-65-7 的过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、CAS 注册号 No.16111-62-9 的过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、CAS 注册号 No.95718-78-8 的过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、CAS 注册号 No.26748-47-0 的过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、CAS 注册号 No.104852-44-0 的过氧化新庚酸 $\alpha$ -枯基酯、CAS 注册号 No.68299-16-1 的过氧化新癸酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.26748-41-4 的过氧化新癸酸叔丁酯、CAS 注册号 No.29240-17-3 的过氧化新戊酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.927-07-1 的过氧化新戊酸叔丁酯、CAS 注册号 No.13052-09-0 的 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、CAS 注册号 No.686-31-7 的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.3006-82-4 的叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.690-83-5 的过氧乙酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.107-71-1 的过氧乙酸叔丁酯、CAS 注册号 No.4511-39-1 的过苯甲酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.614-45-9 的过苯甲酸叔丁酯、CAS 注册号 No.70833-40-8 的 OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.2372-21-6 的 OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.34443-12-4 的 OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.100-41-4 的聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、CAS 注册号 No.762-12-9 的过氧化二癸酰、CAS 注册号 No.105-74-8 的过氧化月桂酰、CAS 注册号 No.123-23-9 的丁二酸过氧化物、CAS 注册号 No.94-36-0 的过氧化苯甲酰、CAS 注册号 No.6731-36-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、CAS 注册号 No.3006-86-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、CAS 注册号 No.15667-10-4 的 1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、CAS 注册号 No.995-33-5 的正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、CAS 注册号 No.67567-23-1 的乙基 3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、CAS 注册号 No.3006-82-4 的过辛酸叔丁酯、CAS 注册号 No.55794-20-2 的乙基 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、CAS 注册号 No.80-15-9 的氢过氧化枯烯、和 CAS 注册号 No.75-91-2 的叔丁基氢过氧化物。Rubber World, “Elastomer Crosslinking with Diperoxyketals”, 1983 年 10 月, 第 26-32 页, 和 Rubber and Plastic News, “Organic Peroxides for Rubber Cross-linking”, 1980 年 9 月 29 日, 第 46~50 页描述了交联和能交联的聚合物的作用。

聚合物和/或弹性体的实例包括线型低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、氯化聚乙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、乙烯-乙酸乙

烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、硅酮橡胶、天然橡胶(NR)、聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、氯磺化聚乙烯或含氟弹性体、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

更具体地,可提及下列:

-高压乙烯聚合反应,其中通常使用选自下列的有机过氧化物: CAS 注册号 No.95718-78-8 的过氧化新癸酸 1,1-二甲基-3-羟基丁基酯、CAS 注册号 No.68299-16-1 的过氧化新癸酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.26748-41-4 的过氧化新癸酸叔丁酯、CAS 注册号 No.29240-17-3 的过氧化新戊酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.927-07-1 的过氧化新戊酸叔丁酯、CAS 注册号 No.686-31-7 的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.3006-82-4 的叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.690-83-5 的过氧乙酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.107-71-1 的过氧乙酸叔丁酯、CAS 注册号 No.4511-39-1 的过苯甲酸叔戊基酯。

-ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)聚合物领域,其中通常使用选自下列的有机过氧化物: CAS 注册号 No.13052-09-0 的 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、CAS 注册号 No.3006-82-4 的叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.4511-39-1 的过苯甲酸叔戊基酯、CAS 注册号 No.614-45-9 的过苯甲酸叔丁酯、CAS 注册号 No.70833-40-8 的 OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.2372-21-6 的 OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.34443-12-4 的 OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.100-41-4 的聚(叔丁基过氧碳酸酯)聚醚、CAS 注册号 No.762-12-9 的过氧化二癸酰、CAS 注册号 No.105-74-8 的过氧化月桂酰、CAS 注册号 No.123-23-9 的丁二酸过氧化物、CAS 注册号 No.6731-36-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷。

-聚酯树脂的热固化,其中通常使用选自下列的有机过氧化物: CAS 注册号 No.3006-82-4 的叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、CAS 注册号 No.614-45-9 的过苯甲酸叔丁酯、CAS 注册号 No.70833-40-8 的 OO-叔戊基-O(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.2372-21-6 的 OO-叔丁基-O-异丙基单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.34443-12-4 的 OO-叔丁基 1-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、CAS 注册号 No.94-36-0 的过氧化苯甲酰、CAS 注册号 No.6731-36-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、CAS 注册号 No.3006-86-8 的 1,1-

二(叔丁基过氧)-环己烷、CAS 注册号 No.3006-82-4 的过辛酸叔丁酯、CAS 注册号 No.80-15-9 的氢过氧化枯烯、和 CAS 注册号 No.75-91-2 的叔丁基氢过氧化物。

-弹性体的热固化，该弹性体例如乙烯丙烯共聚物(EPR)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、硅酮橡胶、天然橡胶(NR)，并且在其期间可以使用下列过氧化物：CAS 注册号 No.94-36-0 的过氧化苯甲酰、CAS 注册号 No.6731-36-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、CAS 注册号 No.3006-86-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、CAS 注册号 No.995-33-5 的正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯。

-例如线型低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)的聚烯烃在过氧化物的存在下的交联，所述过氧化物包括：CAS 注册号 No.94-36-0 的过氧化苯甲酰、CAS 注册号 No.6731-36-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、CAS 注册号 No.3006-86-8 的 1,1-二(叔丁基过氧)-环己烷、CAS 注册号 No.995-33-5 的正丁基 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯。

本发明还提供由此获得的热塑性聚合物和/或弹性体。

下列实施例说明本发明但不限制其范围。

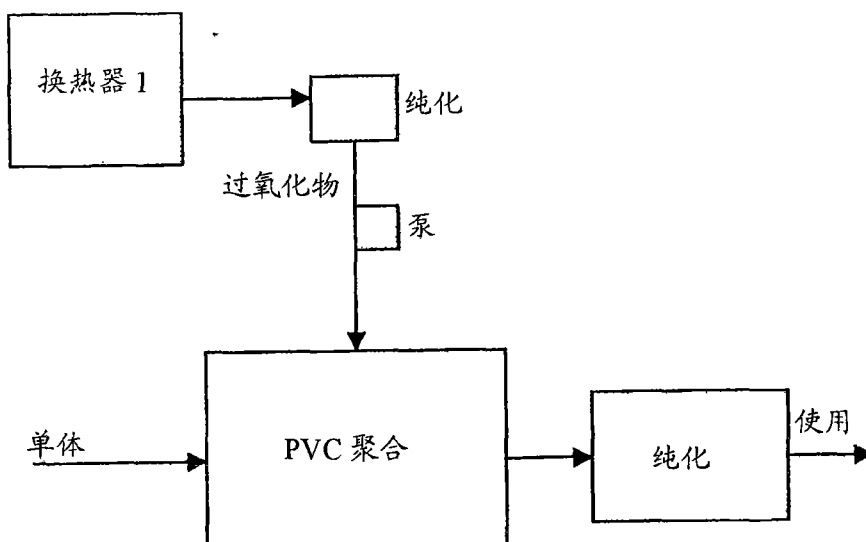
#### 实施例 1:

可用于本发明方法的板式换热器的实例，参见图 1 和图 2

该换热器 1 包括限定串联连接的各室并且彼此接触的三块平行板 3、4、5，这些板用于例如上述选定的有机过氧化物类型的化合物的合成，这些板在合成期间借助于螺母和螺栓 9 保持彼此相互接触。该具体呈现在图 2 中的系统 9 在压力或温度升高的情况下，可被打开以将两块板移开并完全安全地排出反应物。在泄漏或差的运行的情况下，微反应器的使用允许产物的少量排出，从而限制了事故或爆炸的危险。该换热器包含用于制造上述限定的有机过氧化物的所需的反应物的若干进料点 11。冷却系统(图中未示出)允许通过传热流体的循环而冷却该系统，且该冷却系统的结构是本领域技术人员公知的。

实施例 2: 根据本发明的方法的一个实施方式，其中将所述有机过氧化物在 PVC 聚合期间连续地引入。





### 实施例 3: 氯乙烯的悬浮聚合

-过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(在商业上称为 Luperox<sup>®</sup>223)的制备使用图 1 所示的封闭板式换热器, 但其包括 6 块额外的板。

将 2.62 升/小时的 8%NaOH 氢氧化钠溶液通过点 11a 连续地引入到板式换热器中, 并且将 0.19 升/小时的 70%过氧化氢 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液通过点 11b 引入。在 22℃ 下在第一块板中反应之后, 随后, 将氯甲酸 2-乙基己基酯通过点 11c 以 0.99 升/小时的流速连续地引入。该反应在 25℃ 下在后续的 8 块板中进行。获得 26% 产率(以相对于氯甲酸酯表示)的过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯。

将换热器中产生的总物流在 85 秒内进料到聚合反应器中, 从而相当于含有 5.45 克过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯的 96.9 克溶液。

-在预先在板式换热器中制备的 Luperox<sup>®</sup>223 的存在下的 PVC 树脂的制备

在环境温度和搅拌(250 转/分钟)下, 将 14kg 软化水、2.52g 柠檬酸、3.73g 具有 78 摩尔%水解度的聚乙烯醇、3.73g 具有 72 摩尔%水解度的聚乙烯醇、8.08g 具有 55 摩尔%水解度的聚乙烯醇的含水溶液(包含 39% 活性物质)和 96.9g 在换热器中制备的包含 5.45g 过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯的溶液引入到容量 30 升的反应器中, 该反应器装配有夹套和包括 3 个臂的叶轮型搅拌器。相对于将要随后加入的氯乙烯单体(VCM)的重量, 活性氧的含量为 28ppm。

在已经闭合该反应器之后, 将其置于部分真空(绝对压力 6.66kPa)下, 并保持该真空 15 分钟。随后将搅拌调整到 330 转/分钟, 然后引入 9kg 的 VCM。

在 30 分钟内, 通过夹套中冷却水的循环来调节加热, 以达到 56℃ 的聚

合温度。聚合介质达到  $56^{\circ}\text{C}$  的时刻认为是聚合的开始(时间= $t_0$ )并然后将此刻的压力( $P_0$ )作为基准。

在聚合 30 分钟(即  $t_0+30$  分钟)之后,将 4kg 的水以 1.2kg/h 的恒定流速连续地引入到该反应器中以改善热交换同时保持夹套的换热表面积恒定,并在 60%的 VCM 转化为 PVC 之后,降低含水悬浮液的粘度,该转化通过在反应器的极限处确定的热平衡计算。

通过 65%和 70%转化率之间的压力下降来反映反应器中 VCM 气相的损耗。一旦压力相对于  $P_0$  已经下降了 1 巴时,则通过将冷却水注入夹套中的方式,经由介质的快速冷却来停止聚合。

过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯的残余重量含量相对于单体的初始重量为约 90ppm。

残余的 VCM 随后通过恢复到大气压的常规技术从反应介质中除去(脱气),并且痕量的 VCM 随后通过在  $50^{\circ}\text{C}$  和 13.33kPa 的真空下脱气除去(汽提)。

获得总量为 7.6kg 的 PVC 树脂。

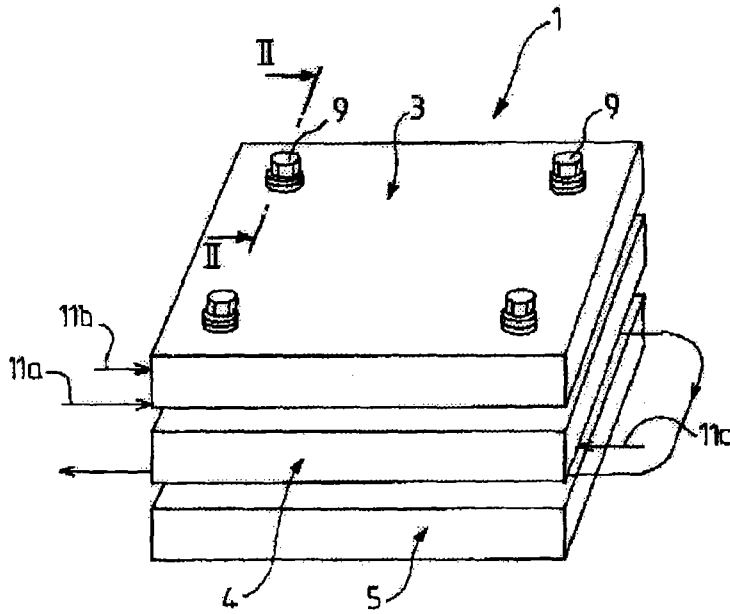


图 1

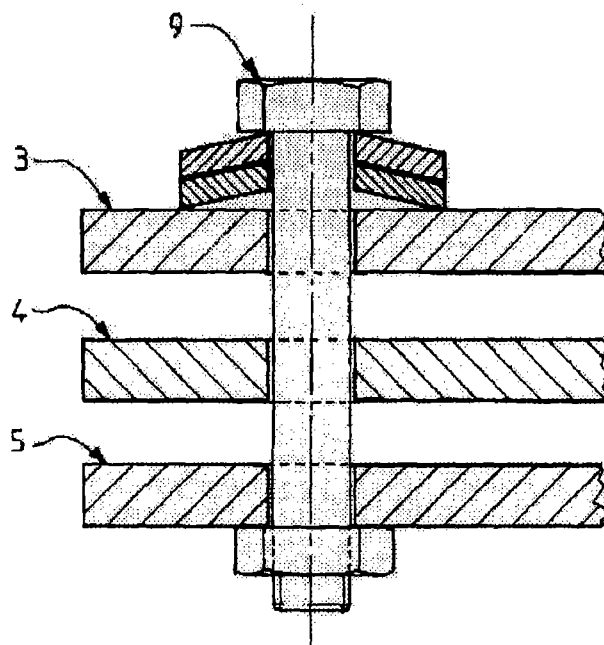


图 2