



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107043436 A

(43)申请公布日 2017.08.15

(21)申请号 201710042060.3

C08F 236/08(2006.01)

(22)申请日 2017.01.20

C08F 4/14(2006.01)

(71)申请人 彤程化学(中国)有限公司

地址 201507 上海市金山区化学工业园区
北银河路66号

申请人 华奇(中国)化工有限公司

(72)发明人 李卞 樊云峰

(74)专利代理机构 上海麦其知识产权代理事务
所(普通合伙) 31257

代理人 董红曼

(51)Int.Cl.

C08F 212/08(2006.01)

C08F 212/12(2006.01)

C08F 236/04(2006.01)

C08F 232/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种阳离子聚合制备树脂的方法及其引发剂体系

(57)摘要

本发明公开了一种阳离子聚合的引发剂体系,所述引发剂体系中的Lewis酸为固体粉末状三氟化硼络合物,粒径在10 μm-200 μm之间,所述引发剂体系还包括有机配合物。本发明还公开了将引发剂或所述引发剂体系用于阳离子聚合制备树脂的方法,先将固体粉末状三氟化硼络合物或引发剂体系分散于有机溶剂,再加入反应单体,反应完毕后将反应液第一次过滤,向第一滤液中加入絮凝剂或碱性无机物,然后进行第二次过滤,将第二滤液经过蒸馏等后处理步骤,得到树脂和溶剂,溶剂可以回收使用。采用本发明的引发剂或引发剂体系制备树脂的方法,工艺安全,环保,产率高,Lewis酸和溶剂可以循环使用。

1. 一种引发剂体系,其特征在于,所述引发剂体系包括Lewis酸和有机配合物;其中,所述Lewis酸为固体粉末状三氟化硼络合物。

2. 如权利要求1所述的引发剂体系,其特征在于,所述固体粉末状三氟化硼络合物选自三氟化硼碳酸二甲酯络合物,三氟化硼乙腈络合物,三氟化硼单乙胺络合物,三氟化硼乙胺络合物,三氟化硼苄胺络合物之任意的一种或多种;所述固体粉末状三氟化硼络合物的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的引发剂体系,其特征在于,所述有机配合物选自甲醚、乙醚、苯乙醚、苯甲醚之任意的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的引发剂体系,其特征在于,所述有机配合物与固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为1-3:1。

5. 一种阳离子聚合制备树脂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将引发剂或引发剂体系加入有机溶剂中,形成引发剂分散体系;

(2) 将反应单体加入步骤(1)的引发剂分散体系中,进行阳离子聚合反应;

(3) 将所述阳离子聚合反应后的混合液进行第一次过滤,得到第一滤液和第一滤渣;

(4) 向第一滤液中加入絮凝剂或碱性无机物,然后进行第二次过滤,得到第二滤液和第二滤渣;

(5) 所述第二滤液通过减压蒸馏或分子蒸馏、造粒,制备得到树脂。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述引发剂为Lewis酸,其中,所述Lewis酸为固体粉末状三氟化硼络合物,所述固体粉末状三氟化硼络合物的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$;或,所述引发剂体系为如权利要求1~4之任一项所述的引发剂体系。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述有机溶剂选自甲苯、二甲苯、环己烷之任意的一种或多种。

8. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,反应单体选自芳基取代的乙烯基化合物、不饱和环烯烃之任意的一种或多;所述芳基取代的乙烯基化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 p -甲基苯乙烯、 o -甲基苯乙烯;所述不饱和环烯烃选自间戊二烯、异戊二烯、异丁烯、丁二烯。

9. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述絮凝剂选自阳离子型有机絮凝剂和无机高分子絮凝剂之任意的一种或多种;所述阳离子型有机絮凝剂为阳离子型聚丙烯酰胺类;所述无机高分子絮凝剂选自聚合氯化铝、聚合氯化铁、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝。

10. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述碱性无机物选自碳酸钙、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾之任意的一种或多种。

11. 权利要求6所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,固体粉末状三氟化硼络合物与有机溶剂的重量比为1:1000-3:100;

步骤(2)中,反应单体、固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为100-1000:1;

步骤(4)中,碱性无机物或絮凝剂与固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为1-3:1。

12. 一种引发剂在阳离子聚合制备树脂中的应用,其特征在于,所述引发剂为Lewis酸,所述Lewis酸为固体粉末状三氟化硼络合物,所述固体粉末状三氟化硼络合物的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 。

13. 如权利要求1~4之任一项所述的引发剂体系在阳离子聚合制备树脂中的应用。

一种阳离子聚合制备树脂的方法及其引发剂体系

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种阳离子聚合的引发剂体系及其应用,属于高分子材料与生产自动化技术领域。

背景技术

[0002] 现有技术提出的阳离子聚合的引发剂体系,往往需要加入Lewis酸,例如三氟化硼、三氯化铝、四氯化钛、四氯化锡等,三氯化铝、四氯化钛和四氯化锡为固体状,很难在固-液反应体系中分散溶解,尤其是当反应体系中存在 α -甲基苯乙烯类等具有阻聚作用的单体时,往往因为反应活性不够高,导致转化率低、反应效率低,最后产物软化点低,而且这类Lewis酸在储存过程中易吸水失去活性;而气态、液态的Lewis酸,比如三氟化硼气体和三氟化硼乙醚液体,虽然更容易分散在反应体系中,反应活性高,反应效率高、转化率高,最后产物的软化点也高,但气态或液态的Lewis酸易挥发,比固态的Lewis酸更危险,对管道和反应釜的腐蚀性更强,危害环境和人身安全,更容易引起安全、环保等问题,不利于安全生产。因此,目前阳离子的引发体系反应结束往往需要加入终止剂,用碱液、水反复洗脱Lewis酸,而这样会产生大量的废水,对环境造成污染。

[0003] 为了解决回收处理Lewis酸的问题,在申请号为CN01819070.7,发明名称为《制备聚异丁烯时钝化和回收三氟化硼的方法》中提出了一种回收引发剂的技术方案,该技术方案催化活性体系由三氟化硼和络合剂组成,络合剂优选异丙醇和仲丁醇。使用链烷醇(甲醇、乙醇)使富集三氟化硼的醇相分离出来,再用适当方法将醇相中的三氟化硼以适当方式再循环到该方法中。在申请号为CN201310271716.0,发明名称为《一种以乙裂解副产制备石油树脂的方法》中也提出了一种回收引发剂的技术方案,该技术方案以732型阳离子交换树脂载体负载 $AlCl_3$ 制备固体催化剂,反应后再回收该固体催化剂。这两种技术方案提出回收引发剂的工艺复杂,成本高。第二种技术方案由于将32型阳离子交换树脂载体负载 $AlCl_3$ 会使引发剂的分散性下降,会导致反应效率和转化率下降。

发明内容

[0004] 本发明提出了一种阳离子聚合的引发剂或引发剂体系及其应用,该阳离子聚合的引发剂或引发剂体系能克服现有技术的缺陷,在不降低引发剂引发活性的基础上,通过简单工艺,回收处理Lewis酸,减轻Lewis酸腐蚀设备,避免废液废水的产生,提高工艺的安全性、可靠性和经济性。

[0005] 本发明提出了一种阳离子聚合的引发剂体系,所述引发剂体系包括Lewis酸和有机配合物;所述Lewis酸采用固体粉末状三氟化硼络合物,所述固体粉末状三氟化硼络合物的平均粒径为 $10\mu m-200\mu m$ 。

[0006] 其中,所述固体粉末状三氟化硼络合物可以选自三氟化硼碳酸二甲酯络合物,三氟化硼乙腈络合物,三氟化硼单乙胺络合物,三氟化硼乙胺络合物,三氟化硼苄胺络合物之任意的一种或多种,优选地,为三氟化硼碳酸二甲酯络合物和三氟化硼乙腈络合物。

- [0007] 其中,所述有机配合物可以选自甲醚、乙醚、苯乙醚、苯甲醚之任意的一种或多种。
- [0008] 其中,所述有机配合物与固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为1-3:1。
- [0009] 本发明还提出了一种阳离子聚合制备树脂的方法,包括如下步骤:
- [0010] (1) 将引发剂或引发剂体系加入有机溶剂中,搅拌混合形成引发剂分散体系;
- [0011] (2) 将混合均匀的反应单体滴加至引发剂分散体系,进行阳离子聚合反应;
- [0012] (3) 将所述阳离子聚合反应结束后的混合液通过滤膜,进行第一次过滤;得到第一滤液和第一滤渣;
- [0013] (4) 向第一滤液中加入絮凝剂或碱性无机物,搅拌后进行第二次过滤,得到第二滤液和第二滤渣;
- [0014] (5) 第二滤液通过减压蒸馏或者分子蒸馏、造粒,制备得到树脂,作为产品使用。
- [0015] 其中,所述步骤(1)中,所述引发剂为Lewis酸;所述Lewis酸采用固体粉末状三氟化硼络合物,所述固体粉末状三氟化硼络合物的平均粒径为10 μ m-200 μ m。
- [0016] 其中,所述固体粉末状三氟化硼络合物可以选自三氟化硼碳酸二甲酯络合物,三氟化硼乙腈络合物,三氟化硼单乙胺络合物,三氟化硼乙胺络合物,三氟化硼苄胺络合物之任意的一种或多种;优选地,为三氟化硼碳酸二甲酯络合物,三氟化硼乙腈络合物。
- [0017] 其中,所述步骤(1)中,所述引发剂体系包括Lewis酸和有机配合物;所述Lewis酸采用固体粉末状三氟化硼络合物,所述固体粉末状三氟化硼络合物的平均粒径为10 μ m-200 μ m。
- [0018] 其中,所述固体粉末状三氟化硼络合物可以选自三氟化硼碳酸二甲酯络合物,三氟化硼乙腈络合物,三氟化硼单乙胺络合物,三氟化硼乙胺络合物,三氟化硼苄胺络合物之任意的一种或多种;优选地,为三氟化硼碳酸二甲酯络合物,三氟化硼乙腈络合物。
- [0019] 其中,所述有机配合物可以选自甲醚、乙醚、苯乙醚、苯甲醚之任意的一种或多种。所述有机配合物参与所述阳离子聚合制备树脂的反应。
- [0020] 其中,所述有机配合物与固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为1-3:1之间。
- [0021] 其中,所述步骤(1)中,有机溶剂选自甲苯、二甲苯、环己烷之任意的一种或多种,优选地,为甲苯、二甲苯。即,所述引发剂分散体系由固体粉末状三氟化硼络合物和有机溶剂组成;或,所述引发剂分散体系由固体粉末状三氟化硼络合物、有机配合物和有机溶剂组成。所述有机溶剂不参与反应,主要是降低体系的粘度。
- [0022] 其中,所述步骤(2)中,所述阳离子聚合反应的温度为0 $^{\circ}$ C-40 $^{\circ}$ C;优选地,为10 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C。
- [0023] 其中,所述步骤(2)中,所述阳离子聚合反应的时间为0.5h-4h;优选地,为1h-3h。
- [0024] 其中,所述步骤(2)中,所述反应单体可以选自芳基取代的乙烯基化合物、不饱和环烯烃之任意的一种或多种。所述芳基取代的乙烯基化合物可以是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、*o*-甲基苯乙烯等。所述不饱和环烯烃可以是间戊二烯、异戊二烯、异丁烯、丁二烯等。优选地,反应单体为苯乙烯与 α -甲基苯乙烯的混合物,苯乙烯与 α -甲基苯乙烯的摩尔比为1:1。或,优选地,反应单体为间戊二烯和环戊烯的混合物,所述间戊二烯、环戊烯的摩尔比为1:1。或,优选地,反应单体为间戊二烯和异戊二烯的混合物,所述间戊二烯、异戊二烯的摩尔比为1:1。
- [0025] 其中,所述步骤(2)中,所述反应单体采用滴加入引发剂分散体系中的方式。

[0026] 其中,所述步骤(3)中,过滤的条件为常压、20℃-80℃,可采用任何常规的过滤方法。

[0027] 其中,所述步骤(3)中,过滤后的第一滤渣为固体粉末状三氟化硼络合物,干燥后可回收利用;其中,干燥的条件可选地为:在真空干燥箱中,20℃-60℃的条件下干燥。

[0028] 其中,所述步骤(4)中,所述絮凝剂可以为阳离子型有机絮凝剂和无机高分子絮凝剂之任意的一种或多种。所述阳离子型有机絮凝剂可以为阳离子型聚丙烯酰胺类等。无机高分子絮凝剂可以为聚合氯化铝、聚合氯化铁、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝之任意的一种或多种。

[0029] 其中,所述步骤(4)中,所述碱性无机物可以为碳酸钙、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾之任意的一种或多种;优选地,为碳酸钙。

[0030] 其中,所述步骤(4)中,可采用任何常规的过滤方法进行过滤。

[0031] 其中,所述步骤(4)中,第二滤渣干燥后作为普通的固体废渣处理;经过上述步骤已经完成了无害化处理,在实际生产中,所述第二滤渣可以和工厂的其他固体废渣一起处理,不需要额外处理。

[0032] 其中,所述步骤(5)中,所述减压蒸馏的条件为真空度为-0.098Mpa~-0.07Mpa、优选地,为-0.095Mpa~-0.075Mpa;蒸馏温度为150℃-210℃,优选地,为160℃-180℃。

[0033] 其中,所述步骤(5)中,所述分子蒸馏的条件为蒸馏温度为150℃-190℃,优选地,为160℃-180℃,操作压力为1mbar-30mbar,优选地,为3mbar-12mbar。

[0034] 其中,所述步骤(5)中,所述造粒的条件为常压下,造粒温度为150℃-200℃,优选地,为160℃-180℃。

[0035] 其中,所述步骤(5)中,所得回收溶剂循环利用。

[0036] 在一个优选的实施方式中,所述步骤(5)中,升温常压蒸馏温度为165℃时,开始减压蒸馏,温度为165℃,真空度为-0.085Mpa,当减压蒸馏系统无液体流出时,恢复常压,停止加热,取料。

[0037] 在一个优选的实施方式中,所述步骤(5)中,升温常压蒸馏,当温度升为165℃时,得到回收溶剂和物料,物料进入短程蒸馏装置的进料器,开始分子蒸馏,蒸发器的温度为150℃,操作压力为3mbar,从出料泵中得到树脂,从冷凝器接受管中得到残余溶剂。

[0038] 在一个优选的实施方式中,所述步骤(5)中,进一步后处理,升温常压蒸馏,当温度升为165℃时,得到回收溶剂和物料,物料进入短程蒸馏装置的进料器,开始分子蒸馏,蒸发器的温度为150℃,操作压力为3mbar,从出料泵中得到树脂,从冷凝器接受管中得到残余溶剂。

[0039] 其中,所述步骤(1)中,固体粉末状三氟化硼络合物与有机溶剂重量比为1:1000-3:100,优选地,为1:1000-5:1000。

[0040] 其中,所述步骤(2)中,反应单体、固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为100-1000:1,优选地,为100-500:1。

[0041] 其中,所述步骤(4)中,碱性无机物或絮凝剂与固体粉末状三氟化硼络合物的摩尔比为1-3:1,优选地,为1-2:1。

[0042] 本发明还提出了上述引发剂和/或引发剂体系在阳离子聚合制备树脂中的应用,所述阳离子聚合制备树脂的方法如上所述。

[0043] 本发明的有益效果在于,本发明的引发剂或引发剂体系中,Lewis酸采用固体粉末状三氟化硼络合物,相比液体、气体状的三氟化硼络合物,转化率,反应效率没有下降,但更安全、环保,便于储存,Lewis酸和溶剂能够得到安全可靠的处理,可以循环使用,减少对设备的腐蚀,减少废液废水的产生。制备得到的树脂软化点、分子量、玻璃化温度等性能指标可以根据需要进行调整,对树脂的结构不产生影响。

具体实施方式

[0044] 结合以下具体实施例,对本发明作进一步的详细说明。实施本发明的过程、条件、实验方法等,除以下专门提及的内容之外,均为本领域的普遍知识和公知常识,本发明没有特别限制内容。

[0045] 以下通过实施例及对比例中的反应后引发剂或引发剂体系中Lewis酸的回收处理过程来说明本发明显著的实质性进步。以下实施例及比较例中所使用的原料均为工业级。

[0046] 一、树脂产品的性能指标

[0047] 1、分子量,Mw表示重均分子量,Mn表示数均分子量,分布指数(Mw/Mn)表示分子量分布,采用凝胶色谱法(GPC)测定。

[0048] 2、软化点,采用梅特勒法测定(设定测定条件与环球法测得软化点值一致)。

[0049] 3、反应收率:

[0050] 反应收率=(树脂重量)/原料总重量(单体的总重量)×100%。

[0051] 二、聚合反应

[0052] 1、在聚合容器中加入有机溶剂,再加入引发剂或引发剂体系,所述引发剂为Lewis酸,所述引发剂体系为Lewis酸与有机配合物的混合物,测PH值在1-3之间;

[0053] 2、再滴加混合均匀的反应单体混合液,滴加过程中反应温度5℃-50℃;

[0054] 3、反应单体混合液滴加完后,室温下搅拌,当单体转化率达到90%后,将聚合反应后的溶液第一次过滤,如果反应体系粘度高,可通过补加溶剂或升高温度降低粘度;

[0055] 4、过滤后的滤渣干燥后回收处理,滤液测PH值在4-6之间;

[0056] 5、向第一滤液中加入碱性无机物或絮凝剂处理,之后第二次过滤;

[0057] 6、第二次过滤后的滤渣作为固体废弃物处理,第二滤液测PH值在6-7之间进一步后处理,得到树脂和回收溶剂。

[0058] 三、后处理

[0059] 1、将第二滤液进行升温,常压蒸馏;之后减压蒸馏,真空度控制在-0.06~-0.1Mpa,温度控制在140~230℃,时间一般控制在40~180分钟;或,

[0060] 2、将第二滤液进行升温,常压蒸馏;之后进行分子蒸馏,真空度控制在3mbar~30mbar,温度控制在140~180℃,时间一般控制在20~80分钟。使用短程蒸馏装置将滤液进行分子蒸馏,效率更高,更节能。

[0061] 实施例1

[0062] 称取354.6g的 α -甲基苯乙烯(分子量118.18)与312.4g的苯乙烯(分子量104.14),(α -甲基苯乙烯:苯乙烯摩尔比为5:5,单体的总摩尔数为6),混合均匀,配制成反应单体混合液。

[0063] 再称取1.2g固体粉末状三氟化硼碳酸二甲酯络合物(三氟化硼碳酸二甲酯络合物

重量含量40%，分子量157.9），加入350g甲苯溶剂中，搅拌均匀，配制成引发剂分散体系。

[0064] 将反应单体混合液滴加至引发剂分散体系，滴加60min-120min，滴加过程反应温度保持在10℃-20℃；将阳离子聚合反应后的混合溶液第一次过滤，过滤后的滤渣干燥后回收处理，滤液测PH值在5-6之间；向第一滤液中加入碳酸钙1.2g，搅拌10min之后第二次过滤；第二次过滤后的滤渣作为固体废弃物处理，滤液测PH值在6-7之间，进一步后处理，升温常压蒸馏温度为165℃时，开始减压蒸馏，温度为165℃，真空度为-0.085mpa，当减压蒸馏系统无液体流出时，恢复常压，停止加热，取料。得到树脂和回收溶剂。实验结果见表1。

[0065] 实施例2

[0066] 称取204.4g的间戊二烯（分子量68.12）与204.4g的环戊烯（分子量68.12），（间戊二烯：环戊烯摩尔比为5:5，单体的总摩尔数为6），混合均匀，配制成反应单体混合液；

[0067] 再称取0.9g固体粉末状三氟化硼乙腈络合物（三氟化硼重量含量60%，分子量108.9）和0.9g苯甲醚（分子量108.13），加入280g甲苯溶剂中，搅拌均匀，配制成引发剂分散体系。

[0068] 将反应单体混合液滴加至引发剂分散体系，滴加60min-120min，滴加过程反应温度保持在10℃-20℃；将反应好的溶液第一次过滤，过滤后的滤渣干燥后回收处理，滤液测PH值在4-5之间；向第一次过滤后的滤液中加入阳离子性聚丙烯酰胺1.8g，搅拌10min之后第二次过滤；第二次过滤后的滤渣作为固体废弃物处理，滤液测PH值在6-7之间，进一步后处理，升温常压蒸馏，当温度升为165℃时，得到回收溶剂和物料，物料进入短程蒸馏装置的进料器，开始分子蒸馏，蒸发器的温度为150℃，操作压力为3mbar，从出料泵中得到树脂，从冷凝器接受管中得到残余溶剂。实验结果见表1。

[0069] 实施例3

[0070] 称取204.4g的间戊二烯（分子量68.12）与312.4g的异戊二烯（分子量104.14），（间戊二烯：苯乙烯摩尔比为5:5，单体的总摩尔数为6），混合均匀，配制成反应单体混合液；

[0071] 再称取0.9g固体粉末状三氟化硼乙腈络合物（三氟化硼重量含量60%，分子量108.9）和1.8g苯乙醚（分子量122.16），加入300g二甲苯溶剂中，搅拌均匀，配制成引发剂分散体系。

[0072] 将反应单体混合液滴加至引发剂分散体系，滴加60min-120min，滴加过程反应温度保持在10℃-20℃；将反应好的溶液第一次过滤，过滤后的滤渣干燥后回收处理，滤液测PH值在4-5之间；向第一次过滤后的滤液中加入阳离子性聚丙烯酰胺1.8g，搅拌10min之后第二次过滤；第二次过滤后的滤渣作为固体废弃物处理，滤液测PH值在6-7之间，进一步后处理，升温常压蒸馏，当温度升为165℃时，得到回收溶剂和物料，物料进入短程蒸馏装置的进料器，开始分子蒸馏，蒸发器的温度为150℃，操作压力为3mbar，从出料泵中得到树脂，从冷凝器接受管中得到残余溶剂。实验结果见表1。

[0073] 对比例1

[0074] 称取354.6g的 α -甲基苯乙烯（分子量118.18）与312.4g的苯乙烯（分子量104.14），（ α -甲基苯乙烯：苯乙烯摩尔比为5:5，单体的总摩尔数为6），混合均匀，配制成反应单体混合液；

[0075] 取1.8ml（密度1.125g/ml，三氟化硼含量47%，三氟化硼：单体的摩尔比=0.4%）三氟化硼乙醚的络合物滴加到甲苯中，摇动滴液漏斗，使引发剂与甲苯混合均匀。

[0076] 开启搅拌器,滴加反应单体混合液,控制在60-120min内完成。加入200g碱液(碱液是氢氧化钠和水的溶液,其中,氢氧化钠占氢氧化钠溶液的重量百分比为2%)终止反应,静止10min,通过分液漏斗将底层的水分出,之后再加入200g水搅拌升温至60℃,维持15min,之后静止10min,通过分液漏斗将底层的水分分离出。

[0077] 将分离水后的反应液减压蒸馏,回收甲苯及未反应的单体。温度为165℃,真空度为-0.085Mpa。当减压蒸馏系统无液体流出时,恢复常压,停止加热,取料。当温度降到室温时,得到的固体,即苯乙烯与 α -甲基苯乙烯反应得到的固体聚合物,实验结果见表1。

[0078] 表1实施例和对比例的聚合反应生成的产物特征及反应收率

[0079]

编号	Mn	Mw	软化点/℃	反应收率(%)
实施例1	572	1120	85.2	95.6
实施例2	672	2131	89.7	97.2
实施例3	723	1852	84.2	93.2
对比例1	621	1180	86.1	92.1

[0080] 由表1可以看出,采用本发明方法得到的树脂的性能和结构与对比例相比相差不大,而与对比例相比,本发明的方法反应过程更安全环保,并可以避免废水废液的产生。

[0081] 本发明的保护内容不局限于以上实施例。在不背离发明构思的精神和范围下,本领域技术人员能够想到的变化和优点都被包括在本发明中,并且以所附的权利要求书为保护范围。