



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118913.9

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08F 2/24

[43]公开日 1995年8月23日

[22]申请日 94.11.17

[30]优先权

[32]93.11.18[33]US[31]154731

[71]申请人 H·S·帕克

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 H·S·帕克

[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 陈季壮

C08F 14/06

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 乙烯基卤化物水基聚合用的含羧基的乳  
化剂

[57]摘要

公开了合成基本乳化剂的方法，由所述方法制得的乳化剂以及用所述乳化剂制得的产品。这类乳化剂旨在用于水基聚合乙烯基单体、特别是乙烯基卤化物单体，其特征是存在亲水官能官和疏水官能度，其中所述乳化分散剂的浊点高于乙烯基卤化物聚合反应的温度范围。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种用于在水基介质中聚合乙烯基卤化物的改进的乳化分散剂系统,包括:

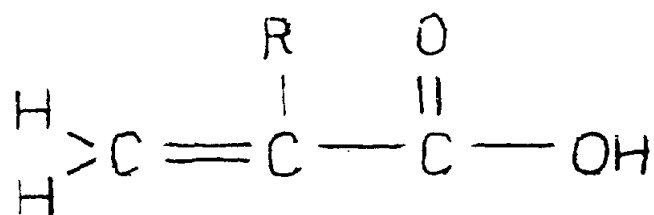
一种乳化分散剂,该分散剂包含一种具有亲水官能基和疏水官能基的交联聚合物,其中所述乳化分散剂具有高于乙烯基卤化物聚合反应的温度范围的浊点且分子量为至少 100,000。

2. 权利要求 1 的乳化分散剂系统,其中所述交联聚合物用每分子至少含两个端基可聚合的  $\text{CH}_2=\text{CH}<$  基的交联剂交联。

3. 权利要求 2 的乳化分散剂系统,其中所述交联剂选自二乙烯基苯,二乙烯基萘,乙二醇二丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,丙烯酸烯丙酯,二乙烯基醚,二烯丙醚,烯丙基季戊四醇,烯丙基蔗糖,烯丙基淀粉,三甲基丙烷,二烯基醚,乙烯基硅烷,烯丙基硅烷,邻苯二甲酸二烯丙基酯,马来酸二烯丙基酯和二甘醇双(烯丙基碳酸酯),季戊四醇二烯丙基醚,三羟甲基丙烷二烯丙醚和二甘醇双(烯丙基碳酸酯)。

4. 权利要求 1 的乳化分散剂系统,其中所述亲水官能基是至少一种选自羟基、羧基和磺酸酯基的取代基。

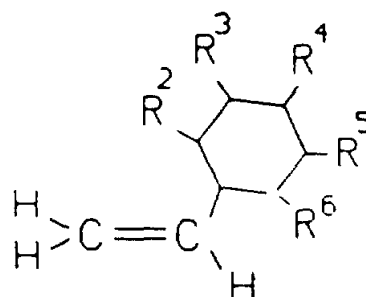
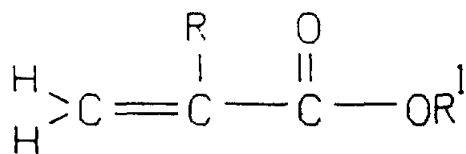
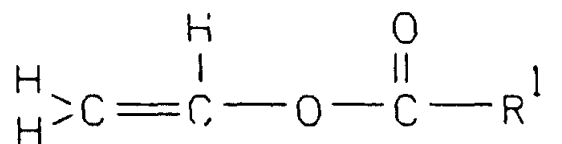
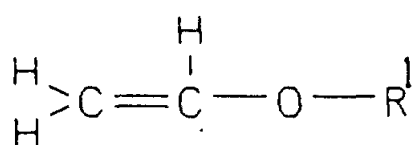
5. 权利要求 4 的乳化分散剂系统,其中所述亲水官能基由具有以下通式的羧酸单体构成:



其中  $R$  是一价取代基，选自氢、卤素、羟基、羧基、酰胺、酯、内酯、内酰胺、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环脂族基团。

6. 权利要求 5 的乳化分散剂系统，其中所述羧酸单体是经过选择的羧酸，选自丙烯酸、甲基丙烯酸和二羧酸，如马来酐、马来酸和衣康酸和巴豆酸。

7. 权利要求 1 的乳化分散剂系统，其中所述疏水官能度是至少一种化合物，选自：



其中  $R$  是一价取代基，选自氢、卤素、羟基、羧基、烷基和芳烷基，

且  $R^1$  是烷基,  $R^2-R^6$  是至少一种选自氢、烷基或卤化物的基团。

8. 权利要求 7 的乳化分散剂系统, 其中所述疏水官能度选自叔丁基乙烯基醚, 正十六烷基乙烯基醚, 正十八烷基乙烯基醚, 醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、苯乙烯、甲基苯乙烯和氯苯乙烯。

9. 权利要求 7 的乳化分散剂系统, 其中所述烷基  $R^1$  的优选范围是  $C_1-C_{20}$ ,  $R$  优选是氢或甲基。

# 说 明 书

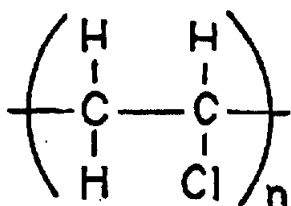
---

## 乙烯基卤化物水基聚合 用的含羧基的乳化剂

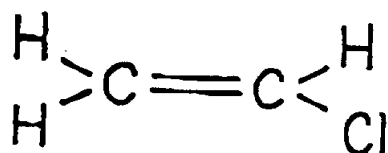
概括地讲,本发明涉及热塑性聚合物树脂的聚合领域。更具体地讲,本发明针对:1)一种用于聚合物、尤其是乙烯基聚合物、特别是乙烯基卤化物的水基聚合的改进的乳化分散剂系统(以下称作“乳化剂”);2)一种利用改进的乳化分散剂系统水基聚合聚合物的方法;以及3)使用该乳化分散剂系统和本发明的方法制得的热塑性树脂和产物。本发明改进的乳化剂是一种交联的聚合物,它含有羧基,其进一步的特征在于存在亲水和疏水部分或组分。本发明的乳化剂没有像其它先有技术乳化剂如聚乙烯醇(以下称作“PVA”)和羟丙基甲基纤维素(以下称作“HPMC”)那样的低浊点的缺点。具体地说,本发明生产较高堆积密度的聚卤乙烯聚合物显示了较短的干燥时间,较少量的鱼眼,增塑剂吸收速率较快,和大量的增塑剂吸收。

尽管本发明概括为针对聚卤乙烯,但下面的讨论将以举例的形式使用聚氯乙烯。

聚氯乙烯具有以下化学式:



而且主要由悬浮聚合生产。一般来说,在氯乙烯的悬浮聚合中,反应器中装入含至少一种乳化剂的水溶液或介质。然后,将亲水性的并具有以下化学式



的氯乙烯单体加到反应器中。在机械搅拌下,水溶液中形成氯乙烯单体的液滴。图1概念化地示出,由于这些液滴被一层乳化剂迅速包围,它们在溶液中被稳定。将由水、乳化剂和聚合引发剂构成的水溶液3加到反应器1的液面2。当在低于氯乙烯聚合温度的温度下引入氯乙烯单体并搅拌反应器1中的溶液时,形成了上述氯乙烯单体的液滴,它们被乳化剂层5迅速包围。乳化剂层5稳定住液滴。加热,

直至达到聚合温度,此时聚合引发剂开始氯乙烯单体的聚合反应,在液滴内形成聚氯乙烯(PVC)。

聚合引发剂(也可以与氯乙烯单体同时加到反应器中)在单体液滴中溶解,释放出热生成的自由基,后者使液滴内存在的氯乙烯单体聚合成聚氯乙烯。结果,在水溶液内形成聚氯乙烯颗粒(或“聚合物颗粒”)。

并不是所有氯乙烯单体被“转化”或聚合成PVC,事实上,转化度可以人为控制。尽管已知非常宽的转化范围,但一般60—90%氯乙烯单体在普通悬浮聚合法中转化成PVC。

聚合物颗粒一般被洗提,干燥和回收。在洗提过程中,未反应的单体从聚合物颗粒中被除掉或“洗提掉”。这一般是通过将PVC聚合物颗粒转移到水溶液(现在是一种料浆)中进行的。真空干燥机的真空通过聚合物颗粒中的孔隙抽出未反应的单体,并干燥聚合物颗粒。结果形成干的多孔的PVC颗粒,其粒径范围为70—200微米。

在氯乙烯单体的聚合过程中,水溶液中液滴的碰撞往往造成液滴聚结。机械搅拌在液滴形成和聚结之间建立动态平衡。如上所述,乳化剂稳定住水分散体中的单体液滴。此外,乳化剂往往防止了聚合物颗粒形成时发生聚结。

在典型的聚合系统中,单体液滴和聚合物颗粒被乳化剂分子包围,这些乳化剂分子有针对水相的亲水部分,在“聚氯乙烯大百科全书”(第1卷,第二版,由Nass和Heiberger, Marcel Dekker, Inc.,

*New York* 编辑,第 110—127 页)中可查到常规乳化剂系统。

乳化剂系统可以由基本乳化剂和任选的辅助乳化剂的结合体构成。基本乳化剂通过控制聚合物颗粒的颗粒间的附聚作用来控制聚合物粒径。辅助乳化剂通过在液滴内的单体进行聚合时控制聚合物颗粒的颗粒内的附聚来影响各个聚合物颗粒的形态和孔隙度。颗粒内的聚合物颗粒也称作“基本颗粒”。

在先有技术中,基本乳化剂典型地是纤维素醚,如羟丙基甲基纤维素(*HPMC*)或皂化度约 60—90%(摩尔)的部分皂化的聚乙烯醇(*PVA*)。

一些常规的辅助乳化剂被描述为具有通常约 4—10 的亲水亲油平衡值(*HLB*),因此最好溶于反应器或室内相对于水相的单体相中。还有,辅助乳化剂具有扰乱胶体稳定性的倾向。这一般会对反应器表面粘污有影响。辅助乳化剂还可能导致过多的颗粒细物。颗粒细物是非常小的,更扼要的说,是不合需要的小的聚合物颗粒。例如,这样的颗粒会通过 200 目筛。辅助乳化剂还可能在单体洗提过程中造成过多的泡沫。如上说明,单体洗提是在达到所需聚合度之后从聚合单体中去除和分离未反应的单体的方法。

聚合技术领域中的最新进展是针对改进聚合物性质和产率。已探索的聚合物性质包括与用常规聚乙烯醇(*PVA*)或羟丙基甲基纤维素(*HPMC*)乳化剂制得的聚氯乙烯树脂相比,更快和更大的增塑剂吸收、更短的干燥时间、更大的孔隙度、更高的堆积密度、更窄的

粒径分布和“热加料能力”。

增塑剂吸收指的是聚合物颗粒通过聚合物颗粒中的孔隙吸收增塑剂的能力。当聚合物颗粒被挤出或模塑成所需目的产物如片材或管材时，这种增塑剂提供了对聚合物颗粒的粘合力。希望增塑剂迅速被吸收，或反之在给定时间内最大限度地减少增塑剂的吸收量。

干燥时间指的是在聚合物颗粒吸收增塑剂之后干燥聚合物颗粒所需的时间的数值。为了提供便于比较的时间，这样的干燥时间通常以聚合物颗粒吸收 52 份 *DOP*（它是特殊类型的增塑剂）的能力为基础来报道。希望提供尽可能低的干燥时间的聚合物颗粒。

孔隙度指的是聚合物颗粒中的孔数。孔数越大，增塑剂吸收的部位就越多。这会加快增塑剂吸收时间，造成大量的增塑剂吸收。这反过来降低聚合物颗粒/增塑剂单元的熔融温度，因为增塑剂一般具有比周围的聚合物（如 *PVC*）更低的操作温度。而且，通常使用两类增塑剂。第一类是邻苯二甲酸二辛酯（以下称作“*DOP*”）。第二类增塑剂包括聚合物基增塑剂物料。较大尺寸的聚合物基增塑剂对某些应用来说是更为优选的增塑剂，因为在聚合物颗粒被挤出或另外形成其最终形状后，它们从聚合物颗粒迁移出的倾向性较小。增塑剂的迁移使由聚合物颗粒制成的目的产物变脆。

堆积密度指的是所给的样品中存在的聚合物的量。希望尽可能高地提高聚合物的堆积密度。这会得到若干优点，例如当聚合物挤塑成最终形状（如片材或管材）时的迅速通过量（*throughput*）。希望

较高的堆积密度，因为它确保了在化合阶段由快速通过量带来的成本降低。

希望窄的粒径分布，因为粒径分布范围越小，乳液就越稳定。对于大液滴，由于大聚合物颗粒每单位体积具有比较小液滴较小的界面，所以它们在热动力学方面比粗乳液中的较小液滴更稳定。大液滴往往靠消耗较小液滴而生长。

也希望具有所谓“热加料”性，因为这种性质能使所有聚合成分在任何所需聚合温度投到反应器或反应容器中。具有热加料能力，消除了先在室温混合诸成分，然后将诸成分由室温加热到聚合温度这一需要。这降低了生产成本以及与加热过程有关的时间。

所谓“热加料”意指一种聚合方法，其中乳化剂加到单体混合物（可包括单体在水中的单体料浆）中，该单体混合物的温度为反应温度或接近反应温度。

典型地，在约  $50^{\circ}\text{C}$ — $75^{\circ}\text{C}$  的反应温度聚合氯乙烯。遗憾的是，先有技术的乳化剂如部分水解的聚乙烯醇（PVA）以及羟丙基甲基纤维素（HPMC）在此范围内具有浊点。“浊点”是乳化剂不再呆在溶液中并由溶液中析出的温度。典型的先有技术乳化剂具有  $40^{\circ}\text{C}$  或以下的浊点，因此，如果涉及典型的聚合物温度（ $50$ — $75^{\circ}\text{C}$ ）的单体相，它们将从溶液中析出。随着温度提高，前面提到的先有技术的 PVA 和 HPMC 聚合物发生脱水，这反过来显著改变了分子的表面活性。它还影响胶束形成和吸附。因此，任何依赖于吸附的性质都受影响。

在最坏的情况下，胶体分散变得如此不稳定，以致可能发生附聚。所以，先有技术的乳化剂获得“热加料”的性质因先有技术乳化剂具有太低的“浊点”而受影响。先有技术的乳化剂不能承受“热加料”，因此在生产先有技术的乙烯卤化物产物中需要更多的时间和更高的成本，因为必须将反应成分在室温下共混，并随时间缓慢将温度升到反应温度。

美国专利 5,244,995 和 5,155,189 (*Skillicorn* 等人)公开了一种乙烯基卤化物水基聚合分散剂系统，具体地说，仅有一种辅助分散剂与其它分散剂结合使用。*Skillicorn* 等人的辅助分散剂具有低分子量 (500—50,000)，并由  $\alpha, \beta$ -不饱和酯重复单元得到，优选包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸的烷基酯、接枝共聚物、共聚物和其它混合物。*Skillicorn* 等人要求不存在一种离子侧基，不过，在优选方案中，*Skillicorn* 等人的分散剂包括至少一种端官能基。用链转移剂将平均分子量维持在约 500—50,000 之间，实际上链转移剂将较长的聚合物链切成分子量 500—50,000 的小单元。这样的低分子量分散剂不交联，此外，不能用作基本分散剂。

美国专利 4,011,388 (*Murphy* 等人)针对一种制备均匀的水基聚合物乳液的方法，在乳液颗粒内形成至少两种聚合物。不过，*Murphy* 颗粒的平均直径为 5 微米或以下，并与悬浮聚合相反，采用乳液聚合制备的。此外，*Murphy* 等人的颗粒由纤维素化合物构成，但不进一步包括由丙烯酸类和甲基丙烯酸类在内的单体得到的聚合物。

美国专利 RE32,813(Itoh 等人)公开了一种在水基介质中悬浮聚合聚氯乙烯的方法。Itoh 等人要求水基介质与具有羧基的交联共聚物(如丙烯酸和二甘醇二烯丙基或二甲基烯丙基醚的共聚物)混合。Itoh 等人进一步要求在聚合反应的过程中的特定的时刻,即当单体的转化率为 1—20% 时进行掺混。

美国专利 4,579,923 叙述了使用由甲基丙烯酸羟丙酯和环氧丙烷的加合物得到的乳化剂改进聚氯乙烯孔隙度的方法。据认为,丙烯酯加合物提供了聚氯乙烯基本颗粒的位阻稳定作用,与先有技术辅助表面活性剂如低水解的聚醋酸乙烯酯或多醇醚(如山梨醇—硬脂酸酯)相比,改进了借助于乙烯不饱和键的键合性。

美国专利 4,603,151 公开了为得到快速挤出速率而改进聚氯乙烯堆积密度的方法。这种树脂颗粒是使用一种基本乳化剂制成的,所述乳化剂是一种由一种或多种羧酸单体构成的基本上未中和的交联的三元共聚物,例如交联的聚丙烯聚合物。认为交联防止了附聚,由此使树脂颗粒维持成球形。与交联的多羧酸分散剂基本乳化剂一起使用两种辅助乳化剂。一种是含非离子表面活性剂的聚环氧乙烷,另一种是含非离子表面活性剂的非聚环氧乙烷。存在非离子表面活性剂抑制了在聚合过程中形成玻璃状颗粒和改进孔隙度。

美国专利 4,957,983 公开了一种用于“热加料”工序的方法。该专利清楚地说明在试图于 40℃ 以上的温度聚合时遇到了困难。如上所述,在该温度下乳化剂变得不稳定,最终会导致丧失颗粒尺寸控

制。在该文献中,部分水解的聚乙烯醇(PVA)用作基本乳化剂。高于40℃,水溶液变混,达到所谓“浊点”。为了避免这一问题,除了其中公开的乳化剂包装系统之外,美国专利4,957,983详细说明了加料工序。

美国专利2,798,053叙述了通过聚合丙烯酸与以下三种交联剂中的一种可制备交联的聚丙烯酸,所述交联剂是蔗糖;低聚糖的聚烯丙醚;或聚烯丙基季戊四醇。

尽管有前述进展,但本技术领域仍需要这样的乳化剂,其浊点高于水基氯乙烯单体聚合的范围,经受住“热加料”,还要提供上述改进的特性,包括与先有技术乳化剂相比,较高堆积密度、较低粒径分布、较快的增塑剂吸附和较大的增塑剂吸收率。

本发明公开了一种合成基本乳化剂(亦称作基本分散剂)的方法,由所述方法制得的乳化剂,以及用所述乳化剂制得的产品,其中所述乳化剂的浊点不会在90℃以下。这些乳化剂旨在用于水基聚合乙烯卤化物单体、尤其是氯乙烯单体。本发明的乳化剂的特征在于具有与存在羧基有关的亲水官能度和存在C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>烷基或烷基苯基所赋予的疏水官能度。所述的乳化剂另一特征是存在交联的聚合物,由此得到的乳化剂分子量为100,000单位左右。经实测,所述润滑剂提供了良好的树脂特性。本发明的方法得到的颗粒聚氯乙烯树脂具有令人惊奇的所需特点的新的组合,例如较窄的粒径分布、较高的堆积密度、较短的干燥时间和较大的增塑剂吸收率。

图 1 示出了在水溶液中被乳化剂层包围的氯乙烯液滴的示意情况。

图 2 示出了聚合物尾、环、链的形成示意情况。

概括地讲,本发明涉及一种制备聚乙烯卤化物的方法,更具体地说,本发明涉及在水基介质中制备聚氯乙烯和聚氯乙烯共聚物的方法。

本发明最新的突出的特征是合成乳化剂以在聚合过程中维持个别单体的稳定性。合成的本质是分析和选择合适的亲水性官能团,这些官能团要与本发明乳化剂中的疏水性官能团结合。

在 *M. J. Rosen* 的“*Surfactants and Interfacial Phenomena*”一书中简要叙述了确定粗乳液稳定性的因素。已发现,粗乳液液滴聚结成较大液滴和最终破乳的速率取决于多种因素:1)界面膜的物理性质;2)液滴上存在的电或位垒(*barrier*);3)连续相的粘性;4)液滴的尺寸分布;5)温度。

前面概括的影响粗乳液稳定性的因素不可能决定待使用的确切分子。理论概念值不能正确地指出分子,而且急剧缩小用于试验方案的变量范围。再有,必须决定对于乳化剂的三种和任选的四种选择。第一种选择是乳化剂是否是聚合物或低聚体。第二种选择是确定使用什么样的亲水性官能度。第三种选择是确定使用什么样的疏水性官能度。最后,要考虑亲水/亲油平衡。

#### 1. 聚合物与低聚物的比较以及交联部分的选择:

可以很容易地在聚合物和低聚物之间进行选择。交联的聚合物是希望的。第一、第三和第四种确定粗乳液稳定性的因素从逻辑上推出了这种选择。聚合物使每个液滴上的界面膜借助于强的横向分子间力进行凝缩。此外,交联的聚合物优选为直链聚合物。如果聚合物轻度交联,它将提供网状结构,使界面膜高度弹性。它还具有提供降低液滴碰撞频率所需的粘性的优点。另外,如果交联度选择合适的话,交联的聚合物可提供粘性,这种粘性在打算使用的浓度范围不会变化很大。所以,依赖于浓度的较低的粘性将使液滴的尺寸分布变窄。因此,尺寸分布越窄,粗乳液就更稳定。而且,交联的聚合物对于高产值极好,这与粗乳液的永久稳定性有关。

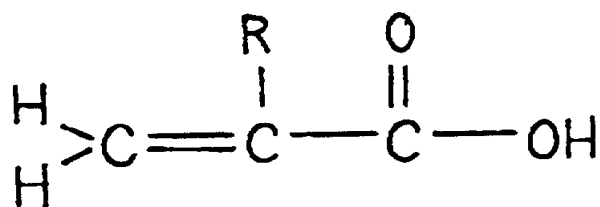
交联剂可以是任何化合物,本身不一定是单体,其每分子含有两个或多个端基可聚合的  $CH_2=CH<$  基。这种物质的例子有二乙烯基苯,二乙烯基萘,乙二醇,二丙烯酸酯,乙二醇,二甲基丙烯酸酯,丙烯酸烯丙酯,二乙烯基醚,二烯丙基醚,烯丙基季戊四醇,烯丙基蔗糖,烯丙基淀粉,三甲基丙烷,二烯丙基醚,乙烯基硅烷,烯丙基硅烷,邻苯二甲酸烯丙酯,马来酸二烯丙酯和二甘醇双(烯丙基碳酸酯)。优选的交联剂是季戊四醇二烯丙基醚,三甲基丙烷二烯丙基醚,二甘醇双(烯丙基碳酸酯)。

典型地,交联液的含量为以准备交联的单体或诸单体计 0.02—5 份(重量)。

## 2. 亲水性官能度的选择:

羟基、羧基和磺酸酯基一般为乳化剂提供了亲水官能度。所有这些基团可结合到聚合物乳化剂的合成中。不过,考虑到合成的复杂性、单体利用率以及合成成本,排除了磺酸酯基。第二和第四种确定粗乳液稳定性的因素选择了羧基或羟基与羧基的组合。再有,考虑到复杂性、利用率和成本,排除了羟基。部分中和的羧基允许在给出电隔层的分散液滴上充电(与颗粒液滴有关)。而且,较高分子量中和剂的选择将形成较强的位垒,进一步防止了聚结。与影响聚结温度有关的能垒因此变得更强。有另一种考虑,即为什么放弃羧基与羟基的组合。对羟基工业上适用的途径主要是通过聚乙烯醇(PVA)(由聚醋酸乙烯酯水解得到)实现的。这使准确控制羧基和羟基含量变得很难。另外,聚乙烯醇(PVA)在水基介质中的粘性表明了对温度以及时间有很强的依赖性。这种倾向性对氯乙烯聚合过程中的粗乳液稳定性非常有害。

用于制备本发明交联聚合物乳液的羧酸单体具有以下通式:



其中  $R$  是一价取代基,选自氢、卤素,羟基,羧基,酰胺,酯,内酯,内酰胺,烷基,芳基,烷芳基,芳烷基和环脂族基团。在这种定义内的羧酸有例如丙烯酸和甲基丙烯酸。其它类型的羧酸单体是二羧酸,如马来酐,马来酸和依康酸。也可以使用巴豆酸。优选的羧酸单体是丙烯酸,甲基丙烯酸和马来酐。

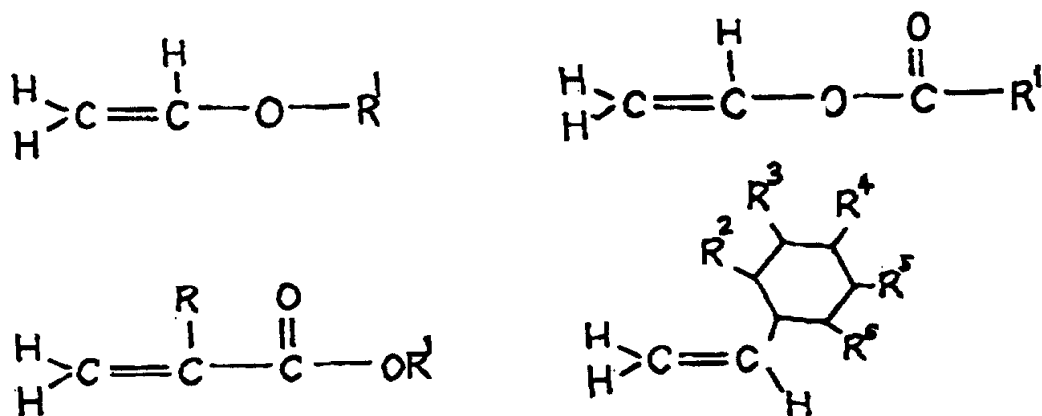
### 3. 疏水性官能度的选择:

第三种选择(涉及选择疏水性官能度)如下所述。疏水部分趋向于分散液滴形式的氯乙烯相。最终,大多数疏水部分必须在氯乙烯单体洗提步骤中除去,随后在干燥之前进行料浆离心分离。然后,空着的疏水部位成为优良的多孔通道。烷基给本发明的乳化剂提供了疏水官能度。在本发明的亲水/疏水乳化剂中烷基的链长是确定最终形状。各个聚氯乙烯颗粒内孔的通道深度和体积的基本要素。

液滴内的聚合物链段是疏水性的,液滴外的部分是亲水性的。与乳化剂和水之间的界面部分接触的疏水部分称作“链”。延伸到液滴内的单体溶液内自身成环的聚合物部分称作“环”。环可以形成无规的圈。延伸到单体溶液中的聚合物的自由端称作“尾”。在图 2 中简要说明了环、链和尾。将包括乳化剂和单体溶液的水基介质加到反应器 6 的线 7 高度。如上所述,由搅拌形成单体液滴,它立即被乳化剂 9 层覆盖。图 2 中示出了乳液聚合物环 10 和链 11,其中环 10 与乳化剂 9 的界面接触。聚合物部分 12 也示于图 2,它具有尾 13 和疏水部分 14。亲水部分 15 连到链 11 上。很明显,环、链和尾未按比

例画出,而只在图2中示意说明。由于目的是去除作为单体洗提工艺部分的聚合物和在PVC聚合物颗粒中产生孔道,所以应当最大限度地减少环和链。因此,必须限制烷基的链长以最大限度地减少环的形成。当然,应当避免20或以上的碳数。

给本发明的乳化剂提供疏水官能度的单体可以是以下四个通式之一或其任意组合:



其中R是一价取代基,选自氢、卤素、羟基、羧基、烷基和芳烷基,R<sup>1</sup>是烷基,R<sup>2</sup>-R<sup>6</sup>是至少一个选自氢、烷基和卤化物的基团。

在这一类单体中包括这样的物质,如叔丁基乙烯基醚,正十六烷基乙烯基醚,正十八烷基乙烯基醚,醋酸乙烯酯,丙烯乙烯酯,辛酸乙烯酯,硬脂酸乙烯酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸酯2-乙基己酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸异

丁酯, 甲基丙烯酸月桂基酯, 甲基丙烯酸硬脂基酯, 苯乙烯, 甲基苯乙烯和氯苯乙烯。烷基  $R^1$  的优选范围为  $C_1-C_{20}$ ,  $R$  优选是氢或甲基。

#### 4. 亲水亲油平衡值:

最后一项考虑是亲水亲油平衡值。总体指南可见于 *Bancroft* 规则。该规则指出: 水包油型乳液可通过在水中比在油相中更稳定的乳化剂制备, 而油包水型乳液可通过在油中比在水中更稳定的乳化剂制备。因此, 用于氯乙烯悬浮聚合的聚合物乳液应如此制备, 以便含羧基的单体(亲水官能度)的量远超过含烷基的单体(疏水官能度)的量。

最后, 将本发明交联的聚合物乳化液的合成的设计参数削减为以下选择: 聚合物与低聚物的比较, 提供亲水官能度的含羧基的单体, 提供疏水官能度的含烷基或烷基苯基的单体, 以及交联剂的选择。如上指出, 交联的化合物的普通含量以单体的重量计为 0.02—5 份。亲水官能基与疏水官能基之比为 30—99.5% 亲水基和 0.5—70% 疏水官能基。在优选实施方案中, 优选比例为 70—99.5% 亲水官能基和 0.5—30% 疏水官能基。

#### 部分中和:

聚合物乳化剂中羧基的部分中和将提供更为需要的电垒 (*barrier*) 和高粘性。因此, 显著增强了粗乳液的乳定性。本发明的聚合物乳化剂在不中和条件下可用作非离子乳化剂。不同的碱均可用作

中和剂。这样的碱包括氨、碳酸钠、硼砂、氢氧化钠、二-(2-乙基己胺基)胺、氢氧化钾、椰子酸的聚乙二醇胺、三乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和二异丙醇胺、界面膜的位垒可利用中和剂中的分子结构来增强。因此,优选的中和剂是椰子酸的聚乙二醇胺、单乙醇胺、三乙醇胺和二异丙醇胺。可以使用其中至多70%羧基被中和的聚合物乳化剂。不过,为了避免相邻的带电羧基有害的相互干扰,优选最大50%的中和率。

生产本发明的乳化剂的合成步骤:

生产本发明乳化剂的合成步骤如下:(a)往反应器中加入所有溶剂、单体和交联剂;(b)开始搅拌;(c)将反应器加热到反应温度;(d)用氮气吹洗的方法从反应介质中除掉分散的氧;(e)加入催化剂;(f)持续反应,直至单体充分转化;(g)停止搅拌;(h)将由聚合反应器得到的料浆加到转鼓真空干燥机中;(i)开始旋转干燥机;(j)将干燥机减压到10mmHg;(k)通过冷凝器回收用于聚合的烃溶剂;(l)持续干燥,直至产物中残存的烃达到所需水平;(m)停止干燥。

聚合得到的聚合乳化剂的唯一特征是在不同浓度水平1.0%,0.5%,0.2%,0.1%,0.05%和0.03%的胶浆粘度。用氢氧化钠溶液将pH调到7。*Brookfield RVT*粘度计的心轴保持在20。

利用本发明的乳化剂制备PVC:

使用本发明的乳液制备PVC树脂的反应器投料和聚合方法如下:(a)在任何所需温度,往反应器中加入去离子水。(如果打算热加

料,加料水温必须保持在高于反应温度的温度,以便补偿氯乙烯单体由室温加热到反应温度的能耗);(b)加入乳化剂,(c)进行搅拌,以将乳化剂均匀分散在水基介质中;(d)停止搅拌;(e)加入氯乙烯和催化剂,同时加入其余成分。在单体相中允许扩散5分钟;(g)重新启动搅拌;(h)持续聚合,直至达到所需聚合度。

氯乙烯单体与水之比的满意的范围为1.0/1.0—1.0/10.0。最好,使用约1.0/1.0—1.0/约2.0的比例。

在使用共聚单体时,共聚物所具有的氯乙烯含量至少为50%,优选高于70%(重量)。可与氯乙烯聚合的典型共聚单体是本技术领域公知的,在文献中可查到。例如,合适的共聚单体是丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,其中酯部分具有1—18个碳原子,包括丙烯酸和甲基丙烯酸在内。共聚单体的其它例子是乙烯基酯,如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯;苯乙烯和共含8—15个碳原子的苯乙烯衍生物,如 $\alpha$ -甲基苯乙烯;乙烯基甲苯;腈;丙烯酰胺;乙烯基醚;二烯炔;以及任何上述类型的单体和本技术领域和文献中已知的可共聚的乙烯基单体的混合物。准备与氯乙烯聚合的共聚单体的量依共聚单体的选择和目的用途的不同变化,这是本领域专业人员可理解的。不过,优选本发明用于均聚合氯乙烯单体或与醋酸乙烯酯共聚。

为了在引发之前混合反应器内反应物和引发之后形成所需尺寸的氯乙烯单体的离散液滴,维持充分搅拌相当重要。搅拌对于除掉聚合反应放出的热也是很重要的。

反应器由不锈钢或玻璃衬钢构成。通常,它装有加热和冷却套,而且旋转轴与其同心安装。此外,使用一块或多块挡板。挡板装在反应器内壁上或与其邻接。挡板产生湍流促进通过反应器表面除热。挡板本身也可用于热传递的目的。

所用的催化剂或聚合引发剂可以是本领域和文献中已知的聚氯乙烯聚合用的催化剂或催化剂混合物,例如过氧二碳酸乙基己酯和过氧二碳酸仲丁酯。还包括苯甲酰过氧化物、月桂酰过氧化物,乙酰苯甲酰过氧化物和过氧新戊酸叔丁基酯。催化剂以有效量加入,通常用量为每 100 份单体 0.01 份 ( $phm$ )—0.05 $phm$ 。优选范围是 0.02 $phm$ —0.04 $phm$ 。在反应器内聚合介质中加入催化剂短一段时间后聚合便开始。

为了将温度维持在所需水平,使聚合介质保持与反应器冷却面接触,以除去聚合放出的热。

在氯乙烯转化成聚氯乙烯的转化率范围—从 20% 之低至高达约 90% 中止聚合。最好,转化率为 50%—90%。聚合可通过使用急止剂或抑制聚合的稳定剂而中止。稳定剂的例子是含磺胺的有机锡稳定剂,特别是二正丁锡  $S, S'$ —双(异丁基巯基乙酸盐)以及有机亚磷酸盐,以及它们的混合盐。急止剂的其它例子有 2—甲基苯乙烯,氢醌,双酚—A, 硫醇; 丙酮硫代半卡巴腓; 以及胺。急止剂的用量为 0.005 $PHM$ —2 $PHM$ (重量)。对于实际应用来说,急止剂的用量很少超过 0.5 $PHM$  以上。

与本发明的乳化剂一起，可以任意使用传统类型的乳化剂以改变孔隙度或改变颗粒尺寸分布。例子包括任何部分水解的聚乙烯醇(PVA)，其水解度为30%—88%。当然，可以使用羟丙基甲基纤维素(HPMC)。此外，山梨糖—硬脂酸酯、聚环氧乙烷山梨糖—月桂酸酯和甘油—油酸酯以及它们的混合物包括在内。乳化剂的总用量为0.01PHM—1.0PHM。优选0.02PHM—0.5PHM。

已发现，本发明的乳化剂用途非常多。所述乳化剂适用于氯乙烯聚合硬产品以及挠性产品。PVC树脂的孔隙度可以容易地调节到适用于目的用途。为了进一步说明本发明，给出以下具体实施例。在这些实施例中，所有份数和百分数均以重量计，除非另外指出。

### 实施例 I

在本例中，使用丙烯酸和丙烯酸乙酯进行乳化剂合成的一组试验。可以使用任何类型的非极性液体。这对于在聚合过程中使聚合物沉淀很必要。在配有冷凝器的2—升玻璃反应器中，在苯的沸点进行实际聚合。所使用的聚合配方如下：

表 I：乳化剂配方

试验号	11	12	13	14	15	16
苯	800	800	800	800	800	800
丙烯酸	100	100	100	100	100	100
丙烯酸乙酯	1.0	2.0	5.0	2.0	5.0	7.0
TMPDAE	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5
TMPDAE:	三羟甲基丙烷二烯丙酯					

表 II 中示出了粘性的测定。用任何样品(高达 90°C)观测不到浊点。

表 II: 胶浆粘度 (C P S)

试验号	浓度				
	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%	1.0%
11	40	60.5	93.5	174	355
12	313	580	980	1,845	4,000
13	780	1,135	1,655	3,080	5,900
14	1,150	1,510	2,205	3,945	7,120
15	3,300	6,380	8,980	10,560	14,800
16	1,110	8,875	25,400	37,600	47,350

试验号 13 按比例增加,反应器的容量为 500 升,以评价在水基介质中氯乙烯的聚合情况。

#### 实施例 II

在本例中,使用丙烯酸连同醋酸乙烯酯进行一组乳化剂的合成试验。配方如下:

表 III：乳化剂配方

试验号	21	22	23	24	25
苯	800	800	800	800	800
丙烯酸	100	100	100	100	100
醋酸乙烯酯	5	10	15	15	20
TMPDAE	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5

在表 IV 中列出了粘性的测定。用任何样品(高达 90°C)观察不到浊点。

表 N：胶浆粘性

浓度

试验号	0.03%	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%	1.00%
21	1,380	1,937	2,122	3,120	5,280	8,980
22	1,290	1,787	2,265	3,005	5,280	8,700
23	1,310	2,165	3,205	3,830	6,420	10,060
24	600	790	1,125	1,620	2,900	5,180
25	630	850	1,145	1,650	3,340	6,720

中和前的胶浆粘度

浓度

试验号	0.03%	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%	1.00%
21	44	137	472	1,005	2,250	3,830
22	37	145	485	1,150	2,505	4,105
23	38	122	370	940	1,990	3,890

按照实施例 I, 把试验号 23 按比例增加以进一步评价。

### 实施例 III

使用丙烯酸、丙烯酸乙酯和醋酸乙烯酯进行另一组乳化剂试验。

配方如下:

表 V: 乳化剂配方

试验号	31	32	33	34	35
苯	800	800	800	800	800
丙烯酸	100	100	100	100	100
丙烯酸乙酯	2	2	2	3	3
Vinyl Acetate	8	8	8	8	12
TMPDAE	0.5	0.7	0.9	0.7	0.7

表 VI 列出了粘性测量。用任何样品(高达 90°C)观测不到浊点。

表 VI: 胶浆粘度

浓度

试验号	0.03%	0.05%	0.10%	0.2%	0.5%	1.0%
31	184	300	470	750	1,685	2,620
32	1,050	1,230	1,690	2,385	4,220	7,290
33	1,575	2,550	3,210	3,920	6,350	10,280
34	1,180	1,430	1,795	2,500	4,560	7,640
35	1,305	1,845	2,300	3,112	5,400	7,890

把试验号 35 按比例增加以评价氯乙烯单体的悬浮聚合。

#### 实施例 IV

使用丙烯酸、丙烯酸 2-乙基己酯、异丁基乙烯基醚和醋酸乙烯酯进行另一组试验。

表 VII: 乳化剂配方

试验号	41	42	43	44	45
苯	800	800	800	800	800
丙烯酸	100	100	100	100	100
丙烯 2-乙基乙酯	1	1	1	2	2
异丁基乙烯基醚	1	1	1	2	2
醋酸乙烯酯	5	5	5	6	6
TMPDAE	0	0.5	0.7	0.5	0.7

#### 实施例 V

对于硬聚氯乙烯的应用, 评价试验号 13、试验号 23 和试验号 45 的乳化剂。

表 IX: 硬PVC配方  
试验号

	51	52	53	54	55
氯乙烯	100	100	100	100	100
去离子水	150	150	150	150	150
乳化剂	A: 0.05 B: 0.05	C: 0.06 B: 0.04	D: 0.07 B: 0.04	C: 0.10	E: 0.05 C: 0.05
过氧二碳酸 = (2-乙基己基)酯	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

A: 羟丙基甲基纤维素

B: Alcotex, 72.5% 水解的 PVA

C: 试验号 13 乳化剂

D: 试验号 23 乳化剂

E: 试验号 35 乳化剂

按照表 IX 的配方进行一组聚合 (Vygn Corporation, Ashtabula, Ohio.)。方法已做了说明。反应器具有 4,000 加仑容量。反应温度保持在 135°F。反应器表面衬玻璃。搅拌类型是 Pfaudler。转化率为 90%。

表 X 给出了评价结果。

表 X: 硬PVC特征

试验号	51	52	53	54	55
PSD (%) 40	T	T	T	T	T
60	0.6	0.8	9.2	0.2	4.2
80	12.8	10.4	23.8	9.8	42.2
100	32.4	17.0	13.4	20.0	28.0

140	45.6	49.5	25.4	49.0	16.2
200	8.0	22.3	24.8	17.8	9.4
Pan	T	T	3.4	3.2	T
B.D (gr/cc)	0.52	0.59	0.59	0.69	0.61
干燥时间 52 PPH (秒)	408	294	330	380	395
PTU (%)	---	---	---	---	---

其中, *PSD* 是粒径密度,

*B. D.* 是堆积密度,

*PTU* 是增塑剂吸收率。

表 X 中的结果表明, 与常用的羟丙基甲基纤维素相比较, 在本发明制得的聚合物中特性得到很大改进。

#### 实施例 VI

对于挠性产品, 评价了试验号 13 和试验号 23 的乳化剂。

表 XI: 挠性 PVC 配方

试验号

	61	62	63
氯乙烯	100	100	100
去离子水	150	150	150
乳化剂	A: 0.06	C: 0.05	D: 0.07
过氧二碳酸二—	B: 0.10	B: 0.08	B: 0.08
(2-乙基己基)酯	0.02	0.02	0.02

A: Alcotex, 英国 Revertex 产, 公称为 72.5% 水解的 PVA,

B: 55% 水解的 PVA,

C: 实验号 13 乳化剂,

D: 实验号 23 乳化剂。

聚合温度维持在 125°F。采用实施例 V 的同样设备和同样方法。

表 X II 中示出了树脂特性。

表 XII: 挠性 P V C 特征

试验号	61	62	63
PSD (%) 40	T	T	0.2
60	T	0.2	0.2
80	4.2	1.2	4.6
120	11.4	7.8	33.3
140	74.2	65.4	54.3
200	10.0	25.4	7.4
Pan	T	T	T
B.D (gr/cc)	0.46	0.50	0.50
干燥时间			
52 PPH (秒)	240	234	234
PTU (%)	30.0	34.0	33.8

表 X II 的结果进一步说明了由本发明制得的聚合物中获得的极大改进的特性。

尽管参照具体实施例说明了本发明, 应当理解, 这些实施例并不意味着限制本发明, 在不背离本发明的范围内, 可以做出许多改进和变种。

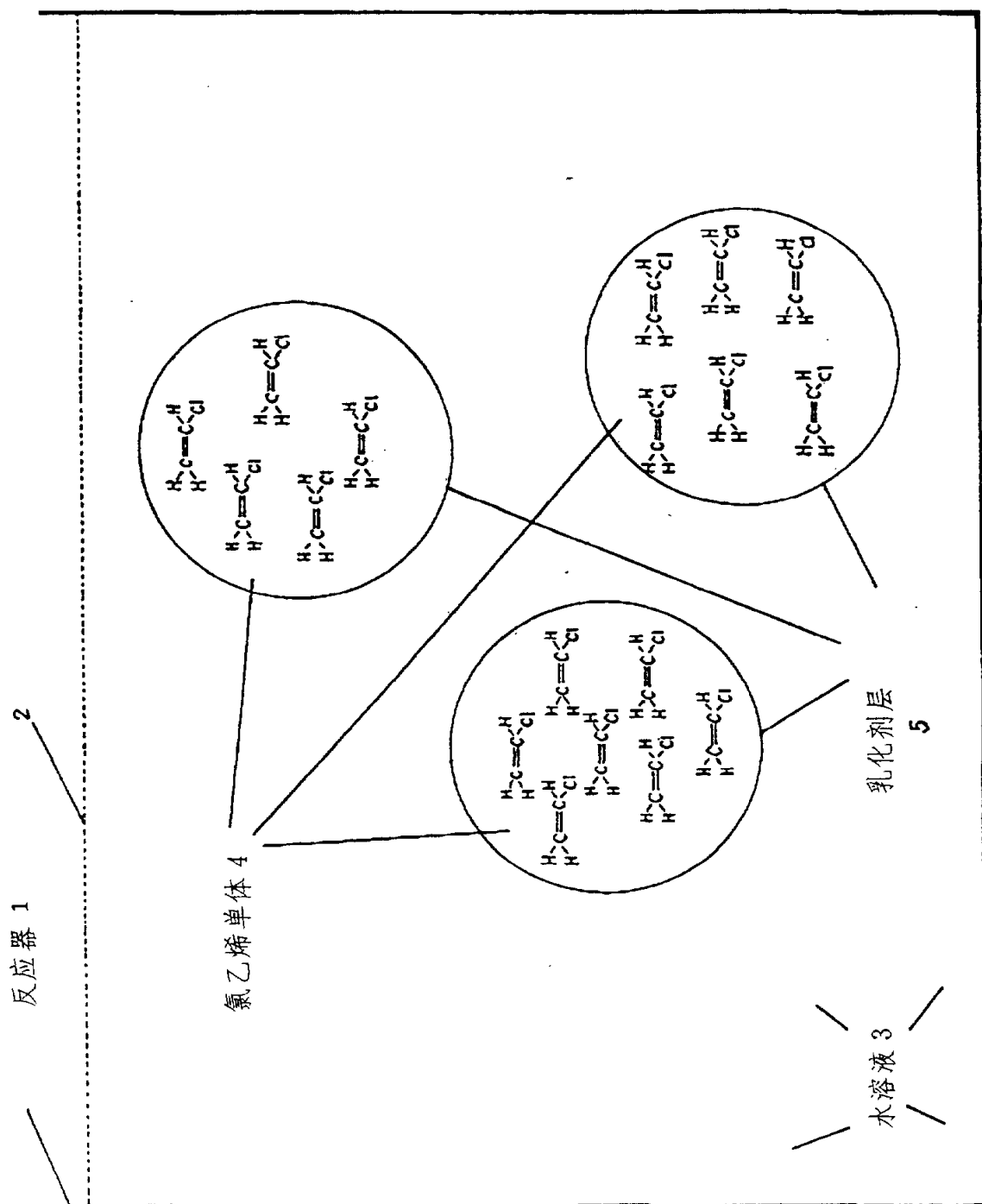


图 1

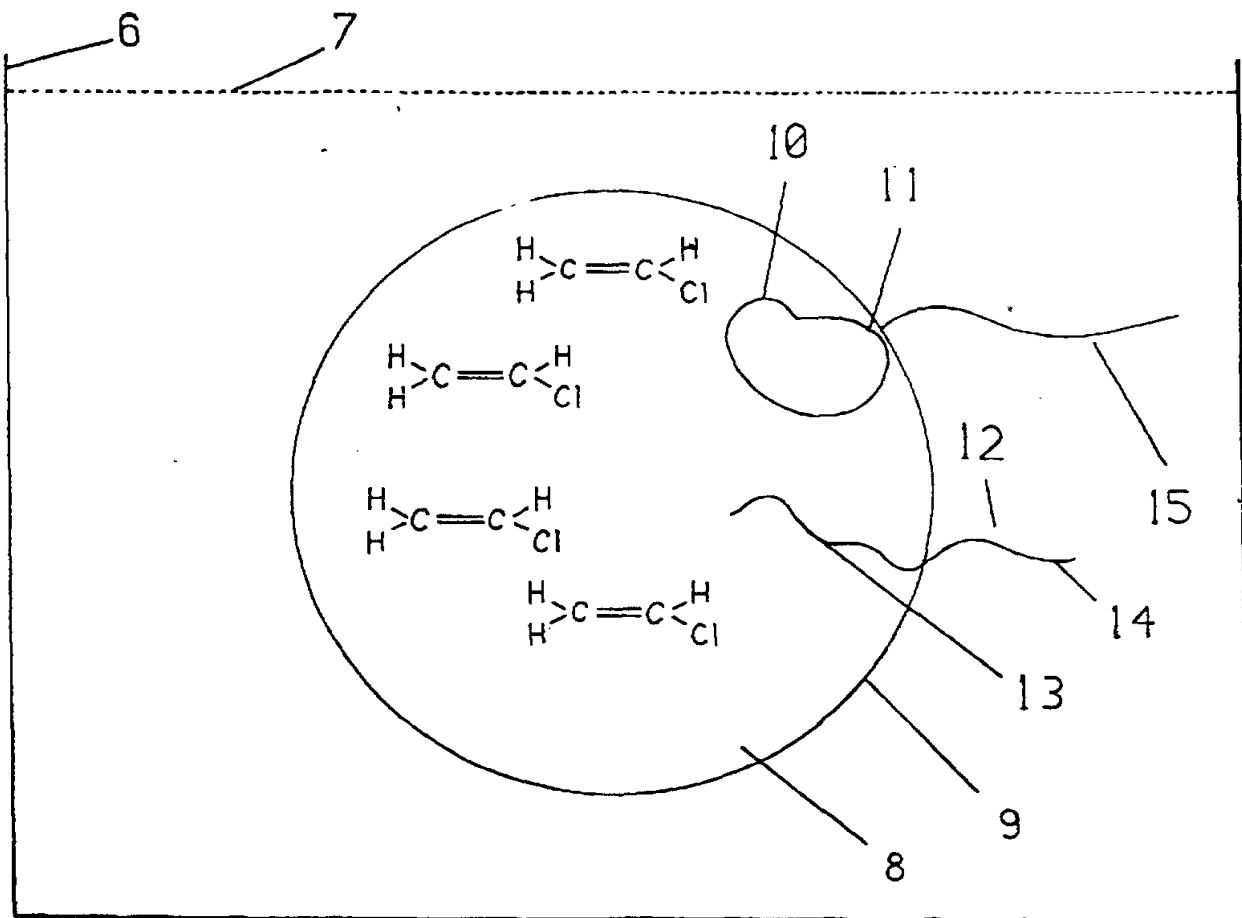


图 2