



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92115252.3

[51] Int.Cl⁵

C08L 27/06

[43] 公开日 1993 年 8 月 11 日

[22]申请日 92.12.31

[30]优先权

[32]91.12.31 [33]FI [31]916191

[71]申请人 奈斯特公司

地址 芬兰埃斯波

[72]发明人 H·哈米安托 H·霍姆维斯特
L·罗卡斯 T·安斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 任宗华

C08F 14/06

说明书页数: 11

附图页数:

[54]发明名称 可直接进行加工的聚氯乙烯及其制备方法

[57]摘要

本发明关于氯乙烯的均聚物组合物或共聚物组合物,它可随时进行加工并含有加工所需的添加剂如稳定剂、润滑剂、着色剂、增强剂和加工助剂,以及关于其制备方法。该聚合物通过在聚合开始、期间或结束向聚合反应器中加入为氯乙烯重量的 0.01%—50%的液态烯烃齐聚物和/或乙烯烯烃共聚物或烯烃三元共聚物而制备。

1、氯乙烯的均聚物组合物或共聚物组合物,它可随时进行加工,含有加工所需的添加剂,如稳定剂,润滑剂,着色剂,增强剂和加工助剂,其特征在于,在聚合开始、期间或结束向聚合反应器中加入为氯乙烯重量的 0.01%—50%的液态烯烃齐聚物和/或乙烯烯烃共聚物或烯烃三元共聚物,制得该组合物。

2、根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于该氯乙烯聚合物由悬浮聚合法制备。

3、根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于该齐聚物最好是由 C_4-C_{30} α -烯烃或内烯烃或其混合物形成的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或六聚物。

4、根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于,该齐聚物最优选为某种 C_8-C_{14} α -烯烃的齐聚物,其中,碳链的长度为 $C_{16}-C_{100}$ 。

5、根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于该液态烯烃聚合物最好是乙烯丙烯聚合物。

6、根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于该液态烯烃聚合物最好是乙烯丙烯二烯烃三元共聚物。

7、根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于该液态烯烃聚合物最优选为乙烯丙烯环戊二烯三元共聚物或乙烯丙烯乙叉降冰片烯三元共聚物。

8、制备氯乙烯均聚物组合物或共聚物组合物的方法,该组合物可随时进行加工,它含有加工所需的添加剂,如稳定剂,润滑剂,着色剂,增强剂和加工助剂,其特征在于,在聚合开始、期间

或结束向聚合反应器中加入为氯乙烯重量的 0.01%—50%的液态烯烃齐聚物和/或乙烯烯烃共聚物或烯烃三元共聚物。

9、根据权利要求 8 的方法,其特征在于该齐聚物最好是由 C_4-C_{30} α -烯烃或内烯烃或其混合物形成的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或六聚物。

10、根据权利要求 8 或 9 的方法,其特征在于该齐聚物最优选为某种 C_8-C_{14} α -烯烃的齐聚物,其中,碳链的长度为 $C_{18}-C_{100}$ 。

11、根据权利要求 8 的方法,其特征在于该液态烯烃聚合物最好是乙烯丙烯共聚物。

12、根据权利要求 8 的方法,其特征在于该液态烯烃聚合物最好是乙烯丙烯二烯烃三元共聚物。

13、根据权利要求 8 的方法,其特征在于该液态烯烃聚合物最优选为乙烯丙烯双环戊二烯三元共聚物或乙烯丙烯乙叉降冰片烯三元共聚物。

可直接进行加工的聚氯乙烯及其制备方法

本发明关于氯乙烯，它可直接进行加工，其中，向聚合反应器中的该聚合物加入必要加工助剂，如稳定剂，润滑剂，着色剂和增强剂。本发明还关于制备这种氯乙烯聚合物的方法。

聚氯乙烯(PVC)是一种适用于大量应用的经济的热塑性塑料。为了制备适合于加工的PVC，在聚合反应中向所得到的树脂中加入一种或多种稳定剂，润滑剂，颜料和/或改性剂。在PVC产品制造者看来，人们希望所买到的聚合物应尽可能方便地进行加工。现在，这需要在聚合反应器之后或在最终产品生产者的工厂单独建立起混合设备。对于在聚合期间加入添加剂、特别是稳定剂已经有所研究，并有一些专利文献。

US 3862066 中公开了氯乙烯的悬浮聚合体系，在该体系中，在聚合开始或聚合期间向聚合反应器中加入各种添加剂，如稳定剂、润滑剂、颜料等。在聚合终了时，加入可终止聚合的抑制剂，以获得所希望的转化率。

在德国专利公开 DE 3630318 中，用某种类型的聚恶唑啉作为悬浮稳定剂，而有机或无机锌化合物可以作为预稳定剂加入到聚合反应器中。随后，按普通方法进行最后稳定作用。

在专利公开 GB 1577030 中，在氯乙烯的本体聚合中向聚合反应器中加入添加剂。根据该文献，可以使用常用的添加剂。该聚合也可以是两步聚合，此时，在第二步中加入添加剂，例如，在聚合中加入稳定剂、润滑剂和加工助剂。

然而，就目前所知，现有已知方法显然还没有在工业规模取得成功，因为这类方法没有在工业上用来聚合生产出适于加工的聚合物。在导致本发明的实验过程中，按上述文献将聚氯乙烯的添加剂直接加入到聚合反应器中，进行试验，但后来发现产物不适于应用。该方法生产出大量结块的或粘附到反应器壁上的废品。该文献中所用的蜡状润滑剂干扰了反应器中分散液的形成。

根据本发明，发现如果同时于反应器中加入某些媒介物，则于聚合中加入 PVC 添加剂是可能的。因此，根据本发明的均聚物或共聚物的组合物特征在于，在聚合开始、中间或最后阶段向聚合反应器中加入为氯乙烯重量的 0.01%—50% 的液态烯烃齐聚物和/或乙烯烯烃共聚物或烯烃三元共聚物，制得该组合物。

该液态烯烃齐聚物可以是由 α -烯烃或内烯烃 (C_4-C_{30}) 或其混合物的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或六聚物，因而，碳链的长度为 $C_{20}-C_{100}$ 。该齐聚物可以含有双键或是水合的。

另外，也可以使用液态聚合物，它是弹性乙丙聚合物，其中，例如双环戊二烯或乙叉降冰片烯用作第三单体。在使用齐聚物时也可以使用液态聚合物，或代替齐聚物。所用齐聚物和/或液态聚合物的选择取决于所需的最终产品。因此，于聚合反应器中加入液态齐聚物和/或聚合物、可以使得在聚合开始或期间加入其它添加剂成为可能，从而制得直接加工的聚合物产品。

按本发明方法制备随时可加工的 PVC-聚合物可以象由普通聚合和混合技术制备的化合物一样，用于同样的产品。它们可以通过例如挤出、注塑、吹塑或压延来进行加工，可制成各

种产品如管材、接管零件、板材、型材和瓶子。

适用的添加剂与用于制备普通混合物的添加剂相同。所用的稳定剂可以是铅化合物，如铅的硫酸盐、亚磷酸盐、碳酸盐或邻苯二甲酸盐，或钡/锌、钙/锌或锡的化合物。所用的共稳定剂是铅、钙或锌的硬脂酸盐，环氧化豆油，环氧化亚麻仁油或环氧化脂肪酸酯。

所用的填料可以是例如碳酸钙，陶土，二氧化硅或氢氧化铝。

合适的阻燃剂是如三氧化铋，硼酸锌，氧化锌或氢氧化铝。

所用的外润滑剂可以是例如铅、钙或锌的硬脂酸盐，脂肪酸，脂肪酸酯，脂肪醇，脂肪酰胺，褐煤酸蜡或酯，石蜡，烃蜡或聚乙烯蜡。

合适的着色剂是炭黑，二氧化钛，各种有机和无机颜料。

合适的加工助剂是例如聚甲基丙烯酸甲酯，合适的增强剂是各种聚合物，如丙烯腈丁二烯苯乙烯（ABS），甲基丙烯酸酯丁二烯苯乙烯（MBS），氯化聚乙烯（CPE），乙烯醋酸乙烯酯（EVA）或各种丙烯酸酯塑料。

与普通 PVC 的制备方法类似，用悬浮聚合法进行该聚合。用例如聚乙烯醇（PVA）或纤维素衍生物作悬浮剂，将氯乙烯分散于水中。聚合引发剂为可溶于单体的有机过氧化物。聚合温度取决于产物，一般为 50—70℃，相应的压力为 7—12 巴。最常用的聚合时间为 4—8 小时。聚合物链长几乎完全取决于温度。在聚合反应的最后阶段，聚合压力开始降低。在聚合压力降低到所希望的值后，将产物转移至进行脱气或汽提的容器中，其中回收未聚合的单体并将其送回反应体系。汽提之后，干燥 PVC—水混合物，一部分的水经过机械分离掉，其余的水经过加

热除去，最后将产品过筛。

本发明聚合方法不同于普通聚合方法的主要方面在于，通常在聚合之后分别混合齐聚物和/或液态聚合物以及添加剂，本发明在聚合开始之前、期间或之后的一个或多个阶段已经向聚合反应器中加入了上述各成份。

在氯乙烯聚合中使用本发明方法，与已知方法相比可以获得许多优点。在聚合步骤加入添加剂，添加剂的均匀分布比在普通混合物的制备中效果好，后者在加工处理之前将添加剂干混到聚合物中。添加剂可以水溶液或悬浮液的形式引入聚合反应器中，这样就避免了普通混合过程中会发生的粉尘问题。

当迅速的压力降导致高转化率下的聚合度增加并且获得更高转化速率时，聚合时间缩短。

由于在汽提之前已经于聚合物中加入了热稳定剂，在分批式汽提设备中的汽提条件可以更强烈。因此，单体发散到空气中，废水减少，原料的平衡得到改进。完全避免了在汽提过程中聚合物的着色和热降解。

采用较高的进料温度和较高的温差，可以改善干燥阶段的经济性。由于在聚合期间已经加入了热稳定剂，甚至在温度超过 100℃时也可以避免干燥过程中的热降解。

过筛步骤可以更严格，这是因为含金属的添加剂降低静电的产生，可以使用更小目的筛子。

由于更高的密度和更高的颗粒尺寸，最终聚合物的流动性更好。结果，最后所得的聚合物的粉尘问题减少。

如果用重金属如铅起稳定作用，为了分布更好，其用量可以降低（<重量%）。

通常所用的润滑剂在本发明中常常是不必要的，而且对于

润滑作用的需要也大大减少，从经济角度出发，润滑在挤出和注塑中特别有用。

下面非限制实施例用来说明本发明：

在高压釜型聚合反应器中进行聚合，用标准方法进行分析：容重：ISO R 60，粘度值和 K 值：ISO R 174，增塑剂吸收 (DOP)：ISO 4608。

实施例 1—5

于聚合反应器中一批加入 10 千克氯乙烯 (VCM) 和 15 千克水。于该反应器中还加入硬脂酸钙和硫酸铅或硬脂酸锌，起稳定作用。在聚合反应开始和期间加入分散剂 (聚乙烯醇)。除了使用过碳酸联十六烷基酯引发剂外，还使用月桂酰过氧化物。在聚合开始时加入齐聚物。所用齐聚物为水合的癸烯齐聚物，它主要包含四聚物 (C_{40}) 和一定量的三聚物 (C_{30}) 和五聚物 (C_{50})。聚合配方列于表 1，结果列于表 2。

表 1. 聚合配方
化学品的用量克/千克氯乙烯

实施例	齐聚物	硬脂酸钙	硫酸铅	硬脂酸锌	引发剂	PVA	月桂酰过氧化物
1	7.5	5	5		1.1	1.65	0.2
2	7.5	5	10		1.4	1.65	0.5
3	5.0	7.5	10		1.3	1.70	0.5
4	7.5	10		8	1.25	1.75	—
5	7.5	10		4	1.25	1.75	—

表 2. 聚合结果

实施例	转化率 %	聚合时间 分	容重 g/升	粒子尺寸 $D_{50}, \mu\text{m}$	孔隙度 %
1	81.8	249	525	136	22.9
2	79.9	228	533	136	23.3
3	79.3	260	577	170	20.2
4	75.3	220	562	157	23.8
5	73.7	257	560	170	22.9

实施例 6—9

于聚合反应器中一批加入 10 千克氯乙烯(VCM)和 15 千克水,该反应器中还加入起稳定作用的硬脂酸钙和硫酸铅。在聚合开始和期间加入分散剂(PVA)。除了使用过碳酸联十六烷基酯引发剂以外,还使用辅助催化剂(新癸酸枯基过氧酯)。在聚合开始加入齐聚物和/或液态乙丙聚合物(E—P)。所用的水合齐聚物为四聚物(C_{40})和五聚物(C_{50})混合物,在实施例 6 和 7 中用的液态聚合物为乙烯丙烯环戊二烯三元共聚物,实施例 8 中为乙烯丙烯降冰片烯三元共聚物,实施例 9 中为乙烯丙烯共聚物。聚合配方列于表 3,结果列于表 4。

表 3. 聚合配方

化学品的用量克/千克氯乙烯

实施例	E—P	齐聚物	硬脂 酸钙	硫酸铅	引发剂	PVA	辅助 催化剂
6	7.5	—	7.5	20	1.3	2.05	0.2
7	7	7.05	10	15	1.3	2.05	0.5
8	12	—	4	15	1.3	1.85	—
9	2.1	4.9	5	12	1.5	1.28	—

表 4. 聚合结果

实施例	转化率 %	聚合时间 分	容重 克/升	粒子尺寸 $D_{50}, \mu\text{m}$	孔隙度 %
6	73.4	248	566	167	21.8
7	71.2	224	558	151	22.76
8	81.3	418	583	172	19.9
9	87.8	243	575	170	25.7

实施例 10—12

用普通 PVC 制备方法所用的技术在通常的聚合反应器中进行工业规模的聚合,只是在聚合期间加入烯烃齐聚物和/或液态乙烯丙烯共聚物以及其它的添加剂。用市场上可买到的树脂

作参考标准,其 K 值为 68。在树脂分析和测试由该树脂制得的样品时,使用标准方法。所用的添加剂列于表 5,树脂分析列于表 6。

表 5. 所用的添加剂

	实施例 10	实施例 11	实施例 12
齐聚物%	0.8	0.8	0.3
乙烯丙烯共聚物%	—	—	0.7
硬脂酸钙%	1.0	1.0	0.9
硬脂酸锌%	0.8	0.4	—
硫酸铅%	—	—	1.2
环氧化豆油%	3.0	0.8	0.2

表 6. 树脂分析

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	S-116
容重 公斤/米 ³	498	499	556	560
增塑剂吸收(DOP)%	24.0	25.3	24.5	21.0
粘度值	107.4	112.4	114.0	116.0
K 值	65.6	67.0	67.4	67.9
粘径 D ₅₀ , μm	160	166	131	165

实施例 13

由实施例 10 和 11 的树脂制备管材挤出物:

用 CM65 双螺杆挤出机由该树脂制备管材($\varnothing 110/3.2$ 毫米)。锥形螺杆:直径 65/120 毫米,长 1210 毫米,最大操作速度 34.4rpm,总扭力 10.2KN_m。

按 SS3064 标准对该管材进行落锤冲击试验。在该情况下,落锤为 6.0 千克,落锤尖端直径为 25 毫米。在进行落锤试验性能前,将管材在 -10°C 或 -20°C 保持 24 小时。参考标准为由普通方法制备的 PVC 树脂,在该树脂中已经干混入了稳定剂。落锤试验的结果列于表 7。由结果可以盾出,按本发明方法制备的聚合物的冲击强度极好,由其制得的管材也非常适用于寒冷条件。

表 7. 落锤冲击试验的结果

	参考	实施例 10	实施例 11
$-10^{\circ}\text{C}/24$ 小时	162 厘米	185 厘米	212 厘米
-20°C 24 小时	81 厘米	194 厘米	209 厘米

实施例 14—15

在与美国专利 US 3862066 的实施例 2 中所述的在条件和所用的添加剂相同的情况下进行聚合。用烯烃齐聚物(癸烯四聚物(C_{40})和五聚物(C_{50})的混合物)代替该专利实施例中所用的石蜡和硬脂酰胺润滑剂,制得仍具有相当粗糙聚合物,而且没有废品出现。按美国专利所用的石蜡不溶解,因而它干扰了分散效果。在高压釜反应器中进行聚合,氯乙烯的用量为 1.250 千克,

水的用量为 1.850 千克。所用的添加剂列于表 8,树脂分析列于表 9。

表 8. 添加剂克/千克 VC

	实施例 14	实施例 15
齐聚物	—	15
WAX—C	11.8	—
IRGAWAX 367	8	—
CaCO ₃	20	20
硬脂酸钙	11.8	11.8
TiO ₂	15.9	15.9
环氧化豆油	12	12
NOPCO NXZ(防沫剂)	0.8	0.8

表 9. 树脂分析

	实施例 14	实施例 15
容重千克/米 ³	501	623
孔隙度(DOP)%	40.3	18.4
粒子尺寸 D ₅₀ , μm	318	289
废品, %/VC	17.8	6.3

表 8. 聚合和树脂分析

实施例	转化率 %	聚合时间 分	容重 克/升	粒子尺寸 μm	DOP %
16	92	261	505	179	21.6
17	92	272	524	182	20.9
18	88	301	498	180	19.1
19	88	303	512	192	21.6

实施例 20

按实施例 16 的相同方法进行聚合,只是所用的齐聚物是由含 90% C_{15} 烯烃和 10% C_{16} 烯烃的内烯烃混合物制备的。该齐聚物包含 47%二聚物,40%三聚物和 13%四聚物。聚合结果为:

转化率	87%
聚合时间	303 分
容重	516 升/千克
粒子尺寸	170 μm
增塑剂吸收	25.3%