

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807990.9

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304431C

[22] 申请日 2003.3.27 [21] 申请号 03807990.9

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 12 [33] EP [31] 02076430.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/003243 2003. 3. 27

[87] 国际公布 WO2003/087168 英 2003. 10. 23

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 9

[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 H·威斯特米吉兹

K·A·K·范杜费尔

L·莫伊伦布鲁格

A·P·范斯威腾

[56] 参考文献

CN1323323A 2001. 11. 21

US5679735A 1997. 10. 21

US5376747A 1994. 12. 27

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

有机引发剂和保护胶体在聚合反应期间的共
计量加入

[57] 摘要

本发明涉及一种将引发剂和保护胶体二者计量加入聚合混合物的方法。这种计量加入方式可以改进聚合速率的控制及改进反应器时空产率，并且该方法会提供具有较高孔隙率的聚合物。

1. 一种将包含基于所有单体的重量为至少 50 重量%的氯乙烯单体的聚合混合物聚合的方法, 其中将至少一种在聚合温度下的半衰期为 0.0001-1 小时的有机引发剂和基于待聚合单体重量为 0.01-1 重量%的保护胶体在聚合温度下计量加入聚合混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中保护胶体是聚乙烯醇。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中保护胶体是水解度为 40-90%的皂化聚乙酸乙烯酯。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中有机引发剂在聚合温度下的半衰期为 0.0001-0.5 小时。

5. 根据上述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中引发剂和保护胶体至少部分同时计量加入。

6. 根据上述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中控制引发剂和保护胶体的计量加入以便利用反应器的最大冷却能力。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中将至少部分引发剂和至少部分保护胶体在聚合所用全部单体的至少 20%被聚合期间间歇和/或连续计量加入。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中将至少部分引发剂和保护胶体在至少 1%的单体已聚合之后间歇和/或连续计量加入, 并且其中在计量加入期间本方法所用全部单体的至少 10%被聚合。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中将至少部分引发剂和保护胶体在至少 30%的单体已聚合之后间歇和/或连续计量加入, 并且其中在计量加入期间本方法所用全部单体的至少 50%被聚合。

10. 根据上述权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中分批方法的聚合时间或连续方法的停留时间小于 4 小时。

11. 一种通过权利要求 1-10 中的任一方法得到的基于氯乙烯的均聚物或共聚物, 当在聚合及将均聚物或共聚物在 60℃干燥 1 小时后立即测量时, 残留引发剂小于 50 重量份, 基于一百万重量份均聚物或共聚物。

12. 权利要求 11 的氯乙烯均聚物或共聚物在包括将该均聚物或共聚物加热至其熔解温度之上的成型方法中的用途。

有机引发剂和保护胶体在聚合反应期间的共计量加入

本发明涉及一种将一种或多种单体聚合的方法，其中在反应温度下将一种或多种有机引发剂计量加入聚合混合物。

该方法由 DE-OS-1 570 963 已知，其中将引发剂计量加入聚合反应器。所用的引发剂为有机过氧化物，如过氧化二碳酸酯。过氧化二碳酸酯通常具有较长的半衰期，在 54℃ 的聚合温度下为 3.5-4.5 小时。

与 DE-OS-1 570 963 的方法相比，使用 WO 00/17245 中描述的方法改进了聚合速率，其中将有机过氧化物在其半衰期为 0.05-1.0 小时的温度下计量加入聚合反应器。通过选择合适的过氧化物和合适的计量加入条件，可以将聚合热控制在恒定水平，导致聚合物产率高，过氧化物的使用非常高效，且聚合后树脂中残留的过氧化物水平低。未公布的美国专利申请 U. S. 60/342,434 公开了一种允许比 WO 00/17245 甚至更短的聚合时间的方法。这里教导将有机过氧化物在其半衰期为 0.0001-0.05 小时的温度下计量加入聚合反应器。该方法使聚合期间的热控制甚至更好，改进了反应器的时空产率，且使树脂中残留的过氧化物水平甚至更低。

然而在这些反应中，发现引发剂效率普遍不充分，导致较高的引发剂计量水平和高的不良分解产物水平。取决于分解产物的性质，树脂的气味和/或颜色可能不合格。而且，已知通常分子量小于 250 道尔顿的残留分解产物可能导致不希望的雾化(分解产物从树脂蒸发并在其他表面凝结)。

EP 718314 中公开了一种用于聚合丙烯酸单体和甲基丙烯酸单体的两步法，其中在第一步中将大量保护胶体(4-15wt.%)混合并加热，然后将溶液冷却并加入单体混合物。在第二步中将得到的混合物在有机引发剂存在下再次加热。所需的大量保护胶体导致非常复杂的方法，该方法制备(甲基)丙烯酸聚合物的反应器时间长(约 7 小时)。

本发明的目的是提供一种使用少量保护胶体且反应器时间短的改进的且简单的方法，该方法克服了现有技术方法的缺点并导致树脂具有理想性

能如 PVC 树脂的孔隙率。

本发明方法是一种其中将全部量的一种或多种有机引发剂中的至少一部分在反应温度下计量加入聚合混合物并且其中将全部量的一种或多种保护胶体中的至少一部分计量加入的方法。

通过计量加入引发剂和保护胶体二者改进了引发剂效率，与上述技术相比提高了聚合速率并缩短了聚合时间。而且，发现提高了压降速率，这更进一步改进了可获得的反应器时空产率。另外，通过选择合适的保护胶体及计量加入保护胶体和/或过氧化物的方式可以提高且更好地控制聚合物的孔隙率。另一个优点是降低了白点水平。

其中将过氧化物在聚合反应开始时全部加入反应混合物并将保护胶体计量加入该混合物中的方法由 US 5,376,747 已知。该方法意欲生产白点数目有效降低而没有损失热稳定性的基于氯乙烯的聚合物。该专利既没有教导为了实现更高的聚合速率而计量加入过氧化物，也没有描述保护胶体和过氧化物的共计量加入(更能提高所述速率)。

非束缚性理论可以解释本发明的工作原理。聚合速率取决于引发剂的引发速率(k_{init})，该引发速率与效率因子(f)和分解速率(k_d)成正比。分解速率与引发剂的半衰期成反比，该半衰期与温度依赖性活化因子($e^{-E_a/RT}$)成正比。对于熟练技术人员显而易见的是，通过计量加入半衰期更短的快引发剂可以提高聚合速率，这是因为分解速率(k_d)更高。据信计量加入保护胶体会影响效率因子 f ，特别对于这些快引发剂。因此，引发剂和保护胶体二者的计量加入对聚合速率具有协同效应并且与仅改变引发剂或保护胶体相比更大程度地提高了聚合速率。

根据本发明的方法非常适于将包含氯乙烯单体(VCM)的单体混合物聚合。根据本发明的方法优选包括将包含至少 50 重量%(w/w)VCM(基于所有单体的重量)的单体混合物聚合。可以使用的共聚单体为常规类型且包括 1,1-二氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯腈、苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯。更优选地，至少 80%w/w 聚合单体由 VCM 组成，而在最优选方法中单体主要包含 VCM。如本领域已知，该类方法的聚合温度在很大程度上决定了所得树脂的分子量。

在本发明方法中可以使用一种或多种保护胶体。合适的保护胶体的实例是诸如聚乙烯醇(PVA)的保护胶体,所述聚乙烯醇例如可以是(部分)皂化聚乙酸乙烯酯,其水解度为至少 40%,更优选 60%,最优选 62%,且水解度为至多 90%,更优选 85%,最优选 80%。例如,如果使用两种 PVA,则这两种 PVA 可以具有相似的水解度。还可以设想两种 PVA 具有不同的水解度。第一种 PVA 可以具有上述水解度。第二种 PVA 的水解度可以为至少 10%,更优选 20%,最优选 30%,且其水解度为至多 80%,更优选 70%,最优选 60%。如果使用不止一种 PVA,则所示水解度通常是所用产物的重均水解度。尽管所述 PVA 是根据本发明方法的优选保护胶体,但还可以使用其他常规保护胶体,如纤维素、水溶性聚合物、油溶性乳化剂或水溶性乳化剂。该类纤维素的实例是甲基纤维素,乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素及羟丙基甲基纤维素。水溶性聚合物的实例是聚丙烯酸、明胶、苯乙烯马来酸共聚物及聚乙烯吡咯烷酮。油溶性乳化剂的实例例如是失水山梨醇单月桂酸酯、失水山梨醇三油酸酯、失水山梨醇单硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯及氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物。水溶性乳化剂的实例是聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯及月桂酸钠。还可以设想使用两种或更多种上述保护胶体的结合物。

保护胶体可以是纯净形式或在合适的溶剂中稀释,对于 PVA,合适的溶剂优选水或水和醇的混合物。水溶液可以包含至少 0.5 重量%PVA,更优选至少 1 重量%,最优选至少 2 重量%,且包含至多 10%重量%PVA,更优选至多 5 重量%,最优选至多 4 重量%。

在根据本发明的方法中使用的保护胶体的量在聚合方法常用的较低范围之内。通常,该范围的下限为 0.01%w/w 保护胶体,更优选 0.02%w/w,且使用的上限为 1%w/w 保护胶体,优选 0.3%w/w,最优选 0.15%w/w,基于待聚合单体的重量。

在根据本发明的方法中,可以使用一种或多种引发剂。这些引发剂可以是在聚合方法中适用的任何类型的有机过氧化物,如过氧化二碳酸酯和乙酰基-环己基磺酰基过氧化物。更优选的引发剂为快引发剂如半衰期为 0.0001-1 小时的有机过氧化物。甚至更优选半衰期为 0.0001-0.5 小时的过

氧化物。

本发明方法中所用有机过氧化物的优选实例为过氧化甲氧基乙酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯, 过氧化甲氧基乙酸叔丁基酯, 过氧化甲氧基乙酸叔戊基酯, 过氧化乙氧基乙酸叔丁基酯, 过氧化二异丁酰(Trigonox[®] 187), 过氧化己酰·新戊酰, 过氧化 2-乙基丁酰·异壬酰, 过氧化异丁酰·月桂酰, 过氧化异丁酰·异壬酰, 双(叔丁基过氧化)草酸酯, 环十二烷基叔丁基过氧化草酸酯, 2,2-二-2-乙基己酰过氧化-4-甲基戊烷, 2,2-二-2-乙基丁酰过氧化-4-甲基戊烷, 2,2-二(2,2-二甲基丙酰过氧化)-4-甲基戊烷, 1-(2-乙基己酰过氧化)-1,3-二甲基丁基-1-过氧化新戊酸酯(Trigonox[®] 267)或 2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化新癸酸酯(Trigonox[®] 423), 过氧化新癸酸叔戊基酯(Trigonox[®] 123), 过氧化新癸酸叔丁基酯(Trigonox[®] 23), (间, 对)苯二(2-异丙基-2-过氧化新癸酸酯), 2-甲基-4-羟基戊烷-2-过氧化新癸酸酯, 过氧化新癸酸 α -枯基酯(Trigonox[®] 99)及过氧化二碳酸酯如二仲丁基过氧化二碳酸酯(Trigonox[®] SBP), 二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯(Perkadox[®] 16)和二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯(Trigonox[®] EHP)。

还可以使用在聚合温度下半衰期为 0.0001-1 小时的其他有机过氧化物。过氧化物是否合适和是否具有所需半衰期可以通过在一氯苯中进行常规热分解研究来确定, 这是在本领域众所周知的(例如参见可由 Akzo Nobel 得到的编号为 10013921001 的手册“Initiators for high polymers(高聚物用引发剂)”)。

在本发明的方法中, 在聚合阶段(其中反应器的内容物被加热到所需聚合温度, 即所谓的冷启动方法)使用快引发剂不是非常有效。然而, 如果需要的话, 可以在该阶段使用一种或多种快引发剂和/或多种常规引发剂。如果使用常规引发剂, 优选将该引发剂在加热步骤之前或恰好之后引入反应混合物, 这时转化率或聚合度小于该方法所用全部单体的 80%, 优选小于 50%, 更优选小于 30%, 甚至更优选小于 10%且最优选小于 2%。

如果在聚合温度或接近聚合物度下配制反应混合物(所谓的热启动方法), 不需要在开始时加入一定量的引发剂并随时间计量加入剩余部分。然而, 还是在热启动方法中, 可能有利的是在反应混合物形成之后立即加入

全部引发剂的至多 60%w/w, 更优选至多 40%w/w, 甚至更优选至多 25%w/w, 甚至更优选至多 10%w/w, 甚至更优选至多 4%w/w, 甚至更优选至多 2%w/w 且最优选至多 1%w/w, 剩余引发剂随时间计量加入。如果反应混合物中存在一定量的阻聚剂(自由基捕获物种), 则特别优选该程序。如果存在该自由基清除剂, 例如由于它与单体一起引入(它在其中通常用作稳定剂), 那么最初计量引入的引发剂会和所述稳定剂反应, 因此防止了聚合反应开始的延迟。

根据本发明的方法中使用的引发剂的量在聚合反应常用的范围之内。通常, 该范围的下限为 0.01%w/w 的引发剂, 更优选 0.02%w/w, 并且上限为 1%w/w 的引发剂, 优选 0.3%w/w; 最优选基于待聚合单体的重量使用 0.2%w/w。

引发剂以纯净形式或优选以稀溶液或稀分散体(例如悬浮液或乳液)计量加入反应器。可以使用一种或多种合适的溶剂稀释引发剂。该类溶剂优选在聚合过程之后的聚合物处理步骤期间容易被除去, 如醇, 或它们优选具有使其可以作为残余物留在成品聚合物中的性质, 如作为成品树脂所需增塑剂的溶剂的情况。另外, 可能有利但不必需的是, 该类溶剂不会不利地影响溶解在其中的引发剂的热稳定性, 这可以通过在所述溶剂中分析引发剂的半衰期温度来证明。该溶剂的实例是异十二烷。如果计量加入引发剂分散体, 那么该分散体可以为引发剂本身或引发剂溶液(优选在所述的合适溶剂中)。优选分散体为水分散体。引发剂优选以至少 0.1%w/w, 更优选 0.5%w/w, 最优选 2%w/w, 且至多 75%w/w, 更优选至多 60%w/w, 甚至更优选至多 50%w/w, 甚至更优选至多 25%w/w, 最优选 15%w/w 的浓度计量加入。更稀的引发剂溶液或分散体确保引发剂和聚合混合物快速混合, 这导致更有效地使用引发剂, 这对所用的快引发剂是重要的。

在聚合反应期间, 可以将快引发剂和保护胶体在聚合温度下同时或以交替方式或按任意顺序连续地分别加入。在冷启动或热启动方法中, 可以在加入引发剂之前将部分保护胶体加入反应混合物。这是为了确保待聚合单体在反应混合物中适当分散。这部分可以为保护胶体总量的至少 1%, 优选至少 5%, 最优选至少 10%, 且至多 50%, 优选至多 30%, 最优选至

多 20%。然后如下所述加入剩余部分。

可以将部分引发剂和部分保护胶体以交替方式或按任意顺序连续地分别加入反应器，分至少 2 次，优选至少 4 次，更优选至少 10 次且最优选至少 20 次加入。引发剂的量可以相同或可以随每部分或很多引发剂部分而变化。可以根据需要改变引发剂的量使每个随后的引发剂部分包含更多(或更少)引发剂。每个胶体部分中的保护胶体的量可以相同或各自不同或以与引发剂部分相似的方式分批变化。

快引发剂和保护胶体的计量加入也可以同时进行，并且可以在一段时期内间歇或连续进行，在此段时间内中本方法所用全部单体的至少 20%，优选至少 40%，更优选至少 60%被聚合。如果选择间歇操作，在引发剂和保护胶体计量加入的聚合温度下，分至少 2 次，优选至少 4 次，更优选至少 10 次且最优选至少 20 次加入。如果需要的话，可以将间歇操作和连续操作相结合，使得引发剂和/或保护胶体在一定(更长或更短)时间内间歇计量加入。最优选在至少 1%，优选至少 5%，更优选至少 10%，甚至更优选至少 20%，最优选至少 30%单体已经聚合之后，将引发剂和保护胶体连续和/或间歇计量加入，并且在此计量加入期间，使本方法所用全部单体的至少 10%，优选至少 20%，更优选至少 30%且最优选至少 50%聚合。

引发剂和保护胶体的量可以相同或可以随每部分或很多间歇计量加入部分而变化(也是相互而言)。可以根据需要改变它们使每个随后的引发剂部分包含更多(或更少)引发剂。当引发剂和保护胶体连续计量加入时，它们的量可以不变或可以在计量加入过程中逐渐增加(或降低)；还是这种情况下，引发剂和保护胶体的量可以互相不同，其中两种组分之一可以保持为恒量。任选但不太希望的是，将计量的引发剂和/或保护胶体与水和/或单体结合例如来抵消聚合反应混合物体积的减小，或者来促进引发剂向待聚合单体的转移。

引发剂和 PVA 的计量加入优选可以在任何合适的反应器入口位置进行。该入口位置可以根据需要位于反应混合物表面的下面或上面。引发剂和保护胶体可以经由两个单独的入口位置分别加入反应器，或它们可以预混合并通过一个入口位置进入反应器。如果例如为了抵消由聚合反应引起

的反应器内容物缩减而在聚合过程中加入水,则可能有利的是使用管道(水通过该管道计量加入)再计量加入引发剂和/或保护胶体。还可以设想反应器包含很多位于所述反应器外围不同位置的入口位置,以确保引发剂和/或保护胶体在反应混合物中混合得更好、更快且更均匀。如果反应器还包含回流冷凝器,则可以考虑将保护胶体经由回流冷凝器通过一个或多个入口位置加入反应混合物。

该聚合方法可以作为本体方法进行,其中反应混合物主要是单体;或作为更优选的悬浮法进行,其中反应混合物通常是单体在水中的(微)悬浮液;或作为乳液法或微乳液法进行,其中单体通常在水中乳化。在这些方法中,必须使用常用添加剂。例如,如果单体在水中以悬浮液形式存在,那么可能存在如表面活性剂、防污剂、pH-缓冲剂等常用添加剂。取决于所需聚合物类型,可以优选每个上述方法。由于所需保护胶体的量低,根据本发明的方法尤其适于在微悬浮法或悬浮法中使用。最优选悬浮聚合方法。

所述本体方法和优选悬浮法可以分批或在连续反应器中进行。在分批方法中,单体聚合在一个反应器中进行并终止,之后将得到的聚合物从该反应器中取出并分离。该聚合方法还可以在连续反应器中进行,其中单体进入反应器并在离开之前在反应器中保留一定时间,即停留时间。选定足够长的停留时间使进入反应器的单体的至少1%、优选至少5%、最优选至少10%且至多99%、优选至多96%、更优选至多90%、最优选至多85%在离开反应器前聚合。将所得聚合物从反应器中或流出的流体中至少部分取出,并随后分离。除去聚合物后,向反应器中加入新的单体部分以至少部分补偿取出的已聚合单体。这样,与分批方法相比进一步提高了时空产率。

根据本发明的方法可以在4小时内、优选在3小时内、更优选在2小时内且最优选在1小时内进行聚合反应。聚合时间可以定义为单体在其内以仍然显著的聚合速率聚合的时间。在反应器恒压后出现压降的情况下,聚合时间至少包括该恒压时间。在连续方法中,压力不会降低或仅轻微降低,因此实际上反应器一直具有恒压。在这种情况下,形成的聚合物相对

于每小时加入的全部单体的百分数(w/w),或每小时转化的单体相对于每小时加入的全部单体的百分数良好地说明了聚合速率。所述聚合时间取决于所用引发剂的量和类型、保护胶体的量和类型、保护胶体和引发剂计量加入的方式及反应温度等。通过选择合适的参数,可以将所述时间最小化,因此进一步改进了反应器的时空产率。

聚合之后,所得(共)聚合物(或树脂)可以用本领域常用方法进行处理。例如,根据本发明的悬浮聚合得到的聚合物可以进行常用于干燥和筛选步骤。优选所得树脂的特征在于恰好在 60℃干燥 1 小时及筛选后,含有少于 50ppm 的残留引发剂,更优选少于 40ppm 且最优选少于 25ppm 的引发剂。根据 ISO 182-2(1990E)使用 Metrastat[®] PSD260 试验炉测试时,发现该树脂呈现优异的热稳定性。改进的热稳定性证明了树脂在进行熔融加工步骤以例如形成成型制品时几乎不会变色。

根据下列非限制实施例来说明在 PVC 悬浮聚合期间在过氧化物的连续计量加入中共计量加入 PVA 的意外作用。没有将实施例最优化。

试验方法

在标准悬浮聚合试验中,向装有一个折流板、三叶浆搅拌器、压力转换器、氯乙烯(VCM)进料管和氮气冲洗管的温度控制的 1 升不锈钢 Büchi 反应器中加入: 425g 软化水, Alcotex[®] B72(聚乙酸乙烯酯/醇)的 5%软化水溶液,用量及计量加入程序(热启动且连续计量加入过氧化物)如表 1 和 2 所述,并且使用氮气将该反应器加压至 15 表压。如果没有观察到泄漏,则将反应器排空并用氮气加压至 5 表压三次以彻底赶出全部空气。接下来,将反应器排空并加入 250g 购自 Akzo Nobel Salt & Basics 的 VCM,随后在 30-60 分钟内将反应器加热到聚合温度。引发剂和保护胶体的量和计量加入程序也在表 1 和 2 中提到。在反应器中的压降为 2-3 巴或反应 4.5 小时后(无论哪个先实现),聚合再进行半小时而不计量加入引发剂和/或保护胶体,然后将反应器冷却至 20-25℃,排空并彻底除去全部剩余 VCM。过滤、洗涤及干燥(使用流化床在 60℃下干燥 1 小时)后得到聚合物。直到反应器中出现压降时的时间是恒压时间(CPT)。使用上述试验设备时,CPT 相差 5 分钟被认为是显著的。

测量聚合过程中生成的热并以适合所述生成热的方式冷却。一定时间内生成的热越多，越难控制反应混合物的温度。优选低热峰和高聚合物产率，因为这样可以得到反应器的最佳时空产率。

实施例

使用两种引发剂，即 Trigonox[®] 187 和 Trigonox[®] 267。每种单独引发剂的计量加入程序和聚合结果描述于表 1 和 2 中。

达到聚合温度后，在所述时间内计量加入表列份数的 Trigonox[®] 187(或 Trigonox[®] 267)/百万份 VCM(以 0.8%w/w 甲醇溶液计量加入)。在首次计量加入后，将计量加入速度降至更低水平(参见表列数量和时间)。在 PVA 共计量加入的情况下，将 Trigonox[®] 187(或 Trigonox[®] 267)的水溶液及 PVA 的水溶液混合并连续搅拌。

表 1: 根据连续计量加入程序在 57℃ 用 Trigonox[®] 187 进行 VCM 悬浮聚合的结果

	实施例 1	对比实施例
	连续计量加入过氧化物和 PVA 溶液	连续计量加入过氧化物
使用的 PVA 量	加热前加入 200ppm 且随后在 220 分钟内与过氧化物一起计量加入 800ppm	在 2 分钟的聚合时间内加入 1000ppm
使用的过氧化物量	基于 VCM 为 1000ppm	基于 VCM 为 1000ppm
过氧化物计量加入程序	12 分钟内加入 330ppm 过氧化物且随后在 220 分钟内加入 670ppm	12 分钟内加入 330ppm 过氧化物且随后在 245 分钟内加入 670ppm
恒压时间	195 分钟	215 分钟
压降速率	4.5 巴/小时	4 巴/小时
聚合时间	4.5 小时	4.8 小时
PVC 产率	86%	87%

表 2: 根据连续过氧化物计量加入程序在 57℃ 用 Trigonox[®] 267 进行 VCM 悬浮聚合的结果

	实施例 2	对比实施例
	连续计量加入过氧化物和 PVA 溶液	连续计量加入过氧化物
使用的 PVA 量	加热前加入 200ppm 且随后在 120 分钟内与过氧化物一起计量加入 800ppm	在 2 分钟的聚合时间内加入 1000ppm
使用的过氧化物量	基于 VCM 为 1600ppm	基于 VCM 为 1600ppm
过氧化物计量加入程序	15 分钟内加入 480ppm 过氧化物且随后在 120 分钟内加入 1120ppm	15 分钟内加入 480ppm 过氧化物且随后在 120 分钟内加入 1120ppm
恒压时间	115 分钟	120 分钟
压降速率	3 巴/小时	2 巴/小时
聚合时间	3.2 小时	3.5 小时
PVC 产率	87%	83%
PVC 孔隙率(DOP 吸收)	21.9%	15.2%

实施例 1 和 2 表明, 共计量加入过氧化物和 PVA 导致 CPT 显著更短, 说明聚合速率更快, 这导致更短的聚合时间和更快的压降。实际上, 当过氧化物和 PVA 共计量加入时, 可以使用更少的过氧化物得到相似的反应器时空产率(PVC 产率)。表 2 进一步表明共计量加入导致所得聚合物的孔隙率显著改进。