



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106133009 B

(45)授权公告日 2019.04.30

(21)申请号 201580016145.3

彼得·肖 克里斯多夫·戴维斯

(22)申请日 2015.03.27

莫妮卡·法雷尔

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司 31220

申请公布号 CN 106133009 A

代理人 郑立 高为华

(43)申请公布日 2016.11.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08F 218/08(2006.01)

1405627.9 2014.03.28 GB

C08F 228/02(2006.01)

1421467.0 2014.12.03 GB

C08F 2/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 2/26(2006.01)

2016.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/GB2015/050939 2015.03.27

EP 0560264 A1, 1993.09.15,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 4645812 A, 1987.02.24,

W02015/145174 EN 2015.10.01

US 3959205 A, 1976.05.25,

(73)专利权人 辛色姆(英国)有限公司

US 4324878 A, 1982.04.13,

地址 英国埃塞克斯

CN 102311516 A, 2012.01.11,

审查员 方佳明

(72)发明人 维尔日妮·夏布洛 乔恩·巴蒂

权利要求书4页 说明书41页 附图1页

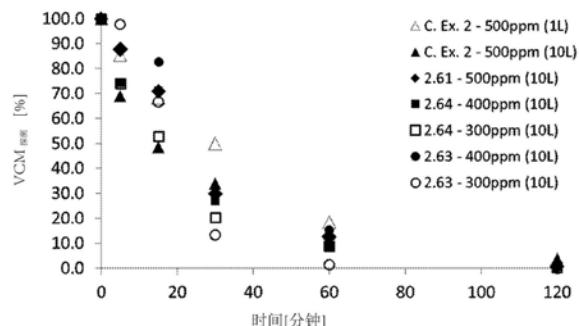
(54)发明名称

用于悬浮聚合反应的二级悬浮剂

(57)摘要

CN 106133009 B

提供了一种在悬浮聚合反应中作为二级悬浮剂的聚合物的应用。聚合物包含：(i)至少一种含酯单体的残基，含酯单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基；及(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的残基，包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的该单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基，聚合物可选地被部分水解以使部分所述酯基形成醇基，聚合物的水解度从0至30mol%。



1. 一种在悬浮聚合反应中作为二级悬浮剂的聚合物的应用,所述聚合物包含(i)至少一种含酯单体的残基,所述含酯单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基;以及(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的至少一种单体的一种或多种残基,包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基,所述聚合物可选地被部分水解,使得部分所述酯基形成醇基,所述聚合物的水解度不大于5mol%。
2. 根据权利要求1所述的应用,所述应用包括聚合物的乳液的应用。
3. 根据权利要求1所述的应用,其中所述聚合物的溶液被添加至悬浮聚合反应混合物中。
4. 根据权利要求1所述的应用,其中所述聚合物通过乳液聚合反应制备,或从所述乳液聚合物得到。
5. 根据权利要求2所述的应用,其中所述聚合物通过乳液聚合反应制备,或从所述乳液聚合物得到。
6. 根据权利要求3所述的应用,其中所述聚合物通过乳液聚合反应制备,或从所述乳液聚合物得到。
7. 根据权利要求4所述的应用,其中所述聚合物在晶种存在下通过乳化聚合反应制备。
8. 根据权利要求7所述的应用,其中所述晶种包括晶种聚合物。
9. 根据权利要求1所述的应用,其中所述聚合物通过分散介质中的聚合反应,或溶液聚合反应或本体聚合反应制备。
10. 根据权利要求2所述的应用,其中所述聚合物通过分散介质中的聚合反应,或溶液聚合反应或本体聚合反应制备。
11. 根据权利要求3所述的应用,其中所述聚合物通过分散介质中的聚合反应,或溶液聚合反应或本体聚合反应制备。
12. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的应用,其中所述聚合物包含一种以上含酯单体的残基。
13. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中所述含酯单体包含连接至酯基的可聚合C=C基,所述可聚合C=C基与所述酯基之间没有连接基团。
14. 根据权利要求13所述的应用,其中所述酯基以-O-部分临近所述C=C基排列。
15. 根据权利要求13所述的应用,其中所述酯基以C=O部分临近所述C=C基排列。
16. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中所述含酯单体的C=C在一个、两个或三个位置被取代。
17. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中所述含酯单体包含乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、甲基乙酸乙烯酯、乙酸丙烯酯、甲基乙酸丙烯酯、乙基乙酸丙烯酯、丁烯乙酸酯、甲基丁烯乙酸酯、丙酸丙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、2-丙基庚酸乙烯酯、壬酸乙烯酯或三氟乙酸乙烯酯。
18. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中所述聚合物包含一种以上包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的单体的残基。

19. 根据权利要求17所述的应用,其中所述聚合物包含一种以上包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的单体的残基。

20. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的单体在可聚合C=C基与磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基之间包含连接基团。

21. 根据权利要求17所述的应用,其中包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的单体在可聚合C=C基与磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基之间包含连接基团。

22. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体包含乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐及2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐、(甲基)丙烯酸3-磺酸基丙基酯、1-烯丙氧基-2-羟丙基磺酸钠、丙烯酸或甲基丙烯酸的直链或支链的C₁-C₁₀-烷基磺酰胺或具有2至10个C原子的ω-烯属烃-1-磺酸。

23. 根据权利要求17所述的应用,其中包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体包含乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐及2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐、(甲基)丙烯酸3-磺酸基丙基酯、1-烯丙氧基-2-羟丙基磺酸钠、丙烯酸或甲基丙烯酸的直链或支链的C₁-C₁₀-烷基磺酰胺或具有2至10个C原子的ω-烯属烃-1-磺酸。

24. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中共聚物包含高达5mol%的包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体的残基。

25. 根据权利要求17所述的应用,其中共聚物包含高达5mol%的包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体的残基。

26. 根据权利要求20所述的应用,其中共聚物包含高达5mol%的包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体的残基。

27. 根据权利要求26所述的应用,其中共聚物包含高达3mol%的包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体的残基。

28. 根据权利要求27所述的应用,其中共聚物包含从0.1mol%至1.5mol%的包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的单体的残基。

29. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中共聚物包含按重量计至少90%的至少一种含酯单体的残基及包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的至少一种单体的残基,一些酯类残基可选地被水解,以提供高达5mol%的水解度,所述聚合物的其余部分由不是所述至少一种含酯单体的残基和包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的至少一种单体的残基的其它残基提供。

30. 根据权利要求1-11中任一权利要求所述的应用,其中水解度为零。

31. 根据权利要求17所述的应用,其中水解度为零。

32. 根据权利要求20所述的应用,其中水解度为零。

33. 根据权利要求25所述的应用,其中水解度为零。

34. 一种用于乙烯基化合物悬浮聚合反应的二级悬浮剂组合物,所述组合物包含共聚物的溶液或乳液,所述共聚物包含(i)至少一种含酯单体的残基,所述含酯单体包含一个可

聚合碳-碳双键每单体和酯基；以及(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的至少一种单体的一种或多种残基，包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰氯基，所述聚合物可选地被部分水解，使得部分所述酯基形成醇基，所述聚合物的水解度不大于5mol%。

35. 一种悬浮聚合反应的组合物，所述组合物包含：

连续相，待聚合的一种或多种单体的液滴分散在其中；

一种或多种初级悬浮剂；以及

至少一种包含共聚物的二级悬浮剂，所述共聚物包含(i)至少一种含酯单体的残基，所述含酯单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基；以及(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的至少一种单体的一种或多种残基，包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基，所述聚合物可选地被部分水解，使得部分所述酯基形成醇基，所述聚合物的水解度不大于5mol%。

36. 根据权利要求35所述的反应组合物，其中所述待聚合的一种或多种单体包含含有可聚合乙烯C=C基的单体和一种或多种共聚单体。

37. 根据权利要求35所述的反应组合物，其中所述初级悬浮剂包含具有70mol%至90mol%水解度的一种或多种聚乙酸乙烯酯。

38. 根据权利要求36所述的反应组合物，其中所述初级悬浮剂包含具有70mol%至90mol%水解度的一种或多种聚乙酸乙烯酯。

39. 根据权利要求37所述的反应组合物，其中所述初级悬浮剂包含一种或多种纤维素基聚合物。

40. 根据权利要求35-39中任一权利要求所述的反应组合物，其中所述反应组合物适用于自由基加成聚合反应。

41. 根据权利要求35-39中任一权利要求所述的反应组合物，所述反应组合物包含100重量份的待聚合的一种或多种单体、85重量份至130重量份的连续相、0.04重量份至0.22重量份的初级悬浮剂、包含所述聚合物的0.001重量份至0.20重量份的所述二级悬浮剂及0.03重量份至0.15重量份的引发剂。

42. 根据权利要求40所述的反应组合物，所述反应组合物包含100重量份的待聚合的一种或多种单体、85重量份至130重量份的连续相、0.04重量份至0.22重量份的初级悬浮剂、包含所述聚合物的0.001重量份至0.20重量份的所述二级悬浮剂及0.03重量份至0.15重量份的引发剂。

43. 根据权利要求35-39中任一权利要求所述的反应组合物，其中所述组合物中使用的所述初级悬浮剂的重量是包含所述聚合物的所述二级悬浮剂重量的至少0.5倍，并且可选地为至少5.0倍。

44. 根据权利要求40所述的反应组合物，其中所述组合物中使用的所述初级悬浮剂的重量是包含所述聚合物的所述二级悬浮剂重量的至少0.5倍，并且可选地为至少5.0倍。

45. 根据权利要求35-39中任一权利要求所述的反应组合物，其中相对于待聚合的一种或多种单体的重量，所述组合物包含100ppm至800ppm的所述二级悬浮剂。

46. 根据权利要求40所述的反应组合物,其中相对于待聚合的一种或多种单体的重量,所述组合物包含100ppm至800ppm的所述二级悬浮剂。

47. 一种使用悬浮聚合反应制备聚合物的方法,所述方法包括:

在二级悬浮剂的存在下聚合一种或多种单体,所述二级悬浮剂包含(i)至少一种含酯单体的残基,所述含酯单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基;以及(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的至少一种单体的一种或多种残基,包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基的所述单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰基卤基,所述聚合物可选地被部分水解,使得部分所述酯基形成醇基,所述聚合物的水解度不大于5mol%。

48. 根据权利要求47所述的方法,所述方法包括形成如权利要求35至46中任一权利要求所述的反应组合物。

用于悬浮聚合反应的二级悬浮剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种悬浮聚合反应的悬浮剂。更具体地，但不唯一地，本发明涉及用于悬浮聚合反应的二级悬浮剂。本发明还涉及聚合物作为悬浮聚合反应的二级悬浮剂的应用、悬浮聚合反应组合物、实施悬浮聚合反应的方法和用作悬浮聚合反应的二级悬浮剂的聚合物。

背景技术

[0002] 初级和二级悬浮剂通常用于悬浮聚合反应中，如氯乙烯的悬浮聚合。初级悬浮剂控制聚合物粒子的凝聚，因此从根本上影响形成的聚合物粒子的尺寸。二级悬浮剂通常限定聚合物粒子的次要特征，如粒子形状和孔隙。这种二级悬浮剂通常包含部分水解的乙酸乙烯酯（通常水解度为35至55mol%）。部分水解的聚乙酸乙烯酯的制备为包含聚乙酸乙烯酯制备和随后部分水解的两步法。因此，希望创造一种可以不水解而发挥功能的二级悬浮剂。

[0003] 本发明致力于解决上述提到的问题。可替代的或附加的，本发明致力于提供替代的和/或改进的悬浮聚合反应的二级悬浮剂。

发明内容

[0004] 根据本发明的第一方面，提供了聚合物作为悬浮聚合反应中二级悬浮剂的应用，所述聚合物包含：(i) 至少一种含酯单体的残基，所述含酯单体（多种）包含一个可聚合的碳-碳双键每单体和酯基；及 (ii) 包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的一种或多种残基，所述包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的单体（多种）包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基，所述聚合物可选地被部分水解以致部分所述酯基形成醇基，聚合物的水解度从0至60mol%。

[0005] 为避免疑义，水解度由残余乙酸(RA)值计算。聚合物的残余乙酸值通过用已知过量的0.1N氢氧化钠溶液回流测定。也进行了无聚合物的空白测定。剩余的氢氧化钠用酚酞作指示剂以0.1N盐酸滴定。聚合物中残余乙酸的百分比(%RA)由下式计算：

[0006] 残余乙酸(% (w/w)) = ((V_{空白}-V_{滴定}) × 0.86) / 样品重量

[0007] 水解度使用下列方程式计算：

[0008] 水解度(mol%) = 100 × 1.9545 (100-RA) / [(1.9545 (100-RA))-RA]

[0009] 本申请人惊奇地发现，这种聚合物可作为二级悬浮剂很好地发挥作用，需要很低的水解度或甚至不需要水解。

[0010] 为避免疑义，术语“部分所述酯基”包含所有酯基被水解的情况。

[0011] 本发明方法可选地包含聚合物的乳液作为二级悬浮剂的应用。可替代地，聚合物可通过溶液聚合制备。

[0012] 所述聚合物可通过乳液聚合制备，且添加到悬浮聚合反应混合物中。所述聚合物

可作为乳液添加。为避免疑义,这里特意说明,聚合物可作为乳液添加,但是乳液一旦添加到悬浮聚合反应混合物中,可以保留或可以不保留其乳液性质。可替代的或者附加的,聚合物可以通过乳液聚合制备。聚合物可以作为溶剂中的均相溶液添加至悬浮聚合反应混合物中,例如,水和甲醇的混合物。可替代的或者附加的,聚合物的干燥粒子可添加至悬浮聚合反应混合物中,其中干燥粒子可以可选地分散以形成乳液。聚合物的干燥粒子可以可选地通过使用乳液聚合制备聚合物、然后干燥乳液来制备,因此形成通常熟知的干状乳液。可替代的或者附加的,聚合物可以可选地以溶剂中的乳液比如使用胶体的形式分散。

[0013] 如果聚合物通过乳液聚合制备,则聚合物可选地包含晶种。所述晶种通常位于聚合物粒子内部。所述聚合物可以可选地在晶种存在下通过乳液聚合制备。乳液聚合中所述晶种的使用是本领域技术人员熟知的。所述晶种用来控制粒子尺寸和粒子尺寸分布。所述晶种通常以足量提供以至基本上所有的聚合物生长在晶种上或者周围。所述晶种可选地包含晶种聚合物。所述晶种聚合物不需要与聚合物相同,即晶种聚合物不需要包含上述提及的含酯单体残基和含硫单体残基。所述晶种在用于乳液聚合的乳液中应是胶体稳定的。所述晶种可以是预先合成的。可替代地,所述晶种可原位合成。例如,所述晶种可从所述至少一种含酯单体和所述至少一种包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的单体中的一种或两种中制备。

[0014] 因此,本发明提供了前述通过乳液聚合制备的聚合物作为二级悬浮剂的应用。所述通过乳液聚合制备的聚合物可基本上未水解。

[0015] 所述聚合物可替代地通过分散介质中的聚合制备,或溶液聚合或体聚合制备。

[0016] 如上所述,所述聚合物可包含多于一种含酯单体残基。例如,所述聚合物可包含乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯的残基或者乙酸乙烯酯和马来酸二甲酯的残基。

[0017] 下文中关于含酯单体的描述可适用于一种或多种用来制备聚合物的单体。

[0018] 含酯单体可选地包含连接到酯基的可聚合C=C基,可选地,经连接基。通常,优选可聚合C=C基和酯基之间没有连接基。例如所述酯基可以包含比如链烯酸的酯。酯基可以包含例如丙烯酸如(甲基)丙烯酸的酯。酯基可以包含例如烯基链烷酸酯。

[0019] 所述酯基可以0部分邻近C=C基(像烯基链烷酸酯中,如乙酸乙烯酯)排列,或C=O部分邻近C=C基(像丙烯酸烷基酯中,如丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯)。

[0020] C=C基可以可选地一个、两个或三个位置被取代。例如,每个出现的取代基可以可选地选自卤、羟基、或可选地被取代的C₁至C₆烷基中的一个或多个。

[0021] 如果聚合物部分地水解以致至少一些酯基被反应以形成醇基,优选至少5%、可选地至少10%、可选地至少20%、可选地至少50%、可选地至少70%、可选地至少80%、可选地至少90%,可选地几乎所有的这么形成的醇基直接连接到聚合物。这可以使用烯基链烷酸酯单体获得,其中0部分直接连接到C=C基上。

[0022] 含酯单体可选地包含乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、葵酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、甲基乙酸乙烯酯、乙酸丙烯酯、甲基乙酸丙烯酯、乙基乙酸丙烯酯、乙酸丁烯酯、甲基乙酸丁烯酯、丙酸乙烯基酯、丙酸丙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、2-丙基庚酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯中的一个或多个。例如,上述提及的单体中的一个或多个可以为主

要单体,主要单体中提供了多于50%的含酯单体含量。附加地或可替代地,上述提及的单体中的一个或多个可以为次要单体,次要单体中提供了少于50%的含酯单体含量。

[0023] 含酯单体可选地包含一种或多种(甲基)丙烯酸酯。例如,如果聚合物为乳液聚合物,这种情况属实。通常,优选的(甲基)丙烯酸烷基酯可选自(甲基)丙烯酸C₁至C₁₀烷基酯,优选多种(甲基)丙烯酸C₁至C₁₀烷基酯。这些丙烯酸酯单体的例子包含丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁基酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸异辛基酯、丙烯酸4-甲基2-戊基酯、丙烯酸2-甲基丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸十六烷酯。其他的(甲基)丙烯酸酯包含(甲基)丙烯酸4-乙氧基苯乙酯、(甲基)丙烯酰氯、4-(甲基)丙烯酰基吗啉、2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)(甲基)丙烯酸乙酯、[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酸苯甲基2-丙基酯、甲基丙烯酸仲丁基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸2-[(丁胺基)羧基]氧]乙酯、(甲基)丙烯酸2-溴叔丁基酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸二(乙二醇)乙醚酯、(甲基)丙烯酸二(乙二醇)2-乙基己醚酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲基胺)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(二甲基胺)丙酯、(甲基)丙烯酸二季戊四醇戊/己酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸甲酯、2-乙基(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酸2-(溴甲基)乙酯、(甲基)丙烯酸(顺式β-氰)乙酯、(甲基)丙烯酸乙二醇二环戊烯醚酯、(甲基)丙烯酸乙二醇苯基醚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-三甲基甲硅烷甲基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁基酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸异莰基酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸2-乙酰胺甲酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸3,5,5-三甲基己酯、(甲基)丙烯酸10-十一碳烯酯、马来酸、马来酸酐、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丙酯、马来酸二丁酯、马来酸二2-乙基己酯(和对应的马来酸半酯),富马酸、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯、富马酸二丁酯、富马酸二2-乙基己酯(和对应的富马酸半酯),(甲基)丙烯酸a-溴甲酯、(甲基)丙烯酸2-(溴甲基)甲酯、(甲基)丙烯酸五溴苄基酯、(甲基)丙烯酸五溴苯基酯、(甲基)丙烯酸五氯苯酚酯、丙烯酸聚(乙二醇)酯、(甲基)丙烯酸2-(氯甲基)甲酯、3-羟基-2-亚甲基丁酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-(三氟甲基)甲酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、和(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)甲醚酯。例如,上述提及的单体中的一种或多种可以为主要单体,主要单体中提供了多于50mol%的含酯单体含量。附加的或可替代的,上述提及的单体的一种或多种可以为次要单体,次要单体中提供了少于50mol%的含酯单体含量。

[0024] 其他单体的残基可作为共聚单体被包含,其包含乙烯、丙烯酸4-乙酰氧基苯乙酯、4-丙烯酰基吗啉、2-(4-苯甲酰基3-羟基苯氧基)丙烯酸乙酯、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸2-丙基苄酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、2-[(丁胺基)羧基]氧]丙烯酸乙酯、丙烯酸2-溴叔丁基酯、丙烯酸4-叔丁基环己基酯、丙烯酸2-羟乙基酯、丙烯酸2-氯乙酯、丙烯酸二(乙二醇)乙醚酯、二(乙二醇)丙烯酸2-乙基己基醚酯、丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯、丙烯酸3-(二甲氨基)丙酯、二季戊四醇丙烯酸戊/己酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙酯、2-乙基丙烯酰氯、丙烯酸2-(溴甲基)乙酯、丙烯酸顺式(β-氰)乙基酯、乙二醇丙烯酸二

环戊基醚酯、乙二醇丙烯酸苄基醚酯、丙烯酸2-乙基乙酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸2-乙基丙酯、丙烯酸2-(三甲基甲硅烷甲基)乙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧丙基酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异丁基酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸2-乙酰胺基甲酯、丙烯酸四氢呋喃甲酯、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、丙烯酸3,5,5-三甲基己基酯、丙烯酸10-十一碳烯酯、甲基丙烯酸甲酯、马来酸、马来酸酐、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丙酯、马来酸二丁酯、马来酸二2-乙基己酯(和对应的马来酸半酯),富马酸、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯、富马酸二丁酯、富马酸二2-乙基己酯(和对应的富马酸半酯),丙烯酸a-溴甲酯、丙烯酸2-(溴乙基)甲酯、丙烯酸五溴苄基酯、丙烯酸五溴苯基酯、丙烯酸五氯苯酚酯、丙烯酸聚(乙二醇)酯、(甲基)丙烯酸2-(氯甲基)甲酯、3-羟基-2-亚甲基丁酸甲酯、丙烯酸2-(三氟甲基)甲酯、丙烯酸十八烷酯、和聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸甲醚酯。

[0025] 为避免疑义,特别指出,术语“单体”适用于包含可聚合碳-碳双键的低聚物和聚合物。所述低聚物包含小于五个重复单元、而聚合物包含五个或者更多单元。

[0026] 如上所述,聚合物可选地包含来自多于一种单体的残基,所述单体包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基。

[0027] 下文关于包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的单体的描述可适用于一种或多种用于制备聚合物的所述单体。

[0028] 包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的单体通常包含连接到磺酸(SO_3^-)基(可选地以盐,如钠盐的方式提供)、磺酸盐(- SO_3H)基、磺酸酯基(- SO_3R ,其中R为任何合适的基团,例如,可以是可选地取代的烷基、芳基或烯基)、磺酰胺(伯、仲、或叔)或磺酰卤(- SO_3X ,其中X为卤素)的可聚合C=C双键,可选地经过连接基。通常,优选有连接基,如烯烃基连接基(可选地被取代和可选地分支),烯烃基连接基可选地包含C₁-C₆亚烃基,如可聚合C=C双键和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基之间的亚甲基连接基。

[0029] 连接基可以包含长至10个原子的链,可选地长至8个原子、和可选地长至5个原子。连接基可选地包含一种或多种酯和/或仲或叔胺基。连接基可选地被取代,可选地用一个或多个烷基、卤或羟基。

[0030] 包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的单体的实施例包含乙烯基磺酸钠、(甲基)烯丙基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠盐、3-丙烯酸磺丙基(甲基)酯、a-甲基苯乙烯磺酸钠、乙基苯乙烯磺酸钠、1-烯丙氧基-2-羟丙基磺酸钠。同样地,直链或支链C₁-C₁₀丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基磺胺是合适的。具有2至10个原子的ω-烯烃-1-磺酸也是合适的。其他的实施例包含,乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺乙磺酸、2-丙烯酰氧基乙磺酸、2-甲基丙烯酰氧基乙磺酸、3-丙烯酰氧基丙磺酸、2,2-乙基己氨基乙磺酸、和2-甲基丙烯酰氧基丙磺酸、4-苯乙烯磺酸钠及其盐和酯。

[0031] C=C基团可以可选地在一个、两个或三个位置被取代。例如,每个存在的取代基可以可选地选自卤、羟基或可选地被取代的C₁-C₆烷基中的一个或多个。

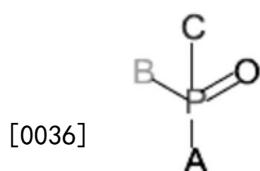
[0032] 共聚物可包含达10mol%、可选地达7mol%、可选地达5mol%、可选地达3mol%、可选地达2mol%、可选地达1mol%,可选地至少0.1mol%、可选地至少1mol%、可选地至少1.5mol%,可选地从1mol%至10mol%、可选地从1mol%至7mol%、可选地从2mol%至

7mol%、可选地从2mol%至5mol%、可选地从0.1mol%至2mol%、可选地从0.1mol%至1.5mol%的包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的一种或多种单体的残基，所述量基于一种或多种含酯单体残基含量。

[0033] 共聚物可选地包含单体残基，所述单体残基不是至少一种含酯单体的残基和包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的残基。例如，共聚物可选地包含乙烯基或芳香族乙烯基单体的残基，如乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯或乙烯基甲苯。共聚物也可包含溶剂、链转移剂和引发剂中的一种或多种残基。

[0034] 共聚物可选地包含至少一种含酯单体残基和包含含有磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体残基重量的至少90%（可选地至少95%和可选地至少98%），可选地，一些酯残基被水解以提供60mol%的水解度，聚合物的剩余物由不是至少一种含酯单体的残基和不是包含含有磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的残基的其他残基提供，如溶剂、链转移剂和引发剂残基。

[0035] 聚合物可包含一种或多种下式1所示单体的一种或多种残基，除此之外或可替代的，包含所述包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的残基。



式 (1)

[0037] 其中，A、B和C中的至少一个包含至少一个（可选地仅有一个）可聚合碳-碳双键，且

[0038] 其中，A、B和C中的至少一个包含-OH或其盐或酯。

[0039] 为避免疑义，式(1)中P为磷，O为氧。

[0040] 可选地，A、B和C中的两个包含-OH或其盐或酯，这种情况下，所述A、B和C中的两个可以相同或不同。

[0041] 可选地，A、B和C中的两个包含至少一个（可选地仅有一个）可聚合碳-碳双键，这种情况下，A、B和C中的所述两个可以相同或不同。

[0042] 所述-OH基的酯可，包含比如烷基酯。

[0043] 所述包含至少一个（且可选地仅有一个）可聚合碳-碳双键的基团可包含丙烯酸基（或其盐或酯）、丙烯酰胺基团（或其衍生物）或可包含比如乙烯基或烯丙基。

[0044] 所述包含至少一个膦酸基团（或其盐或酯）的单体可以可选地选自包含乙烯基膦酸（和甲基酯）、2-丙烯基膦酸（和二乙酯）、（甲基）丙烯酸磷酸2-羟乙基酯、2-（甲基丙烯酰氧基）磷酸乙酯、丙烯酸 α -二烷基磷酸酯、丙烯酸 β -（二烷基磷酸）酯、（甲基）丙烯酸（二烷基磷酸）酯、N-（二烷基磷酸酯）（甲基）丙烯酰胺、二甲基（甲基丙烯酰氧基）磷酸甲酯、二烷基磷酸乙基酯（如二甲基磷酸乙基酯、二乙基磷酸乙基酯、二异丙基磷酸乙基酯），烯丙基膦酸和烯丙基膦酸单胺盐，二甲基-1-烯丙基磷酸甲酯、二烷基膦酸乙基醚酯（如磷酸2-乙氧基乙基酯）、磷酸二乙基-2-丁烯酯、磷酸双（2-甲基丙烯酰氧基乙基）酯、单甲基丙烯酸聚

乙二醇酯的磷酸酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯的磷酸酯、膦酸对乙烯基苄基酯、膦酸二乙基苄基酯、及其盐和酯的组。

[0045] 例如，聚合物可包含式(1)所示的一种或多种单体的残基，几乎不包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的所述至少一种单体的残基。

[0046] 在一个实施方案中，共聚物没有水解至任何明显程度。这种情况下，水解度可选地不大于10mol%，可选地不大于5mol%和可选地几乎为零。本申请人已经惊奇地发现，未水解的共聚物可以在乙烯基化合物的悬浮聚合中很好地作为二级稳定剂发挥作用。当聚合物以乳液提供时，情况尤其如此。

[0047] 如果共聚物水解，水解度可以可选地低于60mol%，可选地从10至50mol%，可选地10-50mol%、可选地10-45mol%、和可选地10-40mol%。水解度可以可选地从10-30mol%。因此，聚合物的水解度可因此从0至30mol%。

[0048] 聚合物可选地为直链聚合物。

[0049] 作为选择的，聚合物可为支链聚合物。因此，共聚物可包含一种或多种多元未饱和单体的残基，每个包含大量可聚合不饱和基团，如C=C基。所述单体可导致支化掺入聚合物中。

[0050] 至少一个(可选地每个)多元不饱和单体可包含任何可通过自由基机制聚合的单体。术语“单体”也适当包含反应性低聚物(通常包含少于5个重复单元)或聚合物(通常包含5个或更多重复单元)。

[0051] 至少一种(且可选地每种)多元不饱和单体的碳-碳双键中的一个或多个(可选地每个)(如果存在的话)可以是烯基碳-碳双键。

[0052] 至少一种多元不饱和单体可选地包含至少两个(且可选地至少3个)可聚合(可选地碳-碳)双键每单体。

[0053] 至少一种多元不饱和单体可包含二元不饱和单体，即包含两个且不大于两个可聚合(可选地C-C)双键。合适的二元不饱和单体的实施例包含二(甲基)丙烯酸酯或双烯丙基化合物，如二丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯，如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙烯乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯和丙烯酸乙烯酯，如(甲基)丙烯酸烯丙基酯、丁二烯、琥珀酸己二烯酯、碳酸己二烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、和其被取代的类似物。

[0054] 例如，至少一种多元不饱和单体可以为三-不饱和单体，即包含三个且不大于三个可聚合(可选地C-C)双键。

[0055] 三-不饱和单体包含：三(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、1,3,5-三烯丙基-1,3,5三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(“TTT”)，或马来酸己二烯酯。

[0056] 至少一种不饱和单体可包含四-不饱和单体，所述四-不饱和单体包含四个(且仅有四个)可聚合(可选地C-C)双键。四-不饱和单体的实施例为四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯。

[0057] 至少一种不饱和单体可包含五-不饱和单体，所述五-不饱和单体包含五个(且仅有五个)可聚合(可选地C-C)双键。五-不饱和单体的实施例包含：五(甲基)丙烯酸葡萄糖酯。

[0058] 聚合物可以可选地包含一种或多种链转移剂的残基。所述链转移剂可用来控制聚

合物重量。所述一种或多种链转移剂可包含硫醇、醇或含羰基部分。所述硫醇可包括,比如,N-十二烷硫醇、叔-十二烷硫醇、叔-壬基硫醇、季戊四醇四(2-巯基乙酸盐)或季戊四醇四(2-巯基乙酸盐)。所述链转移剂可包括一种醇,如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或所述链转移剂可包括含羰基化合物,如乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、苯甲醛、丙酮、甲乙酮。其他合适的链转移剂可在例如聚合动力学和机制(Kinetics and Mechanisms of Polymerization),第1卷,第1部分,第1-12章及第4-2章C部分,1967年,Marcel Dekker Inc.中找到。

[0059] 所述制备聚合物的方法中使用的链转移剂的量将非常依赖于链转移剂的效能。高效的链转移剂(如硫醇)通常以比效能较低的链转移剂(如异丙醇)少很多的量提供。

[0060] 聚合物可以可选地包含一种或多种聚合引发剂的残基。所述引发剂能产生自由基。引发剂可以,例如,包含偶氮引发剂,如偶氮二(异丁腈)(AIBN)、偶氮二(2-甲基丁腈)、偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二(4-氰基戊酸)或氧化剂,如过硫酸盐(如过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵)、过氧化氢、叔丁基过氧化氢、或油溶过氧酯如过氧化二月桂酰、或过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化二苯酰、过氧化二异丙苯、过氧化叔丁基2-己酸乙酯、过氧化叔丁基二乙酸乙酯和过氧化苯甲酸叔丁基酯,过氧二碳酸酯,如过氧二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯或过二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯,或氧化还原对如过氧化物和还原剂,如过氧化氢和甲醛次硫酸氢钠或亚硫酸氢钠或偏亚硫酸钠或抗坏血酸,氧化还原引发剂或引发剂的组合的其他的实施例可在US2007/0184732找到,具体在[0043]段中。光引发剂体系的实施例可在US8603730中找到,具体在文本衔接的6和7列。可选地,引发剂可包含一个能产生受控制的自由基聚合的体系,如RAFT、ATRP或NMP。

[0061] 数量平均分子量, M_n ,可选地不大于300,000、可选地不大于150,000、可选地不大于50,000、可选地不大于10,000、可选地不大于5,000。数量平均分子量可以为至少1,000、可选地至少2,000。数量平均分子量可选地从1,200至200,000、可选地从1,400至150,000、可选地从1,500至120,000g/mol。

[0062] 重量平均分子量, M_w ,可选地不大于2,000,000、可选地不大于500,000、可选地不大于100,000、可选地不大于50,000、可选地不大于25,000。重量平均分子量可以为至少5,000、可选地至少10,000、可选地至少15,000。重量平均分子量可选地从5,000至50,000、可选地从5,000至40,000、可选地从8,000至40,000、可选地从10,000至30,000g/mol。

[0063] 上述提及的分子量, M_w 和 M_n ,通过尺寸排阻色谱法(SEC)(也称为凝胶渗透离子色谱法(GPC))在THF溶液中进行测量。样品通过自动进样器注入至PL-GPC-50系统中,使用稳定的THF作为流动相和三个串联的PL凝胶柱,每个凝胶柱具有300mm×7.5mm×10μm的尺寸。系统用在6,035,000–580g·mol⁻¹的Mp分子量范围内的PS High Easivials聚苯乙烯标准(由安捷伦科技提供)校正。用于GPC分析的样品通过在20℃的干燥剂盒中干燥溶液或乳液、然后将0.1g的干燥聚合物溶解于20M1四氢呋喃(THF)中制备。

[0064] 对通过溶液或乳液聚合获得的干燥聚合物样品的溶液进行黏度测量以确定K值。这种情况下,K值测量使用在水浴中于20±0.2℃平衡的“C”U型管黏度计中的合适溶剂(通常为甲醇或乙酸乙酯)中的2% (W/V)聚合物溶液进行。平衡溶液在毛细管的两个标记之间流动的时间被用于计算相对溶液黏度 η_r 。

[0065] $\eta_r = (\text{记录的2\% (w/v)溶液流动时间}) / (\text{记录的溶剂流动时间})$ 。

[0066] 然后K值从下式得到:

$$[0067] \log \eta_r = [k + \frac{75 \times k^2}{1 + 1.5 \times k \times c}] \times c$$

[0068] 其中c=g/100mL溶液中聚合物的浓度。聚合物的干燥样品通过在20°C空气中干燥溶液或乳液(可选地用甲醇溶解的)制备。

[0069] 聚合物的K值(K-v)可选地从20至90、可选地从25至85、可选地从30至80、及可选地从30至40,和可选地从70至80。

[0070] 聚合物可包含一种或多种凝聚抑制剂。所述一种或多种凝聚抑制剂可包含一种或多种表面活性剂和一种或多种水溶聚合物中的一种或多种,它们以“胶体”为本领域技术人员所熟知。凝聚抑制剂抑制聚合物离子的聚集、稳定乳液。

[0071] 可选地,表面活性剂可以为阴离子的、非离子的或阳离子的。

[0072] 表面活性剂可以可选地按重量份数计以从0至20wt%、优选地从0至10wt%、更优选地从0至5wt%的量使用,所述量基于单体的总量(即含酯单体(多种)和包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的单体)。基于单体的总量,表面活性剂的量可选地包含高达2wt%、可选地高达3wt%、可选地高达5wt%、可选地高达10wt%。聚合物可在没有表面活性剂下合成。

[0073] 也可使用一种或多种胶体来取代或额外添加至一种或多种表面活性剂。合适的胶体包含多羟基化合物,如部分乙酰化的聚乙烯醇、酪蛋白、羟乙基淀粉、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙二醇和阿拉伯树胶。所述一种或多种胶体可包含聚乙烯醇。通常,这些保护性胶体以0至10wt%的量使用,可选地从0至5wt%,所述量基于前述定义的单体的总量。胶体的量可选地包含从0.1wt%,可选地从0.5wt%、可选地从1wt%,所述量基于前述定义的单体的总量。表面活性剂的量可选地包含高达2wt%、可选地高达3wt%、可选地高达5wt%、可选地高达10wt%和可选地高达20wt%,所述量基于单体的总量。聚合物可在没有胶体情况下合成。

[0074] 已经发现,上述提及的聚合物可成功地用作悬浮聚合反应中的二级悬浮剂,甚至没有水解。通过省略水解阶段,制备每吨最终产品需要更少的乙酸乙烯酯。即,相比于传统的通过水解过程制备部分水解的聚乙酸乙烯酯二级悬浮剂方法,该方法是一个更多原子生效的方法。

[0075] 聚合物可以乳液形式存在。聚合物粒子尺寸可选地在40nm至1000nm、可选地在100nm至800nm、可选地在200nm至600nm。

[0076] 粒子尺寸利用合适的技术测量,但是通常利用乳液粒子的强度-平均直径进行测量,它在25°C下利用来自马尔文仪器股份有限公司的Zetasizer Nano-S®使用Zetasizer 6.2®软件通过动态光散射(DLS)进行测量。仪器用水中的标准聚苯乙烯胶乳进行校准,它显示粒子尺寸为220±6nm,由马尔文仪器股份有限公司提供。测量前,样品用去离子水稀释。

[0077] 当开始制备时,乳液可选地具有至少5%的总固体含量,可选地至少15%、可选地至少35%,可选地不大于70%、可选地不大于65%、可选地不大于60%。乳液在添加到悬浮聚合反应剂之前可选地被稀释。

[0078] 可选地,制备时乳液可通过移除挥发性组分浓缩。可选地,乳液可通过本领域现有已知技术的已知方法制备成无水的,如用盐喷雾干燥或凝聚以及随后的过滤。可选地,干燥的聚合物可以自由流动剂方式提供,如碳酸钙或二氧化硅以预防干粉的“阻塞”。

[0079] 可选地,乳液可以直接添加至聚合反应器中的方式添加,这种方式中,乳液首先被制备或它在添加之前用工艺用水稀释或它可通过至反应器的任何水试剂流稀释,例如,通过初级悬浮剂溶液。可选地,干燥的乳液可以固体材料形式直接添加至反应器,可选地,干燥的乳液粉末可添加至工艺水流中的一个,例如初级悬浮剂溶液,或它可以可选地通过并入初级悬浮剂溶液中以乳液被再构成且添加至反应器。

[0080] 当开始制备时,乳液的PH可以可选地不大于9、可选地不大于7.5、可选地不大于6.5、可选地4至6和可选地从1至2。稀释乳液的PH(因为添加至悬浮聚合反应剂)将相应地取决于乳液的稀释度。乳液可选地包含一种或多种缓冲液。缓冲液保持PH在理想的范围内(例如,4至6),这可以抑制pH降低至不希望的聚合物水解发生的水平。

[0081] 乳液的黏度低于50Ps、可选地不大于30Ps、通常低于5Ps、通常低于1Ps。黏度使用Brookfield DV-ITM黏度计测量,转轴1在20°C为20rpm。

[0082] 悬浮聚合反应是本领域技术人员所熟知的,和IUPAC的定义相同。悬浮聚合是一种聚合物在连续相的单体中或单体溶剂液滴中形成的聚合,该连续相不对单体和生成的聚合物而言是非溶剂。另外,液滴具有大于1微米的平均直径,通常大于5微米,可选地大于10微米。该定义可在纯应用化学(Pure Appl Chem),第83卷,第12号,第2229-2259页,2011年9月,“分散相中的聚合物及聚合反应术语(2011年IUPAC建议)”(“Terminology of polymers and polymerisation in dispersed phases (IUPAC Recommendations 2011)”)中找到。同样,本领域技术人员将理解术语“二级悬浮剂”。为避免疑义,二级悬浮剂描述于乌尔曼工业化学大全(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry),第5版,第A21卷,第717-742页,1992年,VCH出版公司,特别是第721-723页。为避免疑义,上述提及的引用指“二级保护性胶体”而不是“二级悬浮剂”。上述提及的关于“二级保护性胶体”的引用的启示以参考形式并入本文。二级悬浮剂也称为二级稳定剂。

[0083] 根据本发明第二方面,提供了用于乙烯基化合物的悬浮聚合的二级悬浮剂组合物,所述组合物包含共聚物的溶液或乳液,所述共聚物包含:(i)至少一种含酯单体的残基,所述含酯单体包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基;(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的一种或多种残基,包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的所述单体(多种)包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基,聚合物可选地被部分水解以致所述酯部分形成醇基,聚合物的水解度从0至60mol%。

[0084] 本发明第二方面中用于二级悬浮聚合剂组合物中的聚合物可包含上文描述的有关本发明第一发明方面中聚合物使用的那些特征。同样,使用的乳液可包含上文本发明第一方面中有关的那些特征。例如,聚合物可通过乳液聚合制备。如果聚合物通过乳液聚合制备,则聚合物可包含晶种。

[0085] 根据本发明第三方面,提供了一种悬浮聚合反应组合物,所述悬浮聚合反应组合物包含:

[0086] 连续相,其中一种或多种待聚合单体的液滴分散其中;

[0087] 一种或多种初级悬浮剂;和

[0088] 至少一种包含共聚物(可选地共聚物的乳液)的二级悬浮剂,所述共聚物为(i)至少一种含酯单体的残基,所述含酯单体(多种)包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基;及

(ii) 包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基中的至少一种的单体的一种或多种残基,包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的所述单体(多种)包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基,聚合物可选地被部分水解以致所述酯部分形成醇基,聚合物的水解度从0至60mol%。

[0089] 共聚物可包含前文本发明第一方面聚合物使用中有关的那些特征。例如,聚合物可通过乳液聚合制备。

[0090] 待聚合的一种或多种单体可包含含有可聚合乙烯基($C=C$)的单体和可选地一个或多个共聚单体。例如,单体可包含一个或多个乙烯基卤(如乙烯基氯或偏二氯乙烯)、烯基链烷酸酯(如乙酸乙烯酯)、丙烯酸烷基酯(如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯)、甲基丙烯酸烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯)或丙烯腈。如果存在,共聚单体通常以比“主要”单体少的量提供。共聚单体可沿聚合物链具有单体单元的统计学或块状分布。优选地,聚(氯乙烯)选自聚(氯乙烯)均聚物和与乙酸乙烯酯、丙烯腈和/或丙烯酸烷基(甲基)酯的共聚物,如氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。例如,在PVC制备中,聚氯乙烯以比可包含如乙酸乙烯酯和乙烯醇的共聚物多的量提供。

[0091] 初级悬浮剂可以可选地包含一种或多种通常具有约70-90mol%水解度的聚乙酸乙烯酯(因此,悬浮剂为聚(乙酸乙烯酯)-共聚-聚(乙烯醇)),也以部分水解的聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇被熟知。初级悬浮剂可包含多于一种组分。可选地,初级悬浮剂可包含纤维质聚合物,如,例如羟丙基甲基纤维素或羟乙基纤维素。初级悬浮剂的具体实施例列于乌尔曼工业化学大全,第5版,1992年,第722页,表3中,其启示以参考方式并入本文。初级悬浮剂可包含一种或多种纤维素基聚合物。初级悬浮剂可包含一种或多种聚乙烯醇和一种或多种纤维素基聚合物。一种或多种聚乙烯醇的量通常多于一种或多种纤维素基聚合物的量。

[0092] 待聚合的单体可使用自由基聚合进行聚合,因此,反应组合物可以适合自由基聚合。聚合过程可以是加成聚合过程。聚合过程可以是受控制的活性自由基过程。

[0093] 组合物可选地包含一种或多种引发剂和一种或多种更多的二级悬浮剂。连续相通常是含水的。

[0094] 组合物可选地包含按重量计100份的一种或多种待聚合单体、按重量计85至130份(比如按重量计90至130份)的连续相(例如,水)、按重量计0.04至0.22份(例如按重量计0.05至0.15份)的初级悬浮剂、按重量计0.001至0.20份的所述包含所述聚合物的二级悬浮剂、及按重量计0.03至0.15份(例如按重量计0.03至0.12份,或按重量计0.03至0.10份)的引发剂。

[0095] 为了提高获得的聚(氯乙烯)粒子的形态,可以添加更多的添加剂,如一种或多种:

[0096] 一种或多种另外的二级悬浮剂,一种或多种三级悬浮剂、一种或多种缓冲液、氧、一种或多种链转移或链延伸剂、及一种或多种链终止剂、一种或多种抗氧化剂、及一种或多种增强抑制剂。初级保护性胶体的主要功能是控制颗粒尺寸但它们也影响孔隙和其他形态学性质。初级悬浮剂或其他聚乙烯醇的更多追加量可在聚合过程中添加以增强体密度,可选地以控制起泡和预防树脂中较弱的热历程。

[0097] 一系列可溶于单体(多种)中的自由基引发剂可以使用,包含二乙酰过氧化物、过氧二碳酸盐、和烷基过酸酯以及偶氮引发剂和过氧化苯甲酰。也可以使用不同引发剂的混合物。引发剂的具体实施例列于乌尔曼工业化学大全,第5版,1992年,第723页,表4中,其启

示以参考形式引入本文。

[0098] 组合物可选地包含比二级悬浮剂重量大的初级悬浮剂。组合物可选地包含比初级悬浮剂重量大的二级悬浮剂。

[0099] 组合物中使用的初级悬浮剂的重量是使用的二级悬浮剂重量的可选地至少0.5倍、可选地至少1.0倍、可选地至少1.2倍、可选地至少1.5倍、可选地至少1.8倍、可选地至少2.0倍、可选地至少5.0倍、可选地至少10倍、可选地至少20倍、可选地至少30倍、可选地至少50倍、可选地至少90倍。

[0100] 相比于待聚合的一种或多种单体的重量,组合物可选地包含从20至2000ppm的所述二级悬浮剂,可选地从50至1000ppm、可选地从100至800ppm、可选地从100至600ppm及可选地从200至500ppm。ppm计算量基于聚合物的固体含量。

[0101] 组合物可选地包含一种或多种引发剂。一系列溶于单体(多种)中的自由基引发剂可以用于悬浮和本体聚合中,包含二乙酰过氧化物、过氧二碳酸盐和烷基过酸酯以及偶氮引发剂和过氧化苯甲酰。也可以使用不同引发剂的混合物。引发剂的具体实施例列于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 1992, page 723, Table 4, 其启示以参考形式引入本文。

[0102] 如上所述,待聚合的一种或多种单体可选地包含氯乙烯和可选的共聚物。本申请中,术语“聚(氯乙烯)”包含氯乙烯的均聚物和氯乙烯的共聚物,其中一种或多种共聚单体达按重量计60%、通常达按重量计30%、优选地达重量计20%、更优选地达按重量计17% (基于单体总重量)。通常,共聚单体选自偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、2-(甲基)丙烯酸乙基己酯、丙烯酸羟烷酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、乙烯基异丁基醚、氟乙烯、偏二氟乙烯、马来酸酐及其酯,乙烯、丙烯、苯乙烯和丁二烯及其混合物。共聚物可沿聚合物链有单体单元的统计学或块状分布。优选的,聚(氯乙烯)选自聚(氯乙烯)均聚物和与乙酸乙烯酯、丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,如氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,通常包含按重量计83至93的聚合的氯乙烯单元和按重量计17至7%的聚合的乙酸乙烯酯单元;氯乙烯/丙烯腈共聚物,通常包含按重量计40至75%的聚合的氯乙烯单元和按重量计25至60%的聚合的丙烯腈单元;及氯乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物,通常包含按重量计98至75%的聚合的氯乙烯单元和按重量计2至25%的聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯单元。更优选地,聚(氯乙烯)为氯(氯乙烯)均聚物。

[0103] 根据本发明第四方面,提供了一种使用悬浮聚合制备聚合物的方法,所述方法包含:

[0104] 在包含共聚物(且可选地为共聚物乳液)的二级悬浮剂存在下聚合一种或多种单体,所述共聚物包含,(i)至少一种含酯单体的残基,所述含酯单体(多种)包含一个可聚合碳-碳双键每单体和酯基,和(ii)包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的至少一种单体的一种或多种残基,包含磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基的所述单体(多种)包含一个可聚合碳-碳双键每单体和磺酸盐基、磺酸基、磺酸酯基、磺酰胺基或磺酰卤基,聚合物可选地被部分水解以致所述酯部分形成醇基,聚合物的水解度从0至60mol%。

[0105] 本发明方法可包括在一种或多种初级悬浮剂存在下聚合一种或多种单体。

[0106] 本发明方法可包括在一种或多种引发剂存在下聚合一种或多种单体。

[0107] 本方法可包括在一种或多种以下物质存在下聚合一种或多种单体,所述物质包括:

[0108] 一种或多种更多的二级悬浮剂、一种或多种三级悬浮剂、一种或多种缓冲液、氧、一种或多种链转移或链延伸剂、及一种或多种链终止剂、一种或多种抗氧化剂、及一种或多种增强抑制剂。

[0109] 所述二级悬浮剂(多种)可具有前文本发明第一方面的使用中及本发明第二方面和第三方面的组合物中描述有关的性质和特征。

[0110] 本发明可以可选地包含提供初始进料至包含液体的反应器形成连续相(通常为水)、可选地所述二级悬浮剂和可选地一种或多种第一悬浮剂。然后将所述待聚合的一种或多种单体添加至初始进料。

[0111] 可选地,至少一些初级悬浮剂和可选地至少一些二级悬浮剂可同时与待聚合的一种或多种单体添加,可选地添加进预热的、包含形成连续相的一些或所有液体的反应器中。可选地,然后将一种或多种引发剂进料至反应器中。通常,反应器内壁可已经用增强抑制剂涂覆以预防聚(氯乙烯)粘结到壁、搅拌器、冷却架(如果存在的話)和转盘(如果存在的話)。可选地,至少一些引发剂可与水、一种或多种初级悬浮剂或随后引入的一种或多种待聚合单体一起添加。进料之后或进料过程中,反应器中的物质通常被加热至可引起一些引发剂分解的40至75°C的温度。

[0112] 在某些情况下,反应为强烈的放热反应,这种情况中,温度可通过添加更多的连续相液体(可选地含更多的初级和/或二级悬浮剂)、或通过例如使用夹层、内圈或冷凝器移除热来控制。搅拌通常连续贯穿反应。通常在预定的压力,经常通过添加链终止剂和/或排掉未反应的单体,在转化率通常为80至95%如80至90%时使反应终止。

[0113] 本发明第四方面的方法可包含形成与本发明第三方面一致的反应组合物。

[0114] 根据本发明第五方面,提供了一种与本发明第一方面中的用作二级悬浮剂相同的聚合物(可选地通过乳液聚合制备)。聚合物可具有前文本发明第一方面使用有关所述的那些特征。

[0115] 应理所当然地理解,本发明第一方面描述的有关特征可并入本发明的其他方面。例如,本发明第四方面的方法可包含本发明第一方面使用相关的任何特征,反之亦然。

[0116] 本发明现将仅以实施例方式描述,参见图1,首先(在第1部分中)涉及通过溶液聚合的聚合物,其次(在第2部分中)涉及通过乳液聚合的聚合物。

[0117] 图1示出了根据本发明实施方案利用聚乙酸乙烯酯/醇的实施例制备聚氯乙烯聚合物中氯乙烯单体(VCM)(%)如何根据时间变化。

具体实施方式

[0118] 第1部分-通过溶液聚合的聚合物

[0119] 1.A=乙酸乙烯酯和2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐的共聚物

产品	名称	M _w [g/mol]	纯度[%]	CAS n°
[0120]	IPA	60.10	≥99	67-63-0
	MeOH	32.10	≥99	67-56-1
	NaMPSA	2 甲基 2-丙烯基 1-磺酸钠盐	98%	1561-92-8
	TBPEH	216.30	≥99	3006-82-4
	VAc	86.10	≥99	108-05-4

[0121] 表1.A 材料

[0122] 乙酸乙烯酯 (“VAc”) 和磺酸盐单体, 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐 (“NaMPSA”) 的共聚物, 利用表1.1中所示的方法合成。MeOH为甲醇, IPA为异丙醇和TBPEH为有机过氧化物引发剂, 过氧化-2-乙基己酸叔丁酯。

[0123] 简言之, 在初始阶段, NaMPSA、甲醇、异丙醇和乙酸乙烯酯加载进反应器中 (1升体积的反应器), 通氮气流、搅拌上述物质。反应剂加热至回流 (85 °C)。30分钟后, 加入回流引发剂。再次回流30分钟后, 开始添加 (分开地) 标记“添加1”(包含乙酸乙烯酯、引发剂、甲醇和异丙醇) 的组合物和更多的NaMPSA。添加过程历时210分钟, 添加NaMPSA和标记“添加1”的组合物之后30分钟, 添加更多的引发剂, 且再持续回流120分钟, 如表1.1中所示。

初始阶段	质量	方法
NaMPSA(在水中 40%)	0.604g	称量至反应器中
[0124]	MeOH	设置反应器、设置搅拌至 95rpm 且设置氮气流
	IPA	加热至回流出现 (85 °C)
	VAc	
	引发剂	质量
	TBPEH	回流开始 30 分钟之后添加
	添加 1	质量
	VAc	引发剂投入之后 30 分钟开始添 加 1 和添加 2 的定量给料
	TBPEH	给料历时 210 分钟
	MeOH	

[0125]	IPA	36.34g	
	添加 2	质量	方法
	NaMPSA(在水中 40%)	1.396g	
	后添加	质量	方法
	TBPEH	0.048g	添加 1 和添加 2 添加完成之后 30 分钟开始添加
			在回流温度蒸煮 2 小时 馏掉甲醇

[0126] 表1.1用于制备用作二级悬浮剂的聚合物的一般方法

[0127] 上述方法以变化的NaMPSA量实施,调整异丙醇水平以维持分子量大致稳定,监测转化速率,结果示于表1.2中。

实施例编号	理论 NaMPSA:VAc [% (w/w)]	转化率 [%]	K-值
	1.1	0.2	100
1.2	0.5	100	22.0
1.3	1.0	99.8	22.2
1.4	2.0	97.5	24.8
1.5	4.1	86.2	21.0

[0129] 表1.2聚合物的性质与磺酸盐含量的关系

[0130] K-值通过单点黏度测量测定,使用校准的U型黏度计,通过前述方法但使用乙酸乙酯中2% (w/v) 的聚合物溶液。

[0131] 溶液黏度 = (记录的2% (w/v) 流动时间) / (记录的乙酸乙酯流动时间)

[0132] 观测了聚合物按比例放大的效果,结果示于表1.3中。表1.1中所示用于获得聚合物的方法本质上用一个4升反应器和使用反应剂的4倍量进行再制备。

实施例编 号	说明	理论 NaMPSA:VAc [% (w/w)]	转化率 [%]	K-值
1.6	实施例 1.1 的放大	0.2	100	18.5
1.7	实施例 1.2 的放大, 但使用 2.15 倍的 IPA	0.5	100	23.6
1.8	实施例 1.3 的放大	1.0	99.3	24.8
1.9	实施例 1.4 的放大	2.0	93.3	27.0
1.10	实施例 1.5 的放大	4.1	88.2	25.8

[0135] 表1.3 4升反应器中聚合物性质与磺酸盐含量的关系

[0136] 1升和4升规模上制备的聚合物的转化水平是可比较的,按比例放大似乎引起了增加的K值。

[0137] 掺入聚合物的NaMPSA的实际量使用下列方法通过高效液相色谱法测量残基NaMPSA量进行测定:

[0138] 柱:Ascentis Express[®]C8 15cm×4.6mm,2.7μm(由Sigma Supelco提供)

[0139] 移动相:丙烯腈:去离子水=50:50+1ml/1乙酸;

[0140] 波长:190nm;

[0141] 流动速度:0.8ml/分钟;

[0142] 柱温度:40°C;

[0143] 运行时间:10分钟

[0144] 1000ppm的标准NaMPSA制备:秤取0.1g NaMPSA至一个100ml容量瓶,用50:50的丙烯腈:去离子水溶液加至满刻度。从此100、50、10和5ppm的储备溶液标准中,NaMPSA通过合适的稀释制备。转移至高效液相色谱样品品瓶的该标准在上述条件下进行。

[0145] 样品制备:秤取0.1g NaMPSA至一个100ml容量瓶,用50:50的丙烯腈:去离子水溶液加至满刻度。一旦样品溶解,样品用Carrez[®]净化试剂盒(Carrez[®] Clarification Reagent Kit)(BioVision有限公司)处理,得到的沉淀物用离心机分离。上层清液轻轻倒入高效液相色谱样品瓶,在上述条件下运行。

[0146] 然后,NaMPSA掺入聚合物的百分比可以从NaMPSA的实际和理论值测得,如下表1.4中所示。下表1.4中,C.Ex.1是比较例1.

聚合物实施例 编号	理论的 NaMPSA 含量 [% (w/w _{VAc})]	残余的 NaMPSA [%]	实际的 NaMPSA 含量 [%(w/w _{VAc})]	掺入的 NaMPSA [%]
C. Ex. 1	0	0	0	100
1.1	0.2	0.002	0.198	99.0
1.7	0.5	低于测量下限	>0.498	>99.6
1.11	1.3	低于测量下限	>1.298	>99.8
1.12	1.6	0.01	1.59	99.4
1.4	2.0	0.43	1.57	78.5
1.13	3.0	0.03	2.97	99.0
[0148]	1.5	4.1	1.31	2.83
				68.4

[0149] 表1.4测定的聚合物的NaMPSA含量与理论NaMPSA含量的对比GPC用来测定上文提到的聚合物的分子量(数量平均分子粒量,M_n;重量平均分子量,M_w),如表1.5中所示。

实施例编 号	NaMPSA:VAc [% w/w]	反应器尺 寸 [升]	GPC 结果		
			M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
[0150]	C. Ex. 1	0	11,400	35,600	3.12
	Ex. 1.1	0.2	6,500	21,700	3.34
	Ex. 1.7	0.5	8,200	27,700	3.39
	Ex. 1.3	1.0	2,500	21,200	8.57
	Ex. 1.11	1.3	6,400	21,900	3.41
	Ex. 1.12	1.6	5,500	19,200	3.47
	Ex. 1.4	2.0	1,400	15,300	10.92
	Ex. 1.13	3.0	4,900	17,000	3.47
	Ex. 1.5	4.1	1,100	10,400	9.55
	Ex. 1.8	1.0	3,800	22,000	5.78
	Ex. 1.9	2.0	2,900	16,000	5.55
	Ex. 1.10	4.1	2,100	11,700	5.56
	C. Ex. 2	n/a	-	5,700	15,100

[0151] 表1.5用作二级悬浮剂的共聚物的分子量

[0152] 其中C.Ex.2为Alcotex® A522P,一个标准低水解的二级悬浮剂,由辛塞默(Synthomer)有限公司(英国)提供。

[0153] M_w和M_n通过尺寸排阻色谱法(SEC)(也称为凝胶渗透离子色谱法(GPC))在THF溶液中进行测量。样品通过自动进样器注入至PL-GPC-50®系统中,使用稳定的THF作为流动相和三个串联的PL凝胶柱®,每个凝胶柱具有300mm×7.5mm×10μm的尺寸。系统用在6035000–580g/mol的Mp分子量范围内的聚苯乙烯标准品(由安捷伦科技提供)校正。

[0154] 应注意,碘化水平越高,M_w和M_n越低。另外,聚合分散度指数(PDI)(M_w/M_n)相对高。聚合物的测试显示:寡聚物水平具有对于被称为聚合物的产物的指定限制。

[0155] 产生了实施例1.8的聚合物的二级乳液。使用Dispermill Yellow-Line 2075®高剪切分散器(high shear disperser)(Atpen Engineering NL.),在6500和7500rpm之间搅拌下,Alcotex® 88-47的2% (w/w)水溶液(来自辛塞默有限公司(英国)的88mol%水解度的聚氯乙烯)逐滴添加至溶于乙酸乙酯的实施例1.8的聚合物溶液(乙酸乙酯中50% (w/w))中,直至观察到相转化。然后将这样获得的样品在真空下层析以移除剩余的乙酸乙酯。

[0156] 1.B利用通过溶液聚合的未水解共聚物制备PVC

[0157] 根据上文描述的方法制备的聚合物,作为二级悬浮剂用于PVC制备中。

[0158] 聚合在1升不锈钢反应器中以下条件下进行:

	去离子水	350g
	氯乙烯单体	189g
	过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯	1000ppm(w/w)的氯乙烯固体
[0159]	初级悬浮剂 Alcotex®B72 (由 Synthomer(英国)有限公司提供, 聚(乙酸乙醇)具有 72.0 -74.0 mole % 的水解度及乙酸酯基的块状分布, 4% (w/w)水溶液)	950 ppm (w/w) 的氯乙烯固体
	二级悬浮剂 Alcotex®552P(由 Synthomer(英国)有限公司提供), 部分水解的聚(乙酸乙烯酯)具有约 55 mole % 的水解度及乙酸酯基的随机分布, 40% (w/w)水溶液, 或者 本发明的具体实施例, 50 至 80% (w/w)的甲醇溶液	450 ppm (w/w)的氯乙烯固体
	碳酸氢钠(去矿物质水中的 1% (w/w)溶液)	500 ppm 至 700 ppm (w/w) 的氯乙烯固体

[0160] 表1.6 1升规模上制备PVC的一般条件

[0161] 去离子水、悬浮剂、缓冲液及引发剂全部进料至1升Büchi 不锈钢反应器(其中已预先涂有由Synthomer (英国) 有限公司提供的Alcotex®225聚集抑制剂), 并组装在设备上。进行配方设计以提供与一般商业产品一致的最终颗粒尺寸。然后测试反应器压力, 脱气至大气压力, 然后将氯乙烯单体在氮气压力下经由容量钢瓶进料。氯乙烯的悬浮液在约750rpm 搅拌下制备。然后将反应器在以750rpm搅拌下在6分钟内加热至57°C的期望聚合温度, 持续以约750rpm搅拌, 记录最大压力, 且反应在0.2MPa的压降之后终止(通过冷却和脱气至大气压力)。然后将反应器进行大约50kPa的抽真空45分钟。然后将反应器内容物倾析至过滤漏斗, 并且用1% (w/w) 月桂硫酸钠溶液(作为抗静电处理)洗涤两次。然后将样品放置在50°C的循环风扇烘箱12小时进行干燥。

[0162] 分析所得PVC样品的颗粒大小(D_{50})、颗粒大小分布(GSD)、冷增塑剂吸收(CPA)、密度(BD) 及填充因子(PF)。这些参数的测量讨论如下:

[0163] D_{50} -这是颗粒尺寸(一般以微米呈现)的度量, 且由此测定。按如下测定。称重12.5g的树脂, 并放置在一叠分别具有315、250、200、160、100及75微米开孔的六筛网上和用于收集任何通过75微米筛网的收集盘上。堆叠被固定至振动器, 并摇动15分钟。记录各个筛网中树脂的重量, 且各个值除以12.5, 以测量被筛网捕获的部分占总质量的分数。数值被绘制在对数图上, 在达到质量的50%时, 测定数值。

[0164] GSD-颗粒大小分布。GSD使用 D_{50} 颗粒尺寸测量所得到的曲线图测定, 测定树脂质量达到16%时的颗粒尺寸, 和树脂质量达到84%时的颗粒尺寸。然后GSD通过将质量达到84%时的颗粒尺寸和质量达到16%时的颗粒尺寸之间的差值平分, 并将平分结果除以 D_{50} 来计算。

[0165] BD-体积密度-定量树脂放置在流化床干燥器中，并在50°C下干燥一小时。将树脂冷却一个小时。然后将树脂通过漏斗倒入精确的100cm³、符合ASTM 1895B的不锈钢容器中。锋利刀片用来将树脂堆弄平，称重容器。体积密度由容器中的树脂的质量及体积来计算。

[0166] CPA-CPA(冷塑化剂吸收)可由仔细称重2.5g的树脂和4g的邻苯二甲酸二辛酯(塑化剂)到含膜的容器中进行测定。将容器封套，并在3000rpm离心1小时(以得到与ASTM标准相同的值)。将容器再称重，以测定已被树脂吸收的塑化剂的质量。相对于树脂的质量的百分比值可被计算出来。

[0167] PF-填充率是树脂的颗粒如何打包在一起的测量。它按如下计算：

$$[0168] PF = \frac{(1 + 0.014CPA)(0.1BD)}{1.4}$$

[0169] 使用未水解的聚乙酸乙烯酯制备的PVC聚合物的性质示于表1.7中，与基于也称为C.Ex.2的Alcotex®552P的一些试验一起，常规市售的部分水解的聚乙酸乙烯酯二级悬浮剂从Synthomer(英国)有限公司可得到。未水解的产物以甲醇溶液的形式添加至PVC反应器中。表1.7中所示的聚合物用作PVC制备的二级悬浮剂。

[0170]

实施例编号	理论 NaMPSA 水平 [% w/w _{VAc}]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. Ex. 2	n/a	144	0.32	33.6	464	48.7
C. Ex. 2	n/a	129	0.30	30.4	485	49.5
C. Ex. 2	n/a	130	0.28	29.9	464	47.7
C. Ex. 1	0	168	0.33	27.1	493	48.6
1.1	0.2	134	0.24	34.3	469	49.6
1.7	0.5	126	0.25	28.7	473	47.4
1.3	1.0	167	0.31	34.1	448	47.3

[0171]

1.3	1.0	164	0.28	33.1	477	49.9
1.11	1.3	>500	N/D	N/D	N/ D	N/D
1.12	1.6	>500	N/D	N/D	N/ D	N/D
1.4	2.0	156	0.30	33.7	460	48.4
1.4	2.0	>300	N/D	N/D	N/ D	N/D
1.13	3.0	>300	N/D	N/D	N/ D	N/D
1.5	4.1	291	N/D	N/D	N/ D	N/D
1.5	4.1	>300	N/D	N/D	N/ D	N/D

[0172] 表1.7在1升反应器中制备的PVC作为二级悬浮剂的特性

[0173] N/D-表示如果颗粒尺寸D₅₀大于250微米,性质并未被测量出。

[0174] 未改性的聚乙酸乙烯酯,(C.Ex.1)被用来控制这组实验;磺酸型共聚单体的添加增加了孔隙度,并降低了PVC树脂的颗粒尺寸。然而,颗粒尺寸随着磺酸型共聚单体量的增加而增大的趋势是明显的。

[0175] 得到了满意的颗粒尺寸值时,观察到未水解的磺酸型实施例与显示可比较的CPA值的C.Ex.2结果的对比,这是出乎意料的。CPA值反映出PVC颗粒内可获得的孔隙度,因此在使用中树脂易于与其塑化,或VCM在聚合结束时从树脂中析出。10升反应器中的按比例放大实验使用一些聚合物进行,所述聚合物在潜在用作二级悬浮剂的1升实验中被描述。下列条件以此规模使用。

[0176]

去离子水	3,800 g
氯乙烯单体	2,500g
过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基) 酯	1000ppm(w/w)的氯乙烯固体
初 级 悬 浮 剂 Alcotex [®] B72 (由 Synthomer(英国)有限公司提供, 聚(乙烯醇)具有 72.0 -74.0 mole %的水解度及乙酸酯基的块状分布, 4% (w/w)水溶液)	1000 ppm (w/w)的氯乙烯固体
二 级 悬 浮 剂 Alcotex [®] 552P(由 Synthomer(英国)有限公司提供), 部分水解的聚(乙酸乙烯酯)具有约 55 mole %的水解度及乙酸酯基的随机分布, 40% (w/w)水溶液, 或者 本发明的具体实施例, 4% (w/w)甲醇溶液。	500 ppm (w/w)的氯乙烯固体
碳酸氢钠(去离子水中的 1% (w/w)溶液)	200 ppm (w/w) 的氯乙烯固体
2+3-叔丁基-4-羟基甲氧苯(甲醇中 0.2%	20 ppm (w/w) 的氯乙烯固体

[0177]

(w/w))	
--------	--

[0178] 表1.8-在10升规模上制备PVC的一般方法

[0179] 然后压力测试,去离子水、悬浮剂及缓冲液全部进料至10升不锈钢反应器(其中已预先涂有由Synthomer(英国)有限公司提供的Alcotex[®]225聚集抑制剂)。进行配方设计以给予与一般商业产品一致的最终颗粒尺寸。然后将氯乙烯单体在氮气压力下经质量流量计进料。氯乙烯的悬浮液在600rpm搅拌下制备。然后将反应器在600rpm持续搅拌下加热至57°C。一旦配料内容物达到57°C,引发剂在氮气压力下进料至容器中。记录添加引发剂时反应器压力,并且反应在0.2MPa的压力降后终止(通过短暂中止的添加、冷却并脱气至大气压力)。然后将反应器经受大约80kPa的真空45分钟。然后将反应器内容物倾析至过滤漏斗,并

以1% (w/w) 月桂硫酸钠溶液(作为抗静电处理)洗涤两次。

[0180] 这些实验的结果示于表1.9中。

[0181]

实施例编号	理论NaMPSA水平 [% (w/wV _{Ac})]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. Ex. 2	n/a	150	0.30	30.8	470	48.0
1.1	0.2	135	0.25	27.4	536	53.0
1.1	0.2	146	0.26	25.2	522	50.4
1.7	0.5	186	0.33	28.0	507	50.4
1.3	1.0	168	0.35	28.4	477	47.7

[0182] 表1.9 10升反应器中制备的PVC作为二级悬浮剂的特性

[0183] 碳酸盐聚合物与常规二级悬浮剂的CPA结果比较显示,虽然体积密度值可比较高,但它们产生类似或稍微较低的值。

[0184] 1.C-部分水解的乙酸乙烯酯和NaMPSA的共聚物

[0185] 一些上述聚合物使用酸催化剂或碱催化剂进行水解。聚乙酸乙烯酯的水解对于本领域技术人员而言是熟知的。与水解相关的更多指导可在聚乙烯醇发展(Polyvinyl alcohol developments)中找到,由C.A.Finch编辑,(C) 1992 John Wiley&Sons有限公司,第3章:聚乙酸乙烯酯水解至聚乙烯醇(Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol),由F.L.Marten;C.W.Zvanut,第57页至第77页。所得到的水解值在表1.10中以与催化剂、起始聚合物及水解时间的关系示出。

[0186]

聚合物实 施例编号	理论 NaMPSA 水 平 [% (w/wV _{Ac})]	催化剂	水解度 (%mol)				
			30min	60min	90min	120min	150min
1.7	0.5	酸	27.7	32.4	38.7	44.6	48.1

[0187]

			Ex. 1.70	Ex. 1.71	Ex. 1.72	Ex. 1.73	Ex. 1.74
1.8	1.0	酸	-	29.7	33.4	43.0	42.4
				Ex. 1.81	Ex. 1.82	Ex. 1.83	Ex. 1.84
1.8	1.0	碱	16.2	23.8	29.7	33.8	35.0
			Ex. 1.85	Ex. 1.86	Ex. 1.87	Ex. 1.88	Ex. 1.89
1.9	2.0	碱	24.1	31.4	34.4	34.6	36.6
			Ex. 1.91	Ex. 1.92	Ex. 1.93	Ex. 1.94	Ex. 1.95
1.10	4.1	碱	26.2	31.3	25.2	25.6	27.4
			Ex. 1.101	Ex. 1.102	Ex. 1.103	Ex. 1.104	Ex. 1.105
1.7	0.5	碱	14.5	17.0	26.5	20.0	22.0
			Ex. 1.75	Ex. 1.76	Ex. 1.77	Ex. 1.78	Ex. 1.79

[0188] 表1.10-用作二级悬浮剂的部分水解的聚合物

[0189] 1.D使用溶液聚合获得的水解共聚物制备PVC

[0190] 一些在表1.10中描述的实施例在1升规模的氯乙烯聚合中作为潜在的二级悬浮剂试验,且如此制备的PVC特性示于表1.11中。使用了在1升反应器中用于制备PVC的上述一般方法。水解的实施例聚合物以甲醇溶液添加。

[0191]

聚合物实施例 编号	说明	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. Ex. 2	标准品	147	0.47	28.6	500	50.03
C. Ex. 2	标准品	136	0.36	30.0	482	48.91
1.73	0.5% (w/w)NaMPSA, 45mol%的水解酸	169	0.37	31.1	462	47.43
1.78	0.5% (w/w) NaMPSA, 20mol%水解碱	132	0.24	30.1	483	49.03
1.86	1.0% (w/w) NaMPSA, 24mol%水解碱	167	0.34	31.5	482	49.59
1.88	1.0% (w/w) NaMPSA, 34mol%水解碱	171	0.34	33.3	493	51.64

[0192]

1.92	2.0% (w/w) NaMPSA, 31mol%水解碱	> 300	N/D	N/D	N/D	N/D
1.94	2.0% (w/w) NaMPSA, 35mol%水解碱	292	N/D	N/D	N/D	N/D

[0193] 表1.11-使用部分水解的聚合物制备的PVC的特性

[0194] N/D-表示如果颗粒尺寸D₅₀大于250微米,性质并未被测量出。

[0195] 来自磺酸型聚合物的CPA值与C.Ex.2控制组的CPA值相比较,并趋向于随水解度降低而降低。

[0196] 来自磺酸型聚合物的颗粒尺寸值显示出与样品水解度的关联性,一般随水解度及随磺酸化程度增加而增加。

[0197] 使用部分水解的聚合物制备的PVC的填充分率和体积密度至少可与使用标准品,C.Ex.2的聚合物产生的PVC的填充分率及体密度相比较。

[0198] 第2部分-由乳液聚合制备的聚合物

[0199] 2.A-由乳液聚合制备的乙酸乙烯酯和2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐的共聚物。

产物	名称	M _w [g/mol]	纯度 [%]	CAS n°
AHPS	3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸	218.20	40	52556-42-0
AMPS	2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐	229.23	50	5165-97-9
A88-47	Alcotex 88-47	≈90 000	≥99	900-89-5
H ₂ O ₂	过氧化氢	34.0	35	7722-84-1
IPA	异丙醇	60.10	≥99	67-63-0
MeOH	甲醇	32.1	≥99	67-56-1
NaMPSA	2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐	158.1	≥98	1561-92-8
NaPS	过硫酸钠	238.1	≥98	7775-27-1
NDM	N-十二烷基硫酸醇	202.4	≥98	112-55-0
SB	碳酸氢钠	84.0	≥99	144-55-8
SC	柠檬酸钠	214.1	≥99	18996-35-5
SDBS	十二烷基苯磺	348.5	≥99	25155-30-0

[0200]

[0201]		酸钠		
	SDHS	琥珀酸二己酯 磺酸钠	388.45	~80 2373-38-8
	SDS	十二基硫酸钠	288.4	≥98 151-21-3
	SVS	乙烯基磺酸钠	130.10	25 3039-83-6
	tBHP	过氧化叔丁基	90.12	35 75-91-2
	VAc	乙酸乙烯酯	86.1	≥99 108-05-4
	VCM	氯乙烯	62.5	≥99 75-01-4

[0202] 表2.A-材料

[0203] 现将描述乙酸乙烯酯(VAc)与磺酸盐,2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐(NaMPSA)的乳液共聚物的合成。

[0204] 250g水(H₂O)及所需份量的NaMPSA进料至1升反应器中,并在搅拌下加热至70℃。当达到70℃时,加入10g NaPS(13.8%wt)水溶液。5分钟之后,延迟添加单体(混合50gIPA的150g VAc)和40gNaPS水溶液(13.8%wt),分别进料、时间历时1小时。一旦完成这些添加,将溶解于50g H₂O中的2gNaMPSA溶液添加至反应器中,并将反应加热且在70℃下再搅拌2小时,接着立即在85℃下再2小时(称为蒸煮步骤)。

[0205] 试验了一些浓度的NaMPSA进行评估且运行试验列于表2.1中。

实施例编号	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	K-v ⁱ⁾	最终 TSC [%]
C. Ex. 3	0.3	不稳定	
C. Ex. 4	1.0		
Ex. 2.1	1.3		23.2
Ex. 2.2	1.7		24.1
Ex. 2.3 ¹	1.7		30.0
Ex. 2.4	2.3		25.1
Ex. 2.5 ²	2.3		28.9
Ex. 2.6	3.0		23.4
Ex. 2.7	3.7		22.9
Ex. 2.8	1.7		37.0

[0207] 表2.1

[0208] ⁱ⁾ 在MeOH中测量;

[0209] ¹⁾ 在用于蒸煮步骤的25g水中的1g NaPS;

[0210] ²⁾ 在4升反应器中的实施例4按比例放大

[0211] TSC测试方法

[0212] 总固体含量(TSC)的百分比是通过材料样品在红外灯下干燥2小时之前和之后称重测定。

$$[0213] TSC(\%) = \left(\frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \right) \times 100$$

[0214] 其中,W1=样本容器重量;

[0215] W2=干燥之前的容器加样品重量;

[0216] W3=干燥之后的容器加样品重量;

[0217] K-v-如上所述,使用甲醇作为溶剂而测量。

[0218] 以上实施例2.8与其它上述实施例略有不同的是,在反应开始时在反应器中产生了包含VAc的晶种。200g水、NaMPSA (0.5g) 及VAc (5g) 进料至1升反应器中,并在搅拌下加热至70°C。当达到70°C时,加入在水 (50g) 中的4gNaPS水溶液。5分钟之后,延迟添加单体(混合有50g IPA的200g VAc) 和在水 (50g) 中的NaPS (3g),分别进料、历时1小时。一旦完成上述添加,添加过氧化氢溶液1mL (35%wt) 至反应器中,并将反应加热且在70°C下再搅拌2小时,接着立即在85°C下再2小时(称为蒸煮步骤)。

[0219] 发现实施例2.1至实施例2.8的pH值相当低,这可能导致乙酸酯基在升高的温度下水解成羟基。本发明的其他聚合物在缓冲液的存在下合成,以产生具有更高pH值的乳液(表2.2)。

[0220] 现将描述所使用的一般方法。250g水及3.5gNaMPSA混合于1升反应器中,并在搅拌下加热至70°C。当达到70°C时,加入10g NaPS (7.4%wt) 水溶液。5分钟之后,延迟添加单体(混合有50g IPA的200g VAc) 和40gNaPS水溶液 (7.4%wt),分别进料至反应器、时间历时1小时。同时,还添加缓冲液(但在不同的时间点)。当完成单体及NaPS的添加,添加1mL的过氧化氢(H₂O₂),并且反应在70°C下进一步蒸煮2小时及在85°C下蒸煮2小时。

[0221]

实施 例编 号	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	NaPS:VAc [% (w/w)]	缓冲液:NaPS [% (w/w)]	缓冲液 添加	K-v ⁱ⁾	最终 pH
2.9A	2.30	5.3	N/A	N/A	N/A	1.7
2.9	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=30min 时进料历时 30min	31.3	5.0

[0222]

2.10	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=0 时进 料历时 1h	35.1	5.0
2.11	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=0 时进 料历时 2h	NA	5.3
2.12 ¹	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=0 时进 料历时 2h	NA	5.2
2.13	2.33	5.3	SB 100 SC 100	在 t=0 时进 料历时 2h	26.3	5.3
2.14 ²	1.75	2.4	SB 67 SC 67	在 t=0 时进 料历时 2h	26.8	6.1

[0223] 表2.2

[0224] ⁱ⁾ 在MeOH中测量;[0225] ¹⁾ 未添加H₂O₂;

[0226] ²⁾ NaMPSA进料:初始料250g H₂O、1gNaMPSA。250gVAc、75gIPA、在50gH₂O中的6gNaPS及2.5gNaMPSA、4gSB及在50g H₂O中的4gSB分别进料历时1小时,NaPS溶液也一样。一旦进料完成添加1mLH₂O₂,并让反应在70℃下再反应2小时和在85℃下反应2小时。

[0227] 在表2.2中,在t=30min时历时30分钟的进料被定义为初始单体及引发剂进料之后30分钟,开始添加缓冲溶液,并且缓冲溶液历时30分钟添加至反应器。同样地,在t=0分钟时历时1小时的进料被定义为与初始单体和引发剂进料同时开始添加缓冲溶液,并且缓冲溶液添加至反应器历时1小时。

[0228] 可以看出,最终的乳液pH值大于其中使用缓冲液的那些实施例中的5。

[0229] 本发明中使用的其他聚合物乳液以NDM作为链转移剂而合成。

[0230]	实施 例编 号	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	NaPS:VAc [% (w/w)]	CTA	CTA:VAc [% (w/w)]	K-v	pH
	2.14A	1.7	2.0	NDM	0.9	72	5.0

[0231] 表2.3

[0232] 实施例2.14A基于实施例2.14,但使用NDM作为链转移剂。已经发现,IPA量的减小导致所得乳液不稳定。已经发现,以NDM取代IPA提供了稳定的乳液,但所得到的聚合物(除了实施例2.14A聚合物)不溶于甲醇中。

[0233] 上述实施例的乳液是自稳定的,亦即,并没有添加表面活性剂或胶体以稳定乳液。其他的乳液使用各种表面活性剂及胶体而合成。反应在70℃下,以250g H₂O、3.5gNaMPSA、1.5g表面活性剂、150gVAc、50gIPA、在50g H₂O中的8gNaPS进行。和NaPS溶液一样,VAc及IPA溶液进料历时1小时。然后,在添加结束时,让反应在70℃下反应2小时和在85℃下反应2小时。

[0234]	实施例编号	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	界面活性剂	表面活性 剂:VAc [% (w/w)]	K-v ⁱ⁾
	2.15 ¹	2.3	SDBS	1.0	32.7
	2.16 ²	2.3	SDBS	1.0	32.8

[0235] ¹-基于实施例2.4

[0236] ²-基于实施例2.12

[0237] 表2.4

[0238] 已经发现,使用SDBS形成的乳液是稳定的,而在SDS存在下制备的聚合物是凝聚的。

[0239] 本发明使用的聚合物乳液使用聚乙烯醇胶体而合成,这种情况下的 Alcotex®88-47 (由SYNTHOMER (英国) 有限公司提供),聚(乙烯醇)具有86.7-88.7mole%的水解度及45m-49mPa.s的黏度,(4% (w/w) 水溶液,20°C)。胶体以不同的方式加入乳液配方:初始添加、延迟添加及后添加,且其结果示于表2.5中。

[0240] 对于实施例2.17,250g水、5gVAc、2gAlcotex®88-47及0.5g NaMPSA混合于1升反应器中,并在70°C下加热。一旦达到70°C,加入10g NaPS水溶液(7.4%wt)。5分钟之后,延迟添加单体(混合有50g IPA的200g VAc)、浓度为7.4%wt的40gNaPS水溶液和由4g碳酸氢钠、4g柠檬酸钠及50g H₂O中的3g NaMPSA组成的溶液,分开进料、时间历时1小时。一旦完成添加,添加1mLH₂O₂,并将反应在70°C下进一步蒸煮2小时和在85°C下蒸煮2小时。对于其它实施例的过程于表2.5中设置所示。

[0241]

实施例 编号		2.17	C. Ex. 100 d)	C. Ex. 101 c)	C. Ex. 102 d)	C. Ex. 103 c)	C. Ex. 104 c)	2.18	2.19	C. Ex. 105 c)	C. Ex. 106 d)
初 始	H ₂ O[g]	250	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	NaMPS A [g]	0.5	3.5	1	3.5	1	3.5	3.5	3.5	3.5	1.0
	VAc [g]	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A88 [g]	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
进 料	VAc/IP A [g/g]	200/ 50	250/ 75	250/ 75	250/ 75	250/ 75	300/ 75	150/ 50	200/5 0	250/ 50	250/ 50
	NaPS/ H ₂ O[g]	4/50	6/50	6/50	6/50	6/50	6/50	8/50	8/50	4/50	4/50
	SC/SB/ H ₂ O[g/g /g]	4/4/5 0	5/5/ 50	5/5/ 50	5/5/5 0	5/5/ 50	4/4/5 0	-	-	4/4/5 0	4/4/ 50
	NaMPS A [g]	3	-	2.5	-	2.5	-	-	-	-	2.5
	A88/H ₂ O [g/g]	-	2/50	2/50	-	-	-	-	-	-	-
后	A88/H ₂ O [g/g]	-	-	-	2/50	2/50	4/50	3/50	2/50	4/50	4/50

[0242] c) 凝聚

[0243] d) 在室温下储存不稳定

[0244] 表2.5

[0245] 实施例2.17的乳液显示TSC35%、转化率95%、K值37、pH值5.0。表2.5中的实施例及比较例意味着,对于这种特定的聚合物,期望在起始反应混合物中有一些胶体,特别是如果反应为缓冲的话。

[0246] 乳液使用替代的聚乙烯醇胶体制成,而不使用IPA。实施例2.20的乳液聚合物合成如下:将300g蒸馏水和10gM5-88(由Celanese公司提供的Celvol®205聚乙烯醇)加入1升反应器中,且温度设定在80℃。一旦达到这个温度,且PVOH完全溶解,添加200gVAc历时约2小时(以1.79mL/分钟添加)。与此同时,下列溶液添加历时2小时(以0.4mL/分钟添加);i)在50g蒸馏水中的1g NaPS和ii)在50g蒸馏水中的1.2g碳酸氢钠、1.2g柠檬酸钠及2.5g NaMPSA。一旦完成添加,将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。乳液特性为:

[0247] GC:1.5%Vac;

[0248] K值:74.3;

[0249] TSC:35.8%;

[0250] pH值:4.7

[0251] 颗粒尺寸:440nm

[0252] 残余乙酸乙烯酯测量系使用Perkin Elmer Turbomatrix®顶空进样装置(headspace sampling device)进行。称取0.5g样品至顶空样品瓶中。添加1mL水、然后2mL内标物(1,4-二恶烷(西格玛奥德里奇有限公司有限公司(Sigma Aldrich Co.LLC)提供)。在装入顶空旋转料架(headspace carousel)之前,将顶空样品瓶盖紧,并放置在摇动器(shaker)上30分钟。在将顶空蒸气注入装设有火焰电离探测器(Flame Ionisation Detector,FID)的GC之前,将样品瓶在90℃下加热1小时。

[0253] 作为替代性胶体的实施例,在80℃下由陶氏化学公司(Dow Chemical Company)提供的羟丙基甲基纤维素F50®的存在下,使用纤维素稳定剂,配方基于实施例2.20。

实施例编 号	F50	磺酸盐单体	TSC
	[%(w/wVAc)]	[%(w/w _{VAc})]	[%]
2.20a	5	NaMPSA 1.75	33.5
2.20b	2	NaMPSA 1.75	33.7
2.20c	2	AMPS 1.75	33.7

[0255] 表2.5a

[0256] 本发明使用的其他聚合物通过首先合成聚乙酸乙烯酯晶种,然后添加剩余的乙酸乙烯酯、NaMPSA和过硫酸钠制备。实施例示于表2.6中。

[0257]

实施 例编 号	改性	NaMPSA [%(w/w _{VAc})]	TSC _{theo} [%]	VAc _{GC} [%]	K-v ⁱ⁾	PS [nm]

[0258]

2.21	参照组	1.75	35.8	1.53	74.3	440
2.22	配料中的缓冲液	1.75	35.8	1.37	98.0	420
2.23	较高的 TSC	1.75	41.0	1.67	87.8	455
2.24	较高的 NaMPSA%	2.00	35.8	NA	94.5	NA
2.25	SVS 0.25% (w/ w _{VAc})	1.66	35.9	1.68	74.3	364
2.26	SVS1.75% (w/ w _{VAc})	0	35.8	NA	81.9	NA
2.27	AMPS 1.75% (w/ w _{VAc})	0	35.8	NA	71.9	NA
2.28	AHPS 1.75% (w/ w _{VAc})	0	35.8	NA	80.0	NA
2.29	MA80 1.1% (w/ w _{VAc})	2.30	31.8	2.10	78	424
2.30	MA80 1.1% (w/ w _{VAc})	0	35.8	0.15	78	430

[0259] 表2.6

[0260] SVS: 乙烯基磺酸钠;

[0261] AHPS: 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸

[0262] MA80: 琥珀酸二己酯磺酸钠

[0263] 表2.6中的实施例表明,除了NaMPSA以外,可使用含硫单体。

[0264] 现在在下文中描述表2.6中的乳液聚合物的合成。

[0265] 实施例2.21

[0266] 将900g蒸馏水加入4升反应器,并将温度设定在80°C。一旦达到该温度,在搅拌(150rpm)下加入2.2gNaPS,并历时30分钟(以2.14mL/分钟)进料60gVAc。在添加结束时,以4.8mL/分钟历时2小时添加540gVAc,同时以0.8mL/分钟历时2小时添加下列2个溶液的进料:i) 100g蒸馏水中的0.8g NaPS和ii) 100g蒸馏水中的0.75g碳酸氢钠、0.75g柠檬酸钠、10.5g NaMPSA。一旦完成添加,将反应在80°C下进一步蒸煮1小时。

[0267] 实施例2.22

[0268] 除了0.75g柠檬酸钠和0.75g碳酸氢钠进料至配料中以外,重复实施例2.21。

[0269] 实施例2.25

[0270] 将225g蒸馏水加入1升反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌(150rpm)下加入0.55gNaPS，并历时30分钟(以0.5mL/分钟)添加15gVAc。在添加结束时，历时2小时(1.2mL/分钟)添加135gVAc，同时历时2小时(0.2mL/分钟)添加下列2个溶液的进料：i) 25g蒸馏水中的0.2gNaPS，和ii) 25g蒸馏水中的0.2g碳酸氢钠、0.2g柠檬酸钠、2.5gNaMPSA和1.5g SVS。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0271] 实施例2.29

[0272] 将225g蒸馏水及0.2g碳酸氢钠、0.2g柠檬酸钠加入1升反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌(150rpm)下引入0.55gNaPS，并以0.5mL/分钟添加15gVAc历时30分钟。在添加结束时，以1.2mL/分钟历时2小时添加135gVAc，同时以0.2mL/分钟历时2小时添加下列2个溶液的进料：i) 25g蒸馏水中的0.2gNaPS和ii) 25g蒸馏水中的3.5gNaMPSA和1.65gAerosol®MA-80(琥珀酸二己酯磺酸钠)。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0273] 实施例2.23

[0274] 将900g蒸馏水、1.3g碳酸氢钠及1.3g柠檬酸钠加入4升反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到这个温度，在搅拌(150rpm)下加入2.2gNaPS，并历时30分钟(以2.14mL/分钟)进料60gVAc。在添加结束时，历时2小时40分钟(以4.6mL/分钟)添加690gVAc，同时历时2小时40分钟(以0.63mL/分钟)添加下列2个溶液的进料：i) 100g蒸馏水中的1.1g NaPS和ii) 100g蒸馏水中的13.1gNaMPSA。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0275] 实施例2.30

[0276] 将225g蒸馏水及0.2g碳酸氢钠、0.2g柠檬酸钠加入1升反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌(150rpm)下引入0.55gNaPS，并历时30分钟(以0.5mL/分钟)添加15gVAc。在添加结束时，历时2小时(以1.2mL/分钟)添加135gVAc；同时以0.2mL/分钟历时2小时添加25g蒸馏水中0.2gNaPS、1.65gMA-80的溶液。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0277] 实施例2.26

[0278] 除了0.2g碳酸氢钠、0.2g柠檬酸钠进料至配料中和ii) 25g蒸馏水中的3gSVS(乙烯基磺酸钠)以外，重复实施例2.25。

[0279] 实施例2.28

[0280] 除了ii) 21g蒸馏水中40%wt的6.5g 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸(AHPS)以外，重复实施例2.22。

[0281] 实施例2.27

[0282] 除了ii) 22.4g蒸馏水中50%wt的5.25g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐(AMPS)溶液以外，重复实施例2.28。

[0283] 进一步的实验通过将含硫单体掺入“晶种”进行。聚乙烯醇用于稳定形成的乳液。

[0284] 本发明使用的聚合物的更多的实施例通过使用更高含量的链转移剂、过硫酸盐或添加第二引发剂(过氧化氢)而制备。

[0285]

实施例编号	改性	K-v
2.22	参照组	98

2.31	NDM 0.5% (w/wVAc)	78
2.32	NDM 0.6% (w/wVAc)	38
2.33	NDM 1.0% (w/wVAc)	37
2.34	NaPS 0.7% (w/wVAc)	66
C.Ex.200	NaPS 1.0% (w/wVAc)	63
C.Ex.201	NaPS 2.0% (w/wVAc)	54
C.Ex.202	NaPS 5.0% (w/wVAc)	不稳定
2.35	H ₂ O ₂ 0.1% (w/wVAc)	48
C.Ex.203	H ₂ O ₂ 0.5% (w/wVAc)	不稳定

[0286] 表2.7

[0287] 合成基于实施例2.22。可以看出,增加链转移剂的量导致了较低的K值。

[0288] 本发明使用的聚合物的更多实施例通过使用基于实施例2.22的合成的交联单体、TTT(1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)而制备。实施例2.36含有1% w/wTTT,实施例2.37含有乙酸乙烯酯的5% w/wTTT,实施例2.36和实施例2.37皆提供了不溶于甲醇和THF中的聚合物。

[0289] 本发明使用的聚合物的实施例通过使用除了VAc之外的一种或多种单体制备,其结果示于下面表8中。

[0290]

实施例编号	单体	Mn[g/mol]	Mw[g/mol]	PDI
C. Ex. 300	MMA	不稳定		
2.38	MMA+NDM1.75%(w/w _{MMA})	15,300	59,000	3.9
2.39	MMA + BA (50/50)	55,800	545,600	9.8
2.40	BA	52,300	487,000	6.3

[0291] 表2.8

[0292] 其中,MMA为甲基丙烯酸甲酯,而BA为丙烯酸丁酯。所有试验均在80℃下使用275gH₂O、0.2gSB、0.75gSC、0.75gNaPS、150g(混合)丙烯酸酯单体、2.6gNaMPSA进行。

[0293] 已经发现,这些聚合物并不溶于甲醇中,因此分子量数据(M_w及M_n)通过THF溶液中的尺寸排阻色谱法(SEC)(亦称为凝胶渗透离子色谱法(GPC))而测定。样品通过自动进样器注入至PL-GPC-50®系统中,使用稳定的THF作为流动相和三个串联的PL凝胶柱®,每个凝胶柱具有300mm×7.5mm×10μm的尺寸。系统由安捷伦科技提供的6035000–580g/mol的M_p分子量范围内的聚苯乙烯标准校正。

[0294] 其中,M_n=数量平均分子量、M_w=重量平均分子量,和多分散指数(PDI)定义为M_w/M_n。

[0295] 本发明使用的聚合物的更多实施例通过使用晶种中不同比率的磺酸盐单体、不同的磺酸盐单体含量及不同的固体含量而制备。

[0296]

实施例编号	硫单体 [%(w/wVAc)]	硫单体[初始: 延迟之比率]	TSC [%]	k-v	pH
2.41	0	n/a	33.0	61.6	4.7
2.42 (1)	NaMPSA; 2	1 : 2	17.1	49.2	7.0
2.43	SVS ; 2	1 : 2	36.2	41.6	4.7
2.44	AMPS : 2	1 : 2	36.0	32.7	4.7
2.45	NaMPSA; 2	2 : 1	35.5	59.7	4.7
2.46	SVS ; 2	2 : 1	35.5	45.7	5.0
2.47	AMPS : 2	2 : 1	36.1	36.9	5.0
2.48	NaMPSA: 2	3 : 0	32.0	n/a	5.0
2.49	SVS ; 2	3 : 0	35.4	37.3	5.0
2.50	AMPS : 2	3 : 0	35.2	36.0	5.6
2.51	NaMPSA: 2.5	1 : 2	32.9	73.0	5.4
2.52	NaMPSA: 3.0	1 : 2	33.1	79.2	5.3
2.53	NaMPSA: 5.0	1 : 2	不稳定		
2.54 (2)	NaMPSA: 2	1 : 2	34.5	27.8	5.4
2.55	NaMPSA: 2	1 : 2	48.5	34.6	5.5
2.56 (2)	NaMPSA: 2	1 : 2	48.7	44.5	5.5
2.57 (2)	AMPS:2	0 : 3	51.3	21.4	5.2
2.58 (2, 3)	AMPS:2	-	50.8	23.1	5.3
2.59 (2, 4)	AMPS:2	0 : 3	49.5	29.8	4.9

[0297] 1) 用20%碳酸氢钠水溶液调整pH值;

[0298] 2) 用1%NDM% (w/wVAc) ;

[0299] 3) 如下面解释的磺酸盐单体的添加;

[0300] 4) 如下面解释的引发剂溶液的延迟添加;

[0301] 表2.9

[0302] 实施例2.42

[0303] 将225g蒸馏水、2g碳酸氢钠、2g柠檬酸钠及1gNaMPSA加入1升反应器，并将温度设定在80°C。一旦达到温度，在搅拌(150rpm)下加入1gNaPS，并历时30分钟(以0.5mL/分钟)添加15gVAc。在添加结束时，历时2小时(以1.2mL/分钟)添加135gVAc；同时以0.2mL/分钟历时2小时添加下列溶液：i) 25g蒸馏水中的0.5gNaPS，ii) 25g蒸馏水中的2gNaMPSA。一旦完成添加，将反应在85°C下进一步蒸煮2小时。

[0304] 实施例2.57

[0305] 将800g蒸馏水、10g碳酸氢钠、10g柠檬酸钠引入4升反应器，并将温度设定在80°C。

一旦达到该温度，在搅拌(150rpm)下引入6.72gNaPS，并历时1小时(以0.86mL/分钟)添加具有0.48gNDM的48gVAc。在添加结束时，历时4小时11分钟(以3.89mL/分钟)添加有9.12gNDM的912gVAc；同时以0.4mL/分钟添历时2小时加下列溶液：i) 100g蒸馏水中的2.88gNaPS和ii) 62g蒸馏水中的38.4gAMPS。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0306] 实施例2.58

[0307] 将800g蒸馏水、10g碳酸氢钠、10g柠檬酸钠引入4升反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌(150rpm)下引入6.72gNaPS，并以0.3mL/分钟历时5小时11分钟添加62g蒸馏水中的38.4gAMPS水溶液。同时，历时1小时(以0.86mL/分钟)添加具有0.48gNDM的48gVAc。在VAc-NDM添加结束时，历时4小时11分钟(以3.9mL/分钟)添加具有9.12gNDM的912gVAc，并且以0.4mL/分钟历时2小时添加在100g蒸馏水中的2.88gNaPS。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0308] 实施例2.59

[0309] 将187g蒸馏水、1.25g碳酸氢钠、1.25g柠檬酸钠引入1升反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌(150rpm)下添加溶解于12.5g蒸馏水中的1.58gNaPS及具有0.48gNDM的48gVAc历时1小时。1小时之后，在添加结束时，历时4小时11分钟添加具有2.28gNDM的228gVAc；同时历时4小时11分钟添加下列溶液，i) 25g蒸馏水中的0.72gNaPS，ii) 15.4g蒸馏水中的9.6gAMPS。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。

[0310] 不同配方在500升(0.5T)及1000升(1.0T)反应器中按比例放大。

[0311]

样品	反应器	TSC [%]	RVT [cP]	pH	PS [nm]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
2.60	0.5T	35.2	15.0	4.43	240	111,900	1,430,100	12.8
2.61	0.5T	36.3	3.0	5.3	320	40,600	267,600	6.6

[0312]

2.62	1.0T	36.0	8.0	5.3	326	-	-	-
2.63	1.0T	41.0	23.5	5.0	213	16,500	87,200	5.3
2.64	0.5T	51.0	33.5	5.1	312	19,500	102,300	5.3
2.65	1.0T	49.8	113.5	5.1	195	21,300	108,800	5.1
2.66	1.0T	53.7	588.0	5.2	205	17,200	117,700	6.9
2.67	1.0T	53.4	268.0	5.1	233	26,000	118,100	4.6

[0313] 表2.10

[0314] 实施例2.60

[0315] 将277.7kg蒸馏水、0.292kg碳酸氢钠、0.292kg柠檬酸钠引入反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌下引入溶解于6.408kg蒸馏水中的0.641kgNaPS。历时30分钟添加17.494kgVAc。在添加结束时，历时2小时添加157.445kgVAc，历时2小时同时添加下列溶液：i) 21.696kg蒸馏水中的0.233kgNaPS，ii) 14.916kg蒸馏水中的7.013kgAMPS。一旦完成添加，将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。在65℃时，进料0.053kg tBHP，并在10分钟

之后,历时10分钟添加溶解于0.534kg蒸馏水中的0.053kg抗坏血酸。

[0316] 实施例2.61

[0317] 将271.59kg蒸馏水、2.355kg碳酸氢钠、2.355kg柠檬酸钠及4.716kgAMPS引入反应器,并将温度设定在80℃。一旦达到该温度,在搅拌下引入溶解于11.773kg蒸馏水中的1.177kgNaPS。历时30分钟添加17.659kgVAc。在添加结束时,历时2小时添加158.929kgVAc,历时2小时同时添加下列溶液:i) 16.688kg蒸馏水中的0.589kgNaPS, ii) 14.916kg蒸馏水中的2.359kgAMPS。一旦完成添加,将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。在65℃时,进料0.053kgtBHP,并在10分钟之后,历时10分钟添加溶解于0.534kg蒸馏水中的0.053kg抗坏血酸。

[0318] 实施例2.62

[0319] 在1T反应器而非0.5T反应器中重复实施例2.61的按比例放大。

[0320] 实施例2.63

[0321] 将520kg蒸馏水、4.16kg碳酸氢钠、4.16kg柠檬酸钠引入反应器,并将温度设定在80℃。一旦达到该温度,在搅拌下引入溶解于3kg蒸馏水中的2.8kgNaPS。历时1小时添加混合有0.2kgNDM的20kgVAc。在添加结束时,历时4小时添加混合有3.8kgNDM的380kgVAc,同时历时4小时添加下列溶液:i) 27.6kg蒸馏水中的1.2kgNaPS, ii) 12.8kg蒸馏水中的16kgAMPS。一旦完成添加,将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。在65℃时,进料0.15kgtBHP,并在10分钟之后,历时10分钟进料溶解于2.8kg蒸馏水中的0.2kg抗坏血酸。在30℃时,添加0.1kg去泡剂(antifoam)及0.686kgH₂O₂。

[0322] 实施例2.64

[0323] 将215.1kg蒸馏水、2.486kg碳酸氢钠、2.48kg柠檬酸钠引入反应器,并将温度设定在80℃。一旦达到该温度,在搅拌下引入1.673kgNaPS。历时1小时添加混合有0.12kgNDM的11.95kgVAc。在添加结束时,历时4小时添加混合有2.271kgNDM的227.05kgVAc,同时历时4小时添加下列溶液:i) 16.491kg蒸馏水中的0.717kgNaPS, ii) 7.648kg蒸馏水中的9.56kgAMPS。一旦完成添加,将反应在80℃下进一步蒸煮1小时。在65℃时,进料0.089kgtBHP,并在10分钟之后,历时10分钟添加溶解于0.621kg蒸馏水中的0.086kg抗坏血酸。

[0324] 实施例2.65

[0325] 在1T反应器而非0.5T反应器中重复实施例2.63的按比例放大,除了在反应结束时,在30℃下往反应中添加0.1kg消泡剂及0.403kg H₂O₂。

[0326] 实施例2.66

[0327] 将390kg蒸馏水、5.4kg碳酸氢钠、5.4kg柠檬酸钠引入反应器,并将温度设定在80℃。一旦达到该温度,在搅拌下引入3.64kgNaPS。历时1小时添加混合有0.26kgNDM的26kgVAc。在添加结束时,历时4小时添加混合有4.94kgNDM的494kgVAc,同时历时4小时添加14.56kg蒸馏水中的20.8kgAMPS,并且历时4小时15分钟添加33.8kg蒸馏水中的1.56kgNaPS。一旦完成NaPS溶液的添加,将反应在85℃下进一步蒸煮1小时。在75℃及65℃时,进料0.193kgtBHP,并在10分钟之后,历时10分钟进料溶解于1.352kg蒸馏水中的0.169kg抗坏血酸。在30℃时,添加0.13kg消泡剂及0.446kg H₂O₂。

[0328] 实施例2.67

[0329] 将390kg蒸馏水、5.4kg碳酸氢钠、5.4kg柠檬酸钠引入反应器，并将温度设定在80℃。一旦达到该温度，在搅拌下引入3.64kgNaPS。历时1小时添加混合有0.31kgNDM的26kgVAc。在添加结束时，历时4小时添加混合有5.928kgNDM的494kgVAc，同时历时4小时添加14.56kg蒸馏水中的20.8kgAMPS，并且历时4小时15分钟添加33.8kg蒸馏水中的1.56kgNaPS。一旦完成NaPS溶液的添加，将反应在85℃下进一步蒸煮1小时。在75℃时，进料0.193kgtBHP，并在10分钟之后，历时10分钟进料溶解于1.352kg蒸馏水中的0.156kg抗坏血酸。在30℃时，添加0.13kg消泡剂及0.446kg H₂O₂。

[0330] 一般情况下，利用晶种阶段工艺得到的乳液对冻融循环(freeze-thawcycle)产生了良好的稳定性(其中乳液(2mL)的样品被冷冻2小时，然后解冻)。此循环重复了三次，并直观地评估稳定性。

[0331] 此外，这些乳液也表明了剪切稳定性(通过在管(直径=0.8mm)中以10mL/分钟、20mL/分钟、30mL/分钟及40mL/分钟，以30%TSC、20%TSC及10%TSC倾注(pump)乳液1小时而测量；黏度使用布鲁克菲尔德(Brookfield) DV-I-黏度计®在进行这些实验之前和之后进行测量。测量在25℃下以转轴1进行，且稳定性被定义为保留在±2mPas之内的测量)。

[0332] 2.B使用由乳化聚合得到的未水解共聚物制备PVC

[0333] 如同现将描述的，上述提及的聚合物在氯乙烯的悬浮聚合中用作二级悬浮剂。

[0334] 反应在PVC实验工厂1升Buchi®不锈钢反应器中进行，使用下列条件：

[0335] 温度：57℃

[0336] 搅拌速度：750rpm

[0337] 搅拌器类型：标准(如提供)

[0338]

去离子水	350g
氯乙烯单体	189g
过氧化二碳酸二(4-叔丁基)酯	1000ppm(w/w)的氯乙烯固体
初 级 悬 浮 剂 Alcotex®B72(由 Synthomer(英国)有限公司提供)，聚(乙烯醇)具有 72.0-74.0mole%的水解度及乙酸酯基的块状分布， 4%(w/w)水溶液	1000ppm(w/w)的氯乙烯固体
二级悬浮剂，本发明的具体实施例	可变 ppm(w/w)的氯乙烯固体
碳酸氢钠(去离子水中的 1%(w/w)溶液)	800ppm(w/w)的氯乙烯固体

[0339] 表2.11

[0340] 去离子水、悬浮剂、缓冲液及引发剂全部进料至1升Buchi®不锈钢反应器(其中已预先涂有由Synthomer(英国)有限公司提供的Alcotex®225聚集抑制剂)，并组装在设备上。进行配方设计以提供与一般商业产品一致的最终颗粒大小。然后测试反应器压力，脱气至大气压力，然后将氯乙烯单体在氮气压力下经由容量钢瓶进料。氯乙烯的悬浮液以750rpm搅拌制备。然后将反应器在6分钟内加热至57℃的期望聚合温度，并以750rpm搅拌，维持条件直到记录最大压力，且反应在0.2MPa的压力降后终止(通过冷却并脱气至大气压

力)。然后将反应器经受大约50kPa的真空45分钟。然后将反应器内含物倾析到过滤漏斗，并且以1% (w/w) 月桂硫酸钠溶液(作为抗静电处理)洗涤两次。然后将样品放置在50℃的循环风扇烘箱12小时以干燥。

[0341] 分析所得PVC样品的颗粒大小 (D_{50})、颗粒大小分布 (GSD)、冷塑化剂吸收 (CPA)、体密度 (BD) 及填充因子 (PF)。这些参数的测量第1部分中已讨论。

[0342]

实施例编号	硫单体:VAc [% (w/w)]	D_{50} [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C.EX. 400*	N/A	166	0.26	23.6	513	49.7
C.EX. 2**	N/A	134	0.38	29.0	511	51.4

[0343]

C.EX.401(1)	N/A	152	0.27	22.5	492	47.1
C.EX.402(2)	N/A	224	0.28	28.2	547	54.5
2.41	0	214	0.61	27.6	526	52.1
2.2	1.7	145	0.29	21.2	511	47.8
		159	0.23	22.2	533	51.4
2.3	1.7	126	0.21	34.1	467	49.3
2.4	2.3	124	0.21	31.3	461	47.9
		126	0.20	32.2	451	48.7
2.5	2.3	130	0.21	34.8	468	49.9
2.6	3.0	147	0.25	28.3	495	50.9
2.7	3.7	125	0.20	23.6	506	48.7
2.10	1.75	151	0.24	28.4	505	50.4
2.14A	1.70	122	0.21	33.8	439	46.2
2.15	2.3	不稳定				
2.17	1.75	132	0.22	35.5	465	49.8
2.18	2.30	125	0.20	31.0	459	47.1
2.19	1.75	150	0.40	33.6	456	47.9
2.20	1.70	134	0.21	29.4	504	50.8
2.21	1.66	127	0.19	28.8	451	46.2
2.24	2.00	197	0.22	23.2	519	51.9
2.25	2.00	130	0.21	29.4	504	50.8
2.26	1.70	123	0.21	27.4	508	50.2
2.27	1.75	123	0.22	33.0	457	47.7
2.28	1.73	159	0.25	26.8	508	49.8
2.29	3.20	127	0.20	31.6	462	47.7
2.30	0.88	150	0.40	28.6	508	50.8
2.32	1.73	270	0.18	24.2	528	50.5
2.39	1.73	141	0.25	29.2	503	50.6
2.42	2.00	165	0.25	25.3	494	47.8
		176	0.24	27.4	483	47.7
2.45	2.00	169	0.23	25.4	517	50.0
2.47	2.00	163	0.23	26.2	500	48.8
2.48	2.00	126	0.21	29.6	481	48.5
2.54	2.00	126	0.19	27.0	477	47.0

[0344]	2.55	2.00	130	0.19	30.0	474	48.1
	2.56	2.00	164	0.23	30.1	450	46.7

[0345] 表2.12

[0346] *没有二级悬浮剂

[0347] **平均结果

[0348] 1,C.EX.401是固体聚乙酸乙烯酯, M30®, 由Synthomer (英国) 有限公司提供的, $M_w = 85,000\text{g/mol}$;

[0349] 2,C.EX.402是丙烯酸共聚物分散液, Plexitol®R760, 由Synthomer (德国) 有限公司提供;

[0350] 在表2.12中, 实施例编号用于指示二级悬浮剂的聚合物的同一性, 其中聚合物与本发明一致。聚合物在基于500ppm氯乙烯的水平进料, 除了C.EX.402, 其中聚合物+稳定剂基于500ppm的氯乙烯。

[0351] 表2.12中的数据清楚地表明, 实施例的乳液聚合物可成功地用作二级悬浮剂, 特别是关于氯乙烯的悬浮聚合。使用实施例的聚合物制备的聚合物的CPA值比得上的, 并且在许多情况下优于通过使用C.EX.2哦常规二级悬浮剂制备的聚合物显示的CPA值。可以看出, CPA值随着二级悬浮剂中的含硫单体量而变化, 存在约2%至3% (w/w) 的含硫单体含量的最佳值。此外, 使用实施例的聚合物制备的PVC颗粒尺寸分布 (GSD) 一般低于使用常规二级悬浮剂制备的PVC的GSD值。

[0352] 以晶种阶段工艺得到的样品也已经在sPVC (氯乙烯单体的悬浮聚合) 中测试; 另外, 较少量的二级悬浮剂也评估于配方中。

实施例编 号	进料 [ppm]	D50 [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C.EX.400*	0	166	0.26	23.6	513	49.7
C.EX.2**	500	134	0.38	29.0	511	51.4
2.42	500	165	0.25	25.3	494	47.8
		176	0.24	27.4	483	47.7
2.42	400	140	0.34	30.4	481	49.1
2.42	310	124	0.22	30.0	493	50.1
2.47	500	163	0.23	26.2	504	48.9
2.47	400	127	0.19	30.4	471	48.0
2.55	500	130	0.19	30.0	-	-
2.55	400	125	0.19	32.0	488	50.4
2.55	350	123	0.22	29.2	459	46.2
2.60	500	223	0.62	26.2	491	47.9

[0354]	2.60	300	123	0.21	30.2	499	50.8
	2.61	500	163	0.22	25.6	504	48.9
	2.61	400	127	0.19	30.4	471	48.0
	2.61	300	131	0.15	29.4	489	49.3
	2.62	400	122	0.24	32.8	482	50.3
	2.63	500	115	0.25	34.2	478	50.5
	2.63	400	121	0.24	33.8	468	49.2
	2.63(1)	400	124	0.20	30.2	497	50.5
	2.63	300	121	0.23	32.4	501	52.0
	2.64	500	127	0.19	29.4	497	49.9
	2.64	400	123	0.24	30.2	493	50.1
	2.64(1)	400	124	0.21	31.6	495	51.0
	2.64	300	135	0.24	29.3	490	49.4
	2.65	500	114	0.28	22.6	520	48.9
	2.65	300	123	0.22	20.2	530	52.7
	2.66	500	130	130	32.2	495	51.3
	2.66	400	135	135	29.2	509	51.2
	2.66	300	137	0.25	29.8	512	51.8
	2.67	500	134	0.21	29.8	501	50.8

[0355] 表2.13

[0356] *无二级悬浮剂；

[0357] **平均结果；

[0358] (1) -乳液溶解于MeOH中；

[0359] 表2.13中的结果表明，在晶种存在下制备的聚合物乳液以较低量起良好作用。

[0360] 一般情况下，可观察到良好的颗粒尺寸控制。聚合物的大规模(1T)制备以类似于实验室规模制备聚合物的方式进行。

[0361] PVC使用本发明的聚合物在10升反应器中合成，且实验结果示于表2.14中

实施例编号	进料 [ppm]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
[0362]	C.EX.2	500	136	0.27	30.2	497
	C.EX.2*	500	135	0.29	28.8	505
	2.61	500	153	0.24	27.2	515
	2.61	400	139	0.26	26.4	523

[0363]	2.63	500	120	0.25	27.4	502	49.6
	2.63	400	171	0.25	25.8	543	52.8
	2.63	300	156	0.24	26.0	545	53.1
	2.64	500	138	0.26	27.4	533	52.7
	2.64	400	152	0.26	25.8	543	52.8
	2.64	300	175	0.19	24.6	545	52.3
	2.65	500	166	0.24	28.0	527	52.7
	2.65	400	153	0.24	27.0	539	53.0
	2.65*	400	145	0.27	27.2	544	53.7
	2.65	300	156	0.24	27.6	538	53.2

[0364] *在显著的氧气量存在下；

[0365] 表2.14

[0366] 在10升PVC实验工厂中得到的数据显示，含磺酸型PVAc二级悬浮剂的PVC树脂得到的颗粒大小值在130m至180m的范围内，连同24%至28%的CPA值，接近C.EX.2的常规二级悬浮剂，但具有制备上更佳的原子效率和基本上并无需溶剂存在的优点。

[0367] 尽管本发明已参照具体实施例描述和说明，对本领域技术人员而言将理解的是，本发明本身导致许多在本文中并未具体说明的不同变化。仅通过实施例的方式，现将说明某些可能的变化。上面实施例说明了聚合物在PVC制备中作为二级悬浮剂的应用。聚合物可用于其它聚合物的制造。用作二级悬浮剂的聚合物可具有不同于上面实施例中描述的组合物。

[0368] VCM脱附动力学在用磺酸型PVAc在10升反应器中用得到的的PVC树脂上进行，并以各种量与C.EX.301相比较。

[0369] 将树脂在反应之后过滤，并在70℃烘箱中干燥。在0、5、15、30、60及120分钟取样。对于0、5、15分钟的前三个样品(将0.1gPVC样品溶解在10mL环己酮中)；而对于30、60及120分钟的样品，将0.25gPVC溶解在10mL环己酮中。在环己烷的添加之后，搅拌样品直至PVC溶解。

[0370] 各样品中的剩余的VCM水平通过具有1ppm的侦测极限和50ppm的检量极限的GC顶空法而测量。0.1/0.25gPVC样品溶解于20mL顶空样品瓶中的10ml环己酮中。VCM在50℃下使用PDMS carboxen SPME fibre®(由Supelco公司提供)从样品瓶顶部空间中萃取30分钟。然后将SPME纤维在岛津(Shimadzu) GC-MS®注射器中脱附3分钟，并使用60MHP-5(1.25mm+1 μ m)®管柱(由Agilent科技有限公司提供)操作。一组DCM标准品在100ppm至0.1ppm的范围内制备，且直接注射至岛津(Shimadzu) GC-MS®并以相同方式操作。

[0371] 作为用各种聚合物作二级悬浮剂制备的PVC树脂的时间函数的VCM(%)的脱附实验之结果示于图1中，使的而产生(C.EX.2(△-1升反应器，▲-10升反应器)、实施例2.61(◆-500ppm,10升反应器)、实施例2.64(■-400ppm,10升反应器,□-300ppm,10升反应器)及实施例2.63(●-400ppm,10L反应器,○-300ppm,10升反应器))。

[0372] 如图1中所示,所有样品在脱附的前20分钟期间表现出类似的行为。在30分钟和随后的时间,磺酸型PVAc的存在下制备的PVC树脂比标准二级悬浮剂制备的PVC树脂得到了较低的VCM%值。应注意,后者的PVC在表2.14中具有最高的CPA值(30.2%)。此外,图1显示,对于使用400ppm或300ppm的本发明的磺酸型聚合物制备的PVC树脂,VCM脱附更有效率。

[0373] 本申请书中描述的PVC聚合实施例为被称为冷进料的类型,在进料顺序的开始有初级悬浮剂及二级悬浮剂存在。其他方法为已知的。通常,水、保护性胶体及其他可选的添加剂首先进料至反应器中,然后将氯乙烯单体液化,并添加可选的共聚单体。可选地,保护性胶体的进料可与氯乙烯单体同时进入含有一些或所有水相的预热反应器中。可选地,保护胶体可与一些或全部热软化水同时进料,以这样的方式形成水相,当将水、胶体和单体(如氯乙烯)进料时,反应器处于或接近所需的聚合温度。这个过程被称为“热进料”。可选地,然后将引发剂进料至反应器中。

[0374] 聚乙烯醇二级悬浮剂可与其它保护性胶体结合使用,如初级保护性胶体与其它二级性保护胶体及三级性保护胶体。保护性胶体的具体实例列于乌尔曼的工业化学大全,第5版,1992年,第722页,表3中。

[0375] 尽管本发明已参照具体实施例描述并说明,本领域技术人员将理解,本发明本身导致许多在本文中没有具体说明的不同变化。仅通过实施例的方式,现将说明某些可能的变化。

[0376] 上面实施例说明了聚合物在PVC制备中作为二级悬浮剂的应用。聚合物可用于其它聚合物的制备。

[0377] 用作二级悬浮剂的聚合物可具有不同于上面实施例中描述的组合物。

[0378] 在前面的描述中,具有已知、明显或可预见的等效物的整体或元件被提及,这些等同物如同单独说明一样并入本申请。应参考权利要求范围,以确定本发明的实际范围,这应理解为包含任何此种等同物。读者应理解,作为优选的、有利的、便利的等描述的本发明的整体或特征是可选的,并不限制独立权利要求的范围。此外,应理解,这些可选的整体或特征,在本发明的一些实施例中可能是有益的、但在其它实施例中可能是不期望的,因此在其它实施例中可以不存在。

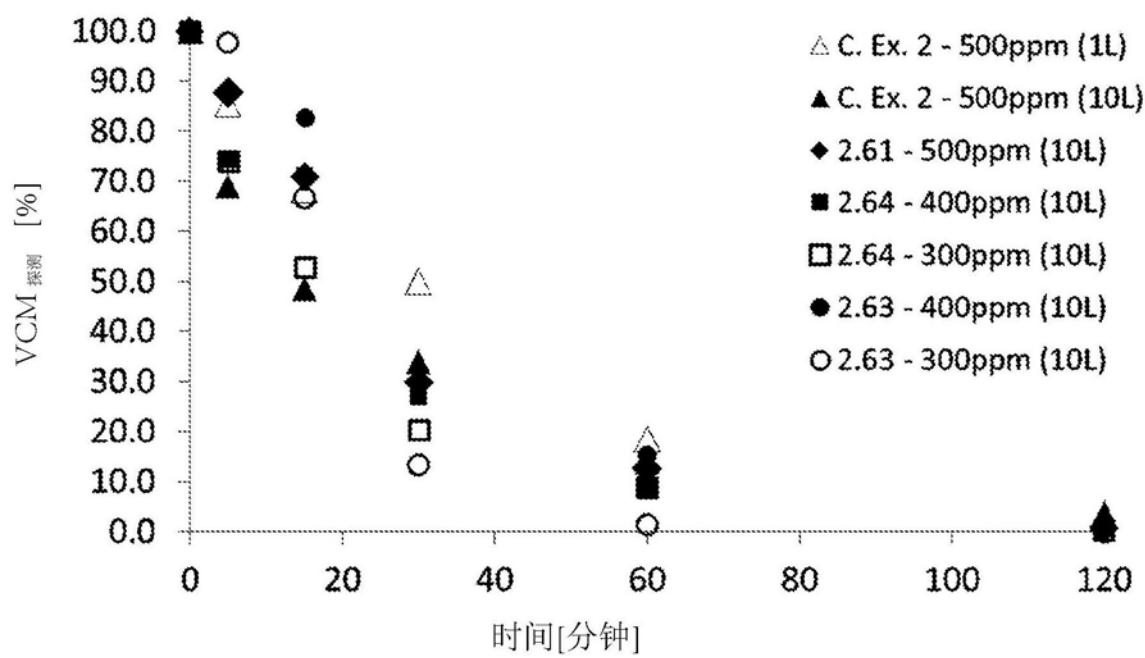


图1