

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴

C08F 2/20
C08F 114/06



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 00059 A

CN 86 1 00059 A

[43]公开日 1986年10月8日

[21]申请号 86 1 00059

[22]申请日 86.1.6

[30]优先权

[32]85.1.7 [33]美国 [31]689,259

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州48640

[72]发明人 克利图斯·T·克鲁格

詹姆斯·E·施瓦茨

[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 孙令华 李维英

[54]发明名称 烯类水悬浮聚合和共聚中控制颗粒大小和孔隙度的体系

[57]摘要

用烯属不饱和单体或共聚单体进行水悬浮聚合时,如果在适合于聚合过程的水相中加入由有效量的水溶性纤维素醚和有效量的不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚所组成的共悬浮辅助体系,那么制备而得的聚合物颗粒不仅粒度小,而且孔隙度高。

242/8603625/12

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1.一种适用于烯属不饱和单体水悬浮聚合的共悬浮辅助体系，其特征是，该体系包括

(a) 有效量的水溶性纤维素醚，

(b) 有效量的基本上不溶于水可溶于有机溶剂的纤维素醚。

2.权利要求1所述的共悬浮辅助体系，其特征是其中水溶性纤维素醚为羟丙基甲基纤维素，不溶于水，溶于有机溶剂的纤维素醚为乙基纤维素。

3.权利要求1或2所述的共悬浮辅助体系，其特征是其中水溶性纤维素醚的用量(重量)与不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚的用量(重量)大致相等。

4.权利要求3所述的共悬浮辅助体系，其特征是其中进行水悬浮聚合的单体为氯乙烯。

5.权利要求4所述的共悬浮辅助体系，其特征是其中该体系的用量为单体重量的0.05~1%。

6.权利要求3所述的共悬浮辅助体系，其特征是其中水溶性纤维素醚的用量为单体重量的0.15%，不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚的用量为单体重量的0.15%。

7.一种在采用至少一种烯属不饱和有机单体进行水悬浮聚合制备聚合物颗粒时控制颗粒的大小和孔隙度的方法。其特征是该方法包括使适用于上述水悬浮聚合的水相与有效量的权利要求1~6中任何一项所述的共悬浮辅助体系接触。

8.权利要求7所述的方法，其特征在于其中所述的单体为基本上不溶于水的有机单体。

9.权利要求8所述的方法，其特征是其中所述的单体为氯乙烯。

10.权利要求9所述的方法，其特征是，另外还包括1,1-二氯乙烯单

体。

11. 权利要求7所述的方法，其特征是其中所述的水相包括占大部分的水和有效量的聚合引发剂。

12. 权利要求11所述的方法，其特征是其中所述的引发剂为过二碳酸酯。

13. 权利要求11所述的方法，其特征是其中另外包括有效量的缓冲剂。

14. 权利要求13所述的方法，其特征是其中所述的缓冲剂为碳酸氢钠。

烯类水悬浮聚合和共聚中
控制颗粒大小和孔隙度的体系

本发明涉及由烯属不饱和单体制备聚合物的方法。

一般这些聚合物用水悬浮聚合方法制备，在该方法中单体以明显的小滴形式悬浮。因此，生成的聚合物呈明显的多孔的小颗粒形式。聚合物由于具有这些物理特征因而具有多种用途。如用于制成薄膜和离子交换体系，例如，用聚氯乙烯成形薄膜时希望聚合物的颗粒小（小于200 微米左右），以便易于加工，并希望其孔隙度大（按照美国材料试验标准的压汞法测定的孔隙度大于0.1 左右），以便易于吸收增塑剂组分。

在水悬浮聚合中可利用保护胶体防止单体小滴聚结以此控制颗粒大小。这种保护胶体是加入水相中的水溶性聚合物。悬浮的单体小滴由此而得到稳定，聚合后具有明显的大小分布。这类已知的保护胶体的典型例子有：美国专利2,538,051 号中所介绍的羟丙基甲基纤维素醚；美国专利3,801,519 号中所介绍的 C₃-C₆羟烷基羧甲基纤维素醚；美国专利3,719,651 号中所介绍的羟丁基甲基纤维素醚；以及美国专利4352,916中所介绍的经疏水改性的水溶性聚合物。

兼溶于水和有机溶剂的聚合物可用来制备高孔隙度的聚合物或共聚物颗粒。典型的聚合物是美国专利3,879,365 号中所介绍的羟乙基羟丙基甲基纤维素醚。

遗憾的是，要制备粒度小、同时又具有高孔隙度的聚合物颗粒是困难的。上述保护胶体确实能控制颗粒的大小，但不能获得高孔隙度的聚合物颗粒。另一方面，采用上述兼溶于水和有机溶剂的聚合物虽能制得高孔隙

度的聚合物颗粒，却不能控制颗粒大小。同样，用上述保护胶体与孔隙度控制剂组成的共悬浮辅助混合物也不能克服上述缺点。

鉴于已知的方法有这些缺点，很需要提供一种用烯属不饱和单体或共聚单体进行水悬浮聚合以制备小粒度、高孔隙度聚合物颗粒的方法。

本发明的具体体现之一就是提供适用于烯属不饱和单体水悬浮聚合的共悬浮辅助体系。该体系包括(a)有效量的水溶性纤维素醚，和(b)有效量的基本上不溶于水、可溶于有机溶剂的纤维素醚。水溶性纤维素醚在有效用量时能起到保护胶体的作用。不溶于水、可溶于有机溶剂的纤维素醚在有效用量时能起到颗粒孔隙度控制剂的作用。将此体系加到适用于水悬浮聚合的水相中，所得聚合物呈高孔隙度的小颗粒状。

本发明的另一方面是提供一种在采用至少一种烯属不饱和有机单体进行水悬浮聚合制备聚合物颗粒时控制颗粒的大小和孔隙度的方法。该方法包括使适用于上述水悬浮聚合的水相与有效量的前述共悬浮辅助体系接触。

此共悬浮辅助体系在烯属不饱和单体的水悬浮聚合中是有效的。以此制备所得的聚合物颗粒不仅粒度小，而且孔隙度高。这些特性是聚合物的最终用途所要求的，例如用聚氯乙烯成形薄膜就要求这样。

本发明的共悬浮辅助体系包括能起保护胶体作用的水溶性纤维素醚和能起孔隙度控制剂作用的不溶于水、可溶于有机溶剂的纤维素醚。

水溶性纤维素醚在技术上是熟知的。一般把能溶于水并形成有点粘稠的组分的纤维素醚称作“水溶性”的。有些纤维素醚仅溶于冷水，而在热水中则沉淀析出。另一些纤维素醚则无限地溶于水，在水的冰点下都不会沉淀析出。

还有一些纤维素醚基本上不溶于水。所谓“基本上不溶”是指大部分纤维素醚在所有温度下都不溶于水。可溶于有机溶剂的纤维素是指可溶于有机组分并形成有点粘稠的有机复合物的纤维素醚。

作为有效保护胶体的水溶性纤维素醚必须是在低于聚合温度的温度下

能溶于水相的。保护胶体的加入量应能使水相的粘度提高到足以使单体小滴悬浮，稳定，防止其聚结，但又没有达到形成高粘性凝胶体的程度。采用的纤维素醚的例子有羟丙基甲基纤维素，羟丁基甲基纤维素，羟乙基纤维素，甲基纤维素，以及任何一种上面提到的其它水溶性保护胶体。希望采用羟丙氧基摩尔取代度约为0.1 ~ 0.34、甲氧基取代度约为1 ~ 2.1的羟丙基甲基纤维素。这些纤维素醚不溶于热水。因此，选用的具体纤维素醚必须是在聚合反应的温度下仍溶于水的。一般，对高温反应来说，希望采用羟丙氧基摩尔取代度和甲氧基取代较低的羟丙氧基摩尔取代度和甲氧基取代度较低的羟丙基甲基纤维素。对于低温反应来说，希望采用羟丙氧基摩尔取代度和甲氧基取代度较高的羟丙基甲基纤维素。在含水的水基介质中聚合氯乙烯时，最好采用羟丙氧基摩尔取代度约为0.1-0.2，甲氧基取代度约为1.67-1.94的羟丙基甲基纤维素。

用作有效孔隙度控制剂的基本上不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚，必须能溶于单体或共聚单体小滴中，但不溶于水相。一般认为这种成份提高了单体小滴的粘度，从而多少抑制了小滴内部的聚合速率。一般，任何通过取代作用变得不溶于水但溶于有机溶剂的纤维素醚都适用于本发明。其在水中的溶解度随着葡萄糖酐主链上的取代度的增加而降。宜采用乙氧基取代度约为45~52重量百分数的，最好是乙氧基取代度约为48~49.5重量百分数的不溶于水、溶于有机溶剂的乙基纤维素。

适用于本发明的纤维素醚可用任何已知方法制备。一般的制备方法是使纤维素浆与一种碱金属盐溶液接触以生成碱纤维素。然后使碱纤维素与所选的烷基卤和(或)烯化氧相作用以获得所要求的纤维素醚。例如，制备羟丙基甲基纤维素就可使碱纤维素与一氯甲烷和氧化丙烯相作用。

本发明采用的烯属不饱和单体是指任何通常已知能通过链型聚合以制得乙烯基树脂聚合物、共聚物或三元共聚物的单体。这种单体在美国专利3,719,651和4,352,916号中均有介绍。其例子有卤乙烯，二卤乙烯，链

烷酸乙烯酯，丙烯腈，苯乙烯单体，苯乙烯和丙烯腈共聚单体，丙烯酸酯，等等。本发明对于氯乙烯单体和氯乙烯、1,1-二氯乙烯共聚单体的聚合尤为有利。

本发明的共悬浮辅助体系对于任何已知的制备小颗粒、高孔隙度聚合物的水悬浮聚合过程都是有效的。一般，这些过程中包括有大量的水介质，能溶于单体的聚合催化剂，各种选用的成份（如缓冲化合物），搅拌装置和除去未反应的单体和蒸气的装置。

适用于水悬浮聚合的水相可以是任何已知的不会溶解单体和聚合物并能起散热剂作用的液体介质。一般选水作液体介质，如果系统需要也可包含某些醇和缓冲成份。如果单体是水溶性的，可加入电解质以使单体和聚合物盐析。水相需要搅拌以使单体和聚合物小滴分散。

典型的水性介质是水。水的用量要足以使单体或共聚单体分散，并足以使反应热散失。一般约为单体用量的1/2 ~4 倍。在氯乙烯聚合中，每份氯乙烯单体约用2 份水。

任何已知的聚合引发剂或催化剂均可与本发明的共悬浮辅助体系一起使用。这种催化剂的例子有有机过氧化物和偶氮化合物，如过氧化苯甲酰，过氧化月桂酰，过二碳酸2-乙基己基酯，过二碳酸乙烯酯，偶氮二异丁腈等等。要采用有效量催化剂，即用量要足以引发单体或共聚单体的聚合反应。一般约为单体重量的0.05~1 %。氯乙烯聚合中用过二碳酸酯作催化剂时，用量为氯乙烯重量的1 %。

如果助悬浮组分对水介质的PH值是敏感的，可采用缓冲剂。缓冲剂的有效量是指其量足以控制水介质的PH值，在此PH下水溶性纤维素醚仍能溶于水相。水溶性纤维素醚在较低温度下会在碱性或酸性介质中析出。任何已知的缓冲剂都适用于本目的。缓冲剂的用量一般约为单体重量的0.05~0.1 %。氯乙烯聚合时，缓冲剂用量宜为单体重量的0.08%，最好采

用碳酸氢钠作缓冲剂。

催化剂和缓冲剂可用任何已知的方法加入。催化剂可直接加到水相中，也可溶于单体中。缓冲剂可直接加到水相中。

为了获得颗粒小、孔隙度高的聚合物产品，要在适合于单体或共聚单体水悬浮聚合的水相中加入有效量的本发明的共悬浮辅助体系。保护胶体成份的加入量要足以保持分散的均匀和稳定。孔隙度控制剂的加入量一般与保护胶体的加入量相等。共悬浮辅助体系可采用任何能使其基本上分散在整个水相中的方便方法加到水相中。水溶性纤维素醚可以基本上干燥的粉末的形式加入搅拌着的水相。不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚也可以基本上干燥的粉末的形式加入搅拌着的水相，或与单体或共聚单体掺合在一起。这也是一种确定可溶于有机溶剂的纤维素醚与所选用的单体是否相容的方法。如果可溶于有机溶剂的纤维素醚与单体形成均匀的掺合物就说明它与单体是相容的，这样它就能用于该单体的聚合。由于可溶于有机溶剂的纤维醚在水相中是不溶的，如果它以粉末形式加入就要保证在加单体或共聚单体之前已得到充分的“湿润”。所谓“湿润”是指所有粉末与水相接触。加入不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚的另一方法是先将其溶于惰性稀释剂这类的迁移介质中。惰性稀释剂是不会干扰聚合过程的溶解纤维素醚的溶剂。很多醇都是适合的。对于乙基纤维素来说，甲苯是极好的惰性稀释剂。

加入水相的共悬浮辅助体系的典型量约为单体或共聚单体重量的0.05~1%，最好为0.1~0.5%。一般，共悬浮辅助体系中水溶性纤维素醚的用量(重量)大致与不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚的用量(重量)相等。共悬浮辅助体系最好由单体重量的0.15%左右的水溶性纤维素醚与单体重量的0.15%左右的不溶于水、溶于有机溶剂的纤维素醚组成。

下列实例仅为了说明，但本发明的范围并不限于这些。

实例

本发明两个实例的制备方法如下。在一带有上下搅拌浆叶的、最适宜于氯乙烯聚合的3升反应器中加入1500克水，单体重量的0.1%的过二碳酸酯和单体重量的0.08%的碳酸氢钠。制备共悬浮辅助体系，它由单体重量的0.15%的羟丙氧基摩尔取代度约为0.1~0.2、甲氧基取代度约为1.67~1.94的羟丙基甲基纤维素醚和单体重量的0.15%的乙氧基取代度约为48~49.5重量百分数的乙基纤维素醚所组成。这两种成份均以干燥粉末的形式加入。混合物在室温下搅拌，搅拌时间要足以使乙基纤维素和过二碳酸酯湿透。在搅拌的情况下将750克氯乙烯单体加入反应器，其时间应足以使其与乙基纤维素和过二碳酸酯接触。混合物加热到58℃，保持5小时然后冷却。将反应器放气，用真空汽提法除去剩余的单体。将所得树脂在水中洗涤，然后过滤干燥。聚氯乙烯树脂的两份样品(1号样品和2号样品)用Hiac计数器测量其平均颗粒大小。颗粒的孔隙度按照美国材料试验标准的压汞法测定。结果列于表I。另外还有几个供比较的实例(C-1~C-4)，其制备方法同上，但采用了不同的悬浮辅助体系。

表 I

样品号	颗粒大小	孔隙度
1	141 微米	0.18
2	160 微米	0.17
C-1'	164 微米	0.08
C-2'	168 微米	0.06
C-3'	228 微米	0.26
C-4'	344 微米	0.51

非本发明实例

C-1号样品的制备方法与1号和2号样品相同，只是助悬浮成份是采用一种羟丙氧基摩尔取代度约为0.1~0.2、甲氧基取代度约为1.67~1.94的羟丙基甲基纤维素，用量为单体重量的0.3%。

C-2号样品的制备方法与1号和2号样品相同，只是助悬浮成份采用C-1号样品的羟丙基甲基纤维素，用量为单体重量的0.15%。

C-3号样品的制备方法与1号和2号样品相同，只是助悬浮成份采用C-1号和C-2号样品的羟丙基甲基纤维素（用量为单体重量的0.15%）和一种羟丙氧基取代度约为60重量百分数的兼溶于水和有机溶剂的羟丙基纤维素（用量为单体重量的0.15%）。

C-4号样品的制备方法与1号和2号样品相同，只是共悬浮辅助成份采用C-1、C-2和C-3号样品的羟丙基甲基纤维素（用量为单体重量的0.15%）和兼溶于水和有机溶剂的聚乙烯醇（用量为单体重量的0.15%）。

表1说明，只采用水溶性纤维素醚这一种成份作悬浮剂时（C-1和C-2号样品）能获得小颗粒，但其孔隙度低。当水溶性纤维素醚与一种兼溶于水和有机溶剂的悬浮辅助成份一起使用时（C-3和C-4号样品）能获得高孔隙度，但颗粒大。而使用本发明的共悬浮辅助体系时（1号和2号样品）所得聚合物不仅颗粒小，而且孔隙度也高。