

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200480011790.8

[51] Int. Cl.

C08F 4/38 (2006.01)
C08F 14/06 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347203C

[22] 申请日 2004.4.27

[21] 申请号 200480011790.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.1 [33] EP [31] 03076390.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/004500 2004.4.27

[87] 国际公布 WO2004/096871 英 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.1

[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

L·莫伊伦布鲁格

K·A·K·范杜费尔

A·P·范斯威腾

[56] 参考文献

US3778422A 1973.12.11

CN1323323A 2001.11.21

DE3029211A 1982.3.18

审查员 孙卓奇

[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 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

通过使用特殊引发剂体系增加聚合反应器产
量

[57] 摘要

本发明涉及一种聚合一种或多种单体的方法，其中使用至多 90 重量%安全可用量的第一引发剂并至少在开始聚合以后以基本上使用聚合反应器的全部冷却容量的量计量加入第二引发剂，从而产生一种制备聚合物，特别是包含聚合氯乙烯的聚合物的成本有效方法。

1. 一种聚合一种或多种单体的方法，其中使用至多 90 重量%安全可用量的第一引发剂并从聚合开始直到 10%的单体发生聚合以在其中至少 10 重量%的单体发生聚合的至少一段时间内使用至少 92%的最大冷却容量的量至少部分地计量加入第二引发剂，该第二引发剂在聚合温度下的半衰期为 0.0001-1.0 小时且比所述第一引发剂的温度稳定性低。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中第二引发剂以可变速率计量加入。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中单体包含氯乙烯。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中该方法为悬浮聚合方法。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中该方法为分批悬浮聚合方法。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中还在压力下降开始以后和/或在压力下降过程中间歇和/或连续加入第二引发剂。

7. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中在聚合方法过程中加入保护性胶体。

8. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中所述第一引发剂在聚合温度下的半衰期为 0.1-10 小时且温度稳定性较低的引发剂在所述温度下的半衰期为 0.0001-1.0 小时。

9. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中基于聚合单体的重量第二引发剂的用量为至少 0.01 重量%。

10. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中基于聚合单体的重量第一和第二引发剂的总量为 0.01-1 重量%。

11. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中聚合反应器的体积为 15m^3 或更大。

通过使用特殊引发剂体系增加聚合反应器产量

本发明涉及一种在具有特定冷却容量的反应器中聚合一种或多种单体的方法，其中所述冷却容量限制了该反应器的时空产率。

DE-OS-1 570 963 公开了经由水流将任选与溶剂混合的引发剂计量加入待聚合的混合物中。在该专利申请中例举的有机过氧化物是过氧二碳酸酯和乙酰基-环己基-磺酰基-过氧化物(ACSP)。发现 DE-OS-1 570 963 的该方法在工业中解决了许多问题。然而，该方法仍然不能充分控制聚合反应的热峰，并且由于冷却容量的限制而因此不能达到反应器的最佳时空产率。因此，需要没有这些缺陷的不同方法。

类似地，EP-A-0 096 365 公开了如何在聚合过程的三个部分中加入过氧化物。其中再次报告了随后产生的控热困难。

JP-A-07082304 公开了一种在聚合开始时使用第一过氧化物的方法。在该方法的后期，当使用回流冷凝器作为另外的冷却装置时，将第二过氧化物计量加入反应器中以更有效地使用该冷凝器的另外冷却容量。由于第一过氧化物仍以常规量使用的事实，仅可使用有限量的第二过氧化物。这样，聚合时间由其中仅使用第一过氧化物的常规方法的 5 小时 3 分钟缩短到其中另外计量加入第二过氧化物的方法的 4 小时 17 分钟。尽管相对于现有技术有显著改进，但认为节省的时间仍然低于期望值。目前正在寻求更高的时空产率。

此外，现有技术的上述方法不很适合于增加很大的聚合反应器，特别是至少 15m^3 ，更特别是至少 20m^3 的聚合反应器的时空产率，其中维持安全限度以防止聚合内容物“失控”，这表示由于过量热的形成，反应器内容物被加热到其设定温度以上，引起更多的常规过氧化物分解，这导致聚合速率进一步增加，因此发生自加速过程以致于不得不停止或倒出反应器内容物，否则其将破坏反应器。

本发明涉及一种其中这些问题已显著解决的新方法。更具体地说，我

们发现通过选择在聚合开始时计量加入的引发剂的合适量以及随后加入的引发剂的合适计量加入条件,可以获得其中可以很好地控制聚合速率并因此可以将聚合热保持在最大冷却容量下的聚合反应,这可以实现最佳的反应器时空产率、很有效的过氧化物使用以及聚合后树脂中很低的残留过氧化物含量。此外,由于在聚合开始时计量加入较少的常规第一引发剂的事实,发现所述第一引发剂在单体上的分布得到改进。尤其对于悬浮和乳液聚合方法,发现这产生具有较少缺陷如鱼眼的聚合物颗粒,认为这些缺陷是由于在单体液滴中过氧化物浓度太高所引起的。该效果可以通过同时计量加入引发剂和保护性胶体二者而进一步扩大。再有,通过选择适当的保护性胶体和其中计量加入保护性胶体和/或过氧化物的方式可以提高并更好地控制聚合物的孔隙率。

与在聚合开始时加入所有引发剂而以其最大速率运行的方法相比,该新方法的特征在于在聚合开始时仅加入至多 90mol% 的所述引发剂(或引发剂混合物),并且以在其中至少 10 重量%,优选至少 20 重量%,更优选至少 30 重量%,最优选至少 40 重量%的单体发生聚合的至少一段时间内优选以可变速率使用至少 92%,优选至少 96%,更优选至少 98% 的最大冷却容量的量将第二引发剂计量加入聚合混合物中,所述第二引发剂比开始时加入的第一引发剂的温度稳定性低且在聚合温度下的半衰期为 0.0001-1.0 小时。优选以在其中至少 10 重量%,优选至少 20 重量%,更优选至少 30 重量%,最优选至少 40 重量%的单体发生聚合的时间内使用最大冷却容量的方式计量加入该第二引发剂,从而将聚合混合物的实际温度保持在所需温度 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 下,因为所用最大冷却容量越多,聚合方法越有效。第二引发剂的计量加入与第一引发剂的使用相结合能够实现从未有过的如下优点: i) 通过控制过氧化物的计量加入速率而准确控制聚合速率和相关的聚合热的形成(且因此还有聚合温度), ii) 反应器的时空产率, 和 iii) 很经济的引发剂使用。

如果根据本发明小心选择在聚合开始时加入的引发剂用量并计量加入第二引发剂,进一步发现还可以显著降低或消除常规方法中所必需的失控安全限度且该方法实际上可以以使聚合热很接近冷却容量或甚至可以暂时

超过冷却容量的速率进行，而不会观察到该失控。就此而言，可以参考 JP-A-07082304(见实施例 1)，其中将常规安全限度维持在总冷却容量的 15%以上。在本发明方法中，反应混合物的实际温度通常不会达到比所需聚合温度高 6°C 的温度。优选聚合混合物的温度的超出值低于 4°C，更优选低于 2°C，甚至更优选低于 1°C。最优选聚合混合物的实际温度保持在所需温度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

在聚合开始时加入的引发剂用量应为在最大冷却容量下运行且其温度不因聚合热过量而超过设定温度的相同方法中可以使用的所述引发剂的最大用量的至多 90 重量%。如果用量大于所述引发剂的该最大用量，则聚合热超过反应器的传热能力且反应器内容物将加热到最大允许聚合温度以上的温度。因为该温度超出将使引发剂更快速地分解，该温度甚至可能进一步增加，直到其中反应失控并且变得不可控制且有害的点。为此，引发剂的该最大用量称为安全可用量。优选引发剂的加入量为所述安全可用量的至多 80 重量%，更优选至多 70 重量%，最优选至多 65 重量%。第一引发剂的量越低，该方法中的聚合速率(以及因此聚合热)的控制越好。优选使用所述安全可用量的至少 2 重量%，更优选至少 5 重量%，最优选至少 10 重量%的第一引发剂。

应注意的是本文所用术语“最大冷却容量”以其常规含义使用，即当 1) 所述反应混合物的温度等于预设聚合温度，和 2) 在正常聚合条件下冷却容量为其最大水平(通常为在正常聚合条件下其中冷却介质在其最低温度下以其最大速率流动的情况)时可以从所述反应混合物中除去的热量。

第二引发剂的用量优选为至少 0.01 重量%，更优选至少 0.015 重量%，最优选 0.02 重量%以上，全部基于在该方法中聚合的单体重量。

应注意的是 WO 00/17245 公开了一种其中在基本上所有引发剂具有的半衰期为 0.05-1.0 小时的温度下将引发剂计量加入聚合反应器中的方法。在没有预公布的申请 PCT/EP02/14518 中，使用在聚合温度下半衰期为 0.0001-0.050 小时的极快有机引发剂以实现聚合速率的改进控制、更高的聚合速率(这导致聚合反应器的时空产率增加)、并产生使聚合物具有很低的残留引发剂含量的方法。然而，发现这些方法要求使用大量的快或极快的

过氧化物，因为该引发剂效率低于在开始时计量加入的常规过氧化物的效率。使用本发明方法，快或极快过氧化物的用量低于 WO 00/17245 和 PCT/EP02/14518 所公开的量。另外，与 WO 00/17245 和 PCT/EP02/14518 的具有相同聚合时间的方法相比，本发明方法所需的活性氧总量降低。因此，本发明方法更为经济且产生具有较少引发剂分解产物的聚合物，并因此产生具有改进的感官性能，特别是气味的产物。再有，已知分子量通常低于 250 道尔顿的残留分解产物可导致不希望的成雾(分解产物从树脂蒸发并在另一表面上冷凝)。另外，对 WO 00/17245 的实施例 F 的再现表明仅在加热开始 2.9 小时后并仅以短暂的时间使用最大冷却容量。此外，观察到本发明方法可以实现引发剂在单体上的更好分布，这特别是在聚合为分散聚合如乳液或悬浮聚合时得到具有改进性能的聚合物。特别发现改进了聚合物的分子量和/或分子量分布和/或鱼眼数目(由存在太高的过氧化物浓度时单体液滴的聚合引起)。

本发明方法特别适合聚合包含氯乙烯单体(VCM)的单体混合物。优选本发明方法涉及基于所有单体的重量包含至少 50 重量%VCM 的单体混合物的聚合。可以使用的共聚单体是常规类型的共聚单体且包括偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯腈、苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯。更优选至少 80 重量%的待聚合单体由 VCM 组成，而在最优选的方法中，单体基本由 VCM 组成。如本领域已知的，该方法的聚合温度在很大程度上决定了所得树脂的分子量。

应理解的是术语“计量加入”用于描述在聚合条件下将引发剂加入聚合反应混合物中的步骤。计量加入可以在聚合过程中间歇进行，这表示将至少两部分引发剂加入反应混合物中，或者可以连续进行，这表示对于特定时间而言，引发剂连续加入反应混合物中，或者这些技术的任何组合。该技术的组合实例包括例如其中首先连续加入引发剂、然后停止加入并再次连续加入的方法。如果选择间歇操作，则在聚合温度下可以有至少 2 次，优选至少 4 次，更优选至少 10 次，最优选至少 20 次计量加入引发剂的时刻。最优选从聚合反应开始时，优选在至少 5%，较不优选至少 10%，更不优选至少 20%单体已经聚合后连续和/或间歇计量加入过氧化物且其中

在计量加入期间所有用于该方法的单体中有至少 2%，优选至少 5%，更优选至少 10%，进一步优选至少 20%，进一步更优选至少 40%，最优选至少 60% 发生聚合。

在本发明方法中，可以使用一种或多种引发剂作为第二引发剂，优选该引发剂选自有机过氧化物，但它们还可以选自常规偶氮引发剂。可以在本发明方法中用作第二引发剂的过氧化物的优选实例是如下化合物：

- 用于在 35-70°C，优选 40-65°C 下的聚合反应的 1,1,3,3-四甲基丁基过氧-甲氧基乙酸酯或过氧化己酰新戊酰，
- 用于在 40-85°C，优选 45-80°C 下的聚合反应的过氧化二异丁酰、二叔丁基过氧-草酸酯或 2,2-二(2,2-二甲基丙酰基过氧)-4-甲基戊烷，
- 用于在 53-99°C，优选 60-95°C 下的聚合反应的过氧新癸酸 α -枯基酯、2-(2,2-二甲基丙酰基过氧)-2-(2-乙基己酰基过氧)-4-甲基戊烷或 2-过氧新癸酸(2,4,4-三甲基戊基)酯，和
- 用于在 62-107°C，优选 75-100°C 下的聚合反应的过氧新癸酸或过氧二碳酸的叔戊基酯、叔丁基酯。

还可以使用其他过氧化物。如本领域公知的(见例如可以由 Akzo Nobel 得到的条码 10737 的手册“高聚物引发剂”)，可以通过在一氯苯中的常规热分解研究而确定它们的半衰期。本文所用术语“聚合温度”以其常规含义使用且代表其中大部分单体发生聚合的期间内的平均温度。如果有疑问，则它为其中不是最开始的 5% 也不是最后的 5% 单体发生聚合的聚合期间内的平均温度。

优选在聚合开始时，即当至多 10% 的单体已经聚合时，优选当至多 5% 的单体已经聚合时，更优选当至多 2% 的单体已经聚合时，进一步优选当至多 1% 的单体已经聚合时，最优选当基本上还没有单体发生聚合时加入的第一引发剂所具有的半衰期(当在聚合温度下在一氯苯中测量时)为 0.1-10.0 小时。更优选基本上所有在开始时加入的过氧化物具有的半衰期为 0.2-5.0 小时，甚至更优选 0.4-2.0 小时，最优选 0.5-1.0 小时。第一引发剂可以是引发剂混合物，只要该混合物中的引发剂的重均半衰期在 0.1-10 小时的范围内。如上所述，第一引发剂应当比第二引发剂具有更长的半衰期

(在聚合温度下)。优选的第一引发剂包括过氧新癸酸 α -枯基酯、2-(2,2-二甲基丙酰基过氧)-2-(2-乙基己酰基过氧)-4-甲基戊烷、2-过氧新癸酸(2,4,4-三甲基戊基)酯、过氧新癸酸(3-羟基-1,1-二甲基丁基)酯、过氧新癸酸(叔戊基)酯、过氧新癸酸(叔丁基)酯、过氧二碳酸酯(例如过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯和过氧二碳酸二(仲丁基)酯)、过氧新庚酸(叔丁基)酯、过氧新戊酸(叔丁基)酯、过氧新戊酸(叔戊基)酯和过氧二月桂酰。

应注意的是当使用术语“聚合温度”时，该温度为大部分单体(即大于 50 重量%，优选大于 60 重量%，最优选大于 75 重量%的待聚合单体)发生聚合的温度。已知聚合温度设定点可以随时间而变化。对氯乙烯聚合的已知聚合温度变化包括聚合开始时有意的较高温度和/或出现压力下降时的较高温度，这二者均用于增加反应器产量。如果改变聚合温度，则认为聚合温度是从达到聚合温度的时刻到压力下降的时间范围内的平均温度。应注意在本发明方法中在开始阶段和压力下降阶段中的聚合温度设定点也可以高于平均聚合温度设定点。

优选在聚合过程中计量加入的第二引发剂具有的半衰期(当在聚合温度下在一氯苯中测量时)为 0.0001-1.0 小时。更优选基本上所有使用的第二引发剂具有的半衰期为 0.0005-0.8 小时，进一步优选 0.001-0.5 小时，最优选 0.005-0.35 小时。第二引发剂可以是氧化还原引发体系。此时还原剂、氧化剂或这二者可以按照本发明计量加入。对于该氧化还原体系，其半衰期为当该体系的所有组分存在时测量的半衰期。然而，考虑到氧化还原体系通常含有重金属和/或不希望的还原剂的事实，本发明的引发剂优选不是该氧化还原引发体系。第二引发剂可以是单一引发剂或几种引发剂的混合物。如果使用混合物，则所述混合物的所有引发剂应满足半衰期要求。如果使用第二引发剂的混合物，则优选该混合物的所有引发剂都比第一引发剂的温度稳定性低。如果第一引发剂为引发剂混合物，则优选第二引发剂比所述混合物中的所有引发剂的温度稳定性低。如果第一和第二引发剂均由引发剂混合物组成，则优选第二混合物的热稳定性最高的引发剂比第一混合物的热稳定性最低的引发剂的稳定性更低。

在优选的实施方案中，本发明涉及一种其中在低于反应(聚合)温度的

温度下配制聚合混合物并随后加热达到所需反应温度的方法。在该冷启动方法中，第一引发剂在如上定义的开始阶段加入。然而，在该方法中还在加热阶段中加入一些更具反应性的第二引发剂可能是有利的，因为它促进反应混合物的加热。优选在加热阶段开始时，基于在聚合过程中使用的第二引发剂的总重量存在 0-60 重量%，更优选 5-40 重量%，最优选 5-20 重量%的过氧化物，而其余的过氧化物根据聚合时间在至少 1 小时，优选 2 小时，更优选 2-4 小时内计量加入。更优选其余的过氧化物从反应混合物温度被控制在所需反应温度下的时间开始计量加入。从开始时结合使用第一引发剂和少量第二引发剂可以实现快速加热和聚合的快速开始，因为这些引发剂在聚合混合物的加热过程中已经(部分)分解。当聚合混合物达到聚合温度时，可以将其余的过氧化物计量加入该混合物中以控制进一步的聚合速率。优选计量加入是连续的，优选以可变速率进行，因为这可以实现对聚合速率的最准确的控制以及恒定的聚合热输出。第一和第二引发剂的结合确保了最高的引发剂效率和反应器时空产率。这对工业反应器而言是特别重要的。因此，本发明的聚合方法优选在 15m³ 或更大的反应器中进行。

在另一优选实施方案中，在聚合温度或接近聚合温度下配制反应混合物。在下文称为热启动方法的该方法中，不必在开始时加入特定量的第二引发剂并同时随时间计量加入其余的第二引发剂。然而，在该热启动方法中在反应混合物形成以后立即加入至多 30 重量%，优选至多 20 重量%，最优选至多 10 重量%的第二引发剂，而其余的第二引发剂随时间计量加入也可能是有利的。如果使用该程序，则第二引发剂优选作为最后成分加入。如果在反应混合物中存在特定量的阻聚剂(自由基捕获物种)，则该程序是特别优选的。如果存在该自由基清除剂，例如因为它随单体一起引入并且通常在单体中用作稳定剂，则最初计量加入的过氧化物与所述清除剂反应，因此防止了聚合反应的延迟开始。

此外，优选在达到聚合温度以后在该方法中存在两步。在持续至多 90 分钟，优选至多 60 分钟，更优选至多 45 分钟且最少 1 分钟，优选最少 5 分钟，更优选最少 10 分钟的第一步中，计量加入所有第二引发剂的 1-60

重量%，优选 5-40 重量%，从而在该计量加入步骤结束时达到所需的冷却容量，优选最大冷却容量，更优选从安全角度看可以接受的最大冷却容量。然后，在第二步中以控制聚合的量和速率计量加入其余的引发剂(随时间加入)，从而使得在其中至少 10 重量%，优选至少 20 重量%，更优选至少 30 重量%，最优选至少 40 重量%的单体发生聚合的至少一段时间内使用最大冷却容量的至少 92%，优选至少 96%，更优选至少 98%。这通常表示在第二步中使用可变的计量加入速率。

在本发明方法中使用的第一和第二引发剂的总量在聚合方法的常用范围内。通常而言，基于待聚合单体的重量使用 0.01-1 重量%，更优选 0.01-0.5 重量%的引发剂。

计量加入反应器中的部分第二引发剂可以为纯物质形式，或优选为稀溶液或分散体(如悬浮液或乳液)形式。可以使用一种或多种合适的溶剂以稀释引发剂。优选该溶剂在聚合工艺以后的聚合物加工步骤中容易除去(例如醇类)，或者它们所具有的性质使其作为残余物存留在最终聚合物中是可以接受的。此外，可能有利但不一定必要的是该溶剂不会不利地影响溶于其中的引发剂的热稳定性，这可以通过分析该引发剂在所述溶剂中的半衰期温度而证实。合适的溶剂实例是异十二烷。如果计量加入引发剂分散体，则该分散体可以是该引发剂本身或该引发剂的溶液，优选在所述合适溶剂中的溶液。优选该分散体是水溶液。优选引发剂以 0.1-60 重量%，更优选 0.5-25 重量%，最优选 2-15 重量%的浓度计量加入。更稀的引发剂溶液或分散体确保过氧化物与聚合混合物的快速混合，这导致过氧化物的更有效使用。

将第二引发剂与保护性胶体一起计量加入可能是有利的。

为了改进该聚合方法的时空产率，有利的是在压力下降开始后和/或在压力下降过程中的聚合工艺阶段计量加入至少一部分第二引发剂，在压力下降中压力因单体消耗而降低。术语“在压力下降开始后和/或在压力下降过程中”是指聚合反应器中的压力下降期间的时间，包括实际观察到压力下降以前的 30 分钟，优选 20 分钟，更优选 10 分钟，最优选 5 分钟。通常而言，在压力比聚合早期中的(线性外推)压力低 0.2 巴，优选 0.1 巴时就认

为已发生压力的下降。在压力下降开始后和/或在压力下降过程中加入的第二引发剂优选在聚合温度下具有低于 1 小时的半衰期，因为这样的话在形成的聚合物中将残留较少残留量的引发剂。为了进一步降低残留量，优选加入在聚合温度下的半衰期低于 0.05 小时的极快第二引发剂。然而，也可以使用较慢的引发剂。此时可以优选加入能够在任何随后的步骤中中和或破坏残留引发剂以使引发剂在聚合物中的残留量可以接受的清除剂。还可以在使用快和/或极快过氧化物时加入清除剂。

优选在反应器的任何合适的入口点进行计量加入。如果在聚合工艺过程中加入水以例如补偿反应器内容物因聚合反应的收缩，计量加入水的管线也用于计量加入引发剂可能是有利的。应当注意的是如果引发剂的形成足够快，则可以将所述引发剂的原料计量加入管道或滞留容器中，然后从其中将引发剂供入聚合混合物中。或者但不太可取的是将原料加入聚合混合物中的方法。在所有情况下，将搅拌设备和/或换热器加到进料管线上以优化效率可能是有利的。

应注意的是由于使用更稳定的第一引发剂，因此并不优选进行本发明方法以使所有单体的 80% 或更多在 2 小时内聚合。采用如此短的聚合时间，残留第一引发剂的量太高。

聚合方法可以以其中反应混合物主要为单体的本体方法或其中反应混合物通常为单体在水中的悬浮液的悬浮方法进行，或以其中单体通常在水中乳化的乳液或微乳液方法进行。优选本发明方法为本体、悬浮或乳液方法。更优选为悬浮聚合方法。最优选为分批悬浮方法。在这些方法中，必须使用常规添加剂。例如，如果单体以在水中的悬浮液形式存在，则可以存在常规添加剂如表面活性剂、保护性胶体、防污剂、pH 缓冲剂等。根据所需聚合物的类型，可以优选上述方法中的每一种。

在本发明方法中可以使用一种或多种保护性胶体。合适的保护性胶体的实例是如聚乙烯醇(PVA)的保护性胶体，其例如可以是水解度为至少 40%，更优选至少 60%，最优选至少 62% 且水解度至多 90%，更优选至多 85%，最优选至多 80% 的(部分)皂化聚乙酸乙烯酯。如果例如使用两种 PVA，则这两种 PVA 可以具有类似的水解度。还可以考虑两种 PVA 具有

不同水解度。第一 PVA 可以具有上述水解度。第二 PVA 可以具有至少 10%，更优选至少 20%，最优选至少 30%且至多 80%，更优选至多 70%，最优选至多 60%的水解度。如果使用一种以上的 PVA，则所示水解度通常为所用产物的重均水解度。尽管所述 PVA 是本发明方法的优选保护性胶体，但还可以使用其他常规保护性胶体，如纤维素类、水溶性聚合物、油溶性乳化剂或水溶性乳化剂。该纤维素的实例是甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素。水溶性聚合物的实例是聚丙烯酸、明胶、苯乙烯/马来酸共聚物和聚乙基吡咯烷酮。油溶性乳化剂例如为脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯和氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物。水溶性乳化剂的实例是聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯和月桂酸钠。还可以使用上述保护性胶体中两种或更多种的组合。

保护性胶体可以为纯物质形式或可以在合适溶剂中稀释，在 PVA 的情况下该溶剂优选为水或水与醇的混合物。含水溶液可以含有至少 0.05 重量%，更优选至少 0.5 重量%，最优选至少 1 重量%的 PVA，且至多 40 重量%，更优选至多 20 重量%，最优选至多 10 重量%的 PVA。如果需要的话，在实际混入反应混合物中的溶液中的 PVA 用量甚至可以更低，例如当将上述保护性胶体的含水溶液与供入反应混合物中的另外的水一起供入反应器中时。

在本发明方法中采用的保护性胶体的用量在聚合方法中常用的较低范围内。通常而言，基于待聚合单体的重量该范围具有 0.01 重量%，更优选 0.02 重量%保护性胶体的下限，以及 1 重量%，优选 0.3 重量%，最优选 0.15 重量%保护性胶体的上限。当保护性胶体和引发剂同时加入时，这表示不仅包括其中引发剂和保护性胶体同时或一起加入的方法，而且包括其中引发剂和保护性胶体在聚合温度下以交替方式或以任意顺序依次加入或计量加入(各自至少计量加入两次)的方法。本发明方法还包括在压力刚要下降以前计量加入至少一部分胶体。

在聚合以后，按照本领域中的常规方式加工所得(共)聚合物(或树脂)。由本发明的悬浮聚合得到的聚合物例如进行常规干燥和过筛步骤。所得树

脂的特征优选在于在刚刚于 60°C 下干燥 1 小时并过筛以后其含有低于 50ppm, 更优选低于 40ppm, 最优选低于 25ppm 的残留过氧化物。发现该树脂具有优异的热稳定性, 根据 ISO 182-2(1990E)方法用 Metrastat® PSD260 测试炉测量。改进的热稳定性证明该树脂在进行熔融加工步骤以例如形成成型制品时几乎不变色。

实验

使用装有一块挡板、位于三个高度的三个平叶片搅拌器、压力传感器、氯乙烯(VCM)进料管线、氮气吹洗管线、过氧化物进料管线和过氧化物注射点的 10 升 Buchi 反应器根据标准悬浮聚合方法进行实验。向该反应器中加入 4700g 软化水、Alcotex® B72(聚乙酸乙烯酯/乙烯醇)在软化水中的 40.2g 5%溶液, 并用氮气加压到 15 巴。如果没有观察到泄露, 将该反应器在 75 毫巴下(在搅拌的同时)抽空 5 分钟以除去空气, 然后加入 2870g VCM(购自 Akzo Nobel Salt & Base), 然后在 30-60 分钟内将反应器加热到 57°C 的所需聚合温度。在达到稳定的温度以后, 根据需要通过注射点在 1 分钟内、在聚合方法过程中通过过氧化物进料管线或通过这二者计量加入初始过氧化物。通过进料管线计量加入(很)快速过氧化物的方式使最大速率在 0.5-0.65 小时内达到(即 33%/小时)。将冷却容量限制为对应于约 33%/小时(参考实验的最大值)的最大聚合速率的值。当达到 2 巴的压降时通过冷却反应器并对该反应器脱气而停止聚合。在通过抽空除去残余 VCM 以后, 通过过滤、洗涤和干燥得到聚合物。当在该方法过程中计量加入第二引发剂的水分散体时, 从开始加入的水量中减去预期的计量加入的量, 从而使水的总量在反应结束时(或多或少)相同。

实验 1 和 2 以及对比例 A 和 B

使用所述实验设置, 使用常规引发剂(购自 Akzo Nobel 的 Trigonox® EHP)作为第一引发剂。在对比例 A 中使用该引发剂作为唯一的引发剂, 并且发现 656ppm 的用量是使反应混合物维持在 57°C 的所需反应温度时可以使用的最大用量。在对比例 B 中将初始引发剂的该最大用量与第二引发剂的另外用量相结合。

在实施例 1 和 2 中, 使用低于最大用量的第一引发剂用量并与购自

Akzo Nobel 的 Trigonox[®] 187 第二引发剂的水分散体相结合。在该表中以 T incr 报告观察到的最大温度与 57°C 的预设温度的差别。所得聚合物的量作为基于单体的产率(产率)给出。该表进一步给出了所得聚合物的一些性能。Ps_d 为平均聚合物粒度且 DOP 为聚合物孔隙率的度量。还作为聚合速率的度量报告了直到压力下降的时间(CPT)以及直到压力下降到比压降开始时的压力低 2 巴的值的的时间。

实验	TxEHP (ppm)	Tx187 (ppm)	T incr (°C)	产率 (%)	Ps _d (μm)	DOP (%)	CPT (分钟)	到-2 巴的 时间(分钟)
A	656	0	0	83.4	155.3	25.9	197	226
B	656	310	6.0	89.1	154.8	24.8	139	170
1	500	410	0.8	86	153.6	25.5	146	177
2	400	450	0	86.3	161.1	25.5	154	184

从这些结果可以看出，与常规方法相比，在没有观察到反应混合物温度失控的情况下可以实现快得多的聚合速率。

由实验 1 和 2 得到的 PVC 具有良好的感官性能。