

〔10〕中华人民共和国专利局

〔11〕审定号 CN 1005058B



〔12〕发明专利申请审定说明书

〔21〕申请号 87100852

〔51〕Int.Cl⁴

〔44〕审定公告日 1989年8月30日

C08F 14/06

〔22〕申请日 87.2.12

〔30〕优先权

〔32〕86.3.31 〔33〕US 〔31〕846163

〔71〕申请人 B·F·谷德里奇公司

地 址 美国俄亥俄州 44318

〔72〕发明人 罗曼·伯丹·哈里尔科

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

C08F 2/20

代理部

代理人 陈季壮 罗英铭

说明书页数: 附图页数:

〔54〕发明名称 多孔球状 PVC 微粒的改良制造方法

〔57〕摘要

提供一种采用增稠水悬浮聚合工艺, 制备多孔聚氯乙烯树脂微粒的改良方法, 它是在一种水悬浮液中使氯乙烯单体聚合, 其中所述的水溶液介质含有至少一种能使水增稠的分散剂和任意选择的至少一种辅助表面活性剂, 以及至少一种能产生自由基的油溶性引发剂, 其改进在于把所述的自由基引发剂, 以溶液的形式加入反应器, 所述的这种引发剂溶液的溶剂, 其密度等于或小于聚合用单体的密度, 且引发剂溶液的密度比水小。

△
21.

权 利 要 求 书

1.一种在增稠水溶液介质中聚合氯乙烯的方法，它包括：

(a) 将水和至少一种能使水增稠的分散剂加入到一个配有搅拌和冷却装置的聚合容器中；

(b) 搅拌所述的水和所述的分散剂；

(c) 放慢或停止所述搅拌，使液体不致产生湍流；

(d) 将至少一种氯乙烯单体加到聚合容器中，以便在容器中形成两种液体层，即底层为增稠水溶液层，上层为氯乙烯层；

(e) 向上层氯乙烯中加入一种由至少一种引发剂、至少一种溶剂和任意选择的至少一种辅助表面活性剂所组成的溶液，其中所述溶剂的密度等于或小于聚合用的乙烯基单体的密度，而所述的引发剂溶液的密度小于 1.0g/cc ；

(f) 使所述引发剂通过氯乙烯上层扩散；

(g) 增大搅拌使用，以便整个聚合介质被乳化；

(h) 使氯乙烯聚合，以形成多孔的树脂微粒；

(i) 把聚合好的树脂从反应容器中取出。

2.根据权利要求1的方法，其中使水增稠的分散剂是轻度交联的丙烯酸共聚物；辅助表面活性剂是至少一种选自含氧氯乙烯和不含氧氯乙烯表面活性剂的化合物。

3.根据权利要求1的方法，其中所述引发剂溶液包括：(a) 至少一种选自至少带两个碳原子的一种醇和一种烃的溶剂；(b) 至少一种引发剂；和 (c) 至少一种辅助表面活性剂。

4.根据权利要求1的方法，其中在 (a) 中，水和能使水增稠的分散剂在加入聚合容器以前预先混合。

5.一种在增稠水溶液介质中聚合氯乙烯的方法，它包括：

(a) 将至少一种氯乙烯单体加到配有搅拌和冷却装置的聚合容器中；

(b) 加入一种由至少一种引发剂、至少一种溶剂和任意选择的至少一种辅助表面活性剂所组成的溶液，其中所述的密度等于或小于聚合用氯乙烯的密度，所述的引发剂溶液的密度小于 1.0g/cc ；

(c) 搅拌氯乙烯和引发剂溶液，使组合物充分混合；

(d) 放慢或停止所述搅拌，以防止产生湍流；

(e) 将增稠的水通过靠近容器底部的一个管口加至聚合反应器中，所述的水预先与至少一种能使所述水增稠的分散剂相混合；

(f) 在聚合反应器中形成一层增稠水的底层和一层氯乙烯的上层；

(g) 增大搅拌作用，以便使整个介质乳化；

(h) 使氯乙烯聚合，以形成多孔的树脂微粒；

(i) 把聚合好的树脂从反应器中取出。

6.根据权利要求5的方法，其中增稠水的分散剂是一种轻度交联的丙烯酸共聚物；其中溶剂是从一种至少带两个碳原子的醇和一种烃中选取。

7.根据权利要求5的方法，其中，在 (b) 中，由引发剂、溶剂和任意选择的至少一种辅助表面活性剂所组成的引发剂溶液，在加至聚合反应器之前，先与所述的氯乙烯预先混合。

8.根据采用增稠水悬浮聚合工艺制备多孔聚氯乙烯树脂微粒的改良方法，它是在一种悬浮水溶液中使用氯乙烯单体聚合，其中所述的水溶液介质含有至少一种能使水增稠的分散剂、至少一种辅助表面活性剂和至少一种能产生自由基的油溶性引发剂，其改进在于把所述能生成自由基的引发剂以一种溶液的形式加入反应器，所述的这种溶液的溶剂密度，等于或小于聚合用单体的密度，而引发剂溶液的密度则小于 1.0g/cc 。

9.根据权利要求8的方法，其中，所述树脂是平均形状因子大于约 0.9，孔隙率大于约 0.05cc/g 的聚氯乙烯共聚物。

10.一种减少聚合反应器内表面聚合物垢积累的方法，其中氯乙烯单体在自由基引发剂存在下，同最多达 50% 的共聚单体在水悬浮液介质里聚合，其改进在于，把所述引发剂以溶液形式加入到所述单体中，所述的引发剂溶液的溶剂，其密度等于或小于聚合用的单体的密度，而引发溶液的密度则小于 1.0g/cc 。

11.根据权利要求2和7的方法，其中所述的含氧氯乙烯是聚氧氯乙烯 (20) 脱水山梨醇单月桂酸酯。

12. 根据权利要求 2 和 7 的方法, 其中所述的不含氯乙炔的表面活性剂是选自含有脱水山梨糖醇三油酸酯, 脱水山梨糖醇三硬脂酸酯, 脱水山梨糖醇单油酸酯, 丙三醇单油酸酯, 脱水山梨糖醇单棕榈酸酯, 丙三醇单硬脂酸酯和三丙三醇单油酸酯。

13. 根据权利要求 1 和 5 的方法, 其中所述溶剂是异丙醇。

聚氯乙烯 (PVC) 聚合物在全世界大量用来制造各种实用成品。这些聚氯乙烯树脂, 一般制成为各个树脂微粒组成的高流动性粉末来销售。这种树脂微粒然后被挤出或压延成各种形状, 以形成实用制品诸如管子以及房屋板壁。

在树脂挤出过程中, 它的一个重要特点是树脂微粒的形状。如假设粒度和孔隙率都不变, 那么, 树脂微粒越呈球形, 挤出速度也就越快。另外, 球形微粒会有较高的松密度。这样可以节省运输费用。松密度越大, 在同样容积的铁路车厢里便能装入更多磅物品。如今工业用的树脂, 其微粒可以从类似于“爆玉米花”的完全不规则形状变化到类似于畸变“蛋形”的不规则形状。

聚氯乙烯生产者早已试图制造一种球形树脂微粒。过去对这个理想目标的努力, 已经取得了程度不等的成功。其中遇到的一个问题是, 在这种技术里, 什么叫做过于“细”的微粒。在悬浮级 PVC 里, 把粒度小于 52 微米的颗粒称之为“细粒”。这些细粒势必会堵塞干燥装置的滤网, 同时由于它们粒度小, 还会产生粉尘。

制造球形 PVC 微粒中遇到的另一个问题是, 树脂的孔隙率不够。在最终实际应用时, 要求树脂多孔以便于吸收增塑剂。

本发明之前, 制造球形 PVC 微粒所用的增稠的含水悬浮方法, 还引起聚合釜内表面上锅垢积累增多。

如今认为, 树脂颗粒过于“细”、聚合物锅垢积累增多、以及孔隙率差这些问题, 都是因引发剂和辅助分散剂跑入增稠反应介质的水相, 而没有留在乙烯基单体相所引起的。至今所用的进料过程是, 含有增稠分散剂的水先被装入反应釜, 然后再加入乙烯基单体。由于单体较轻, 便漂浮在水层的上部。引发剂和辅助分散剂后加入反应釜。由于它们

比乙烯基单体重, 便穿过单体层沉入水层。

美国专利 3, 620, 988; 3, 706, 722; 4, 229, 547; 4, 360, 651; 4, 458, 057; 以及 4, 435, 524 都涉及到球形 PVC 微粒的制造。在申请期的美国专利申请编号 707, 634 (1985 年 3 月 4 日提出), 讲述一种制造球形 PVC 微粒的方法, 它具有低的玻璃状微粒含量。

聚氯乙烯工业早在追寻和理想的目标是, 制造出的树脂微粒既要呈球形, 还要细粒少, 孔隙率好, 在聚合釜内表面上聚合物锅垢的积累小。

本发明的一个目的是提供一种制造球形 PVC 树脂微粒的方法。这种方法产生的树脂细粒较少。粒度小于 52 微米的微粒可称之为细粒。

本发明的另一个目的是提供一种制造孔隙率合适的球形 PVC 树脂微粒的方法。

本发明还有深一层的目的是为了减少用于制造球形 PVC 树脂微粒的聚合釜内表面上的聚合物锅垢。

从本发明的描述中可以明显看出, 为达到这些和其它目的, 采用了一种改良引发剂加料的方法, 并可在聚合混合物里附加辅助的分散剂。

为了制造多孔的 PVC 树脂微粒, 提供了一种改良方法是, 采用一种增稠的含水悬浮聚合法, 聚合所用的氯乙烯单体存在于含水的悬浮体里, 其中所述的水介质至少含有一种能增稠水的分散剂, 还可以附加至少一种辅助的表面活性剂, 至少一种油溶性游离基型引发剂, 方法的改进是在将游离基型引发剂以溶液形式加料, 其中所述的引发剂溶液的溶剂, 它的密度等于或小于聚合用的单体的密度, 而引发剂溶液则具有比水低的密度。

本发明里所用的聚氯乙烯树脂, 指的是聚氯乙烯均聚物以及氯乙烯同 50% 重量 (在 20% 以内更佳) 的一种或多种至少带一个末端 $\text{CH}_2=\text{C}<$ 基的其它亚乙烯基单体的共聚物。可以同氯乙烯共聚的合适单体有丙烯酸酯类, 例如丙烯酸甲酯; 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸辛酯, 丙烯酸苯酯等; 还有酯酸乙烯酯; 甲基丙烯酸酯类如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丁酯等; 还有苯乙烯及其衍生物, 包括 α -甲基苯乙烯, 乙基苯基苯, 氯代苯乙烯; 还有乙烯基萘; 二烯烃类, 包括丁二烯, 异戊二烯, 氯丁二烯等; 以及任何这些类型单体同其它能与此共聚的亚乙烯基单体组成

的混合物;还有所属技术领域中的普通技术人员所熟悉的其它这类亚乙烯基单体。与氯乙烯能共聚的单体量是共单体的一种选择的函数,对此,所属技术领域中的普通技术人员是十分了解的。本发明的聚氯乙烯聚合物最好是聚氯乙烯均聚物。

采用增稠的含水悬浮聚合方法制备聚氯乙烯树脂,一种合适方法,是根据如美国专利 4,435,524 所揭示的那种聚合工艺,这里放入本文以供参考。

美国专利 4,435,524 实施的悬浮聚合工艺方法,是在整个反应期间快速搅拌反应介质。如果选择合适的分散剂和表面活性剂,便可制造出玻璃状颗粒含量低而松密度高的聚合物球形多孔微粒。这个方法用水作聚合介质,乙烯基单体同水的比例宜在约 1.0—10.0 之间;以大约 1.0—4.0 更佳。本发明在实际用来制造球形 PVC 微粒时,还将详加说明。当然,本发明也可以用来制造非球形 PVC 微粒。

制备球形微粒树脂的这个方法,它的一个重要特点是,聚合反应中为稳定分散的单体液滴,防止它们凝聚,采用了胶体稳定体系或分散体系。该方法中一种重要成份是某种会使水增稠的分散剂。美国专利 3,620,988 揭示了这类增稠剂的实例以及使用方法,这里放入本文以供参考。会使水增稠的分散剂通常是高分子量或交联的分散剂,适宜的浓度是低于 0.2%,最好是低于 0.1%。增稠用的分散剂应至少使含水的反应介质增稠到 Brookfield 粘度 50 厘泊 (20℃测定)。合适的增稠分散剂包括交联的聚丙烯酸聚合物,交联的乙烯马来酸酐聚合物,高分子量聚乙烯醇,高分子量纤维素聚合物,天然增稠剂诸如树胶等。本发明将用某种未充分中和的交联共聚体来加以说明。

一种适用的增稠剂是一种或多种羧酸单体同一种多不饱和化合物生成的、未充分中和的交联共聚体。后者的端基带有许多不饱和聚合性基团,例如某种交联的聚丙烯酸聚合物。鉴于未交联的聚丙烯酸聚合物会产生强烈凝聚的电荷;导致生成非球形树脂,因而交联是必不可少的。交联还能有效防止聚丙烯酸聚合物在水中形成真溶液。基于这点,这些交联的聚丙烯酸聚合物被归于基体不溶于水一类。共聚体的结构虽然对水要有足够的亲合性,在水介质里能明显溶胀;从而使得水增稠,但是不能

溶胀到搅动不开的程度。对水的亲合性差或没有亲合性,而且溶胀不到适当程度的共聚体,不适于本发明的用途。

本发明制造球形微粒时,虽然最好用来中和的交联共聚体作分散剂,也可以采用部分或稍微中和的共聚体起分散作用。在共聚体里加入相当量的一种普通单价碱诸如氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化铵等,便可达到部分中和作用。中和要得到希望的有利结果,容许加入的碱量约为分散剂重量的 0.0%—5.0%。

除了刚才所述用作分散稳定剂的交联共聚体以外,还连同使用至少一种另一类表面活性剂。例如,含聚氧乙烯的表面活性剂或油性不含聚氧乙烯的表面活性剂,它们可以与交联分散剂一起使用。本发明还将描述使用这二种表面活性剂的场合。表面活性剂起到提高聚合物微粒孔隙率的作用,尤其是提高了聚合物的胶体稳定性。交联的聚合分散剂与这类表面活性剂彼此连同使用,得到十分稳定的聚合介质,在这种介质里单体液滴相互发生凝聚的可能性要比单独使用某一种分散剂时远小得多。也就是说,在含羧基的交联分散剂同某些表面活性剂之间,观察到一种协同作用。

本发明制造球形树脂的工艺中,用作胶体稳定剂或分散剂的是不溶于水、未充分中和的交联共聚体,其用量按 100 份重量的单体或聚合物的所有单体计算,可以在约 0.02 份~2.0 重量份的范围内变化。以约 0.03~0.5 重量份的变化范围更适宜。

本发明制造球形树脂的工艺中,PH 的大小控制在约 3.0~4.3 范围内。由于分散剂是由一种或多种羧酸单体组成的未充分中和的交联共聚体,聚合反应是在酸性的 PH 端进行。

至于用来制造球形树脂的交联聚合物分散剂的制备,可使用的单体在相对于羧基的 α , β -位置,至少含有一个活性的碳-碳双键。诸如

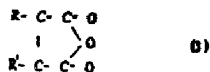


其中, R' 为氢或 $-COOH$ 基, R'' 和 R 各为氢或同某个带双键的碳原子相联结的单价取代基。在这个定义范围内的羧酸包括端基是双键的羧类,诸如丙烯酸

7



或二元羧酸类，诸如马来酸以及通式如下的其它酸酐类

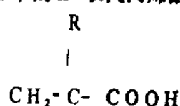


其中，R 和 R' 是单价取代基，特别是从氢、卤基、烷基、芳基、烷基芳基、芳烷基以及环脂基这类基团中选取。

上面通式 (1) 所示的那类羧酸包括相差甚远的物质，诸如丙烯酸类就有如丙烯酸本身，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸， α 和 β -氯代和溴代丙烯酸，还有巴豆酸，马来酸，衣康酸以及许多其它的羧酸。

聚合性酸酐包括任何上述酸类的酸酐，包括混合酸酐以及通式 (3) 所示的那些酸酐，其中有马来酸酐和其它的酸酐。在很多情况下，最好是让一种酸酐单体同诸如甲基乙烯基醚，苯乙烯，乙烯等某种单体共聚。

建议使用通过 α 、 β -单烯烃类不饱和羧酸聚合所制得的共聚物分散剂。推荐的羧酸是丙烯酸类以及通式如下的 α -取代丙烯酸类羧酸



其中，R 是单价取代基，可选自氢、卤素、羟基、羧基、酰胺基、酯基、内酯和内酰胺这类基团。

最受推荐的聚合物分散剂是由轻度交联的丙烯酸共聚体制得。这些分散剂最为有效。

能用作任何羧酸单体或其混合物的交联剂，可以是每个分子含两个或多个聚合性 $CH_2=C<$ 端基的任何一种化合物，就性质上来说，不一定要是单体化合物。这类物质的例子有含羟、聚醚、聚酯、腈、酸酐、酯、醇的多不饱和化合物以及含有一种或多种这些基团和其它官能团的多不饱和化合物。具体来说，可以用二乙烯基苯，二乙烯基萘，低分子量可溶性聚合二烯如聚丁二烯以及其它开链共轭二烯的可溶性均聚物，其中所用可溶性聚合物不能含有大量的共轭双键；还可以用其它烃、酯、醚-

8

酰胺的多不饱和化合物以及其它酯的衍生物，诸如乙二醇二丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，丙烯酸烯丙酯，亚甲基双丙烯酸酯，亚甲基双甲基丙烯酸酯，三烯丙酯三嗪，六烯丙基三亚甲基三砷，以及很多其它的化合物；还可以用多不饱和性醚类，诸如二乙烯基醚，二烯丙基醚，二甲烯丙基醚，二烯丙基乙二醇醚，1, 2-丁二醇，1-苯基-1, 2, 3-丙三醇、丙三醇的二烯丙基、三烯丙基和其它多烯丙基醚。每个分子含 2-7 个或更多个多烯丙基、乙烯基和丁烯基或别的链烯基醚的聚醚，这类聚醚是由多元醇制得；例如碳水化合物糖，所谓的“糖醇”，包括赤鲜醇，季戊四醇，阿糖醇，艾杜糖醇，甘露糖醇，山梨醇，肌醇，棉子糖，葡萄糖，蔗糖和很多其它的醇，还可以用多羟基碳水化合物衍生物的衍生物，相应的多链烯基硅烷，诸如乙烯基和烯丙基硅烷等。这一大类交联剂中，碳水化合物糖，醇的多链烯基聚醚，以及每个分子含有 2-7 个链烯基醚的其它多羟基碳水化合物型衍生物尤其有用。这种物质可以通过一种链烯基卤化物，同一种或多种羟基碳水化合物衍生物的强碱溶液发生 Williamson 型合成轻而易举地制成。所述的链烯基卤化物，诸如烯丙基氯，烯丙基溴，甲基烯丙基氯，丁烯基氯等。

作为本发明悬浮聚合方法里胶体稳定剂用的交联聚合物，在制造它所用的单体混合物中，应当有两种按一定比例的基本单体材料，不过，精确的比例将随着要求的聚合物特性而大大改变。少量的多链烯基聚醚能同羧酸单体很快共聚，多链烯基聚醚对羧酸单体的交联作用是如此强烈，只要用总混合物重量的 0.1% 那样少的量，就可以使制得的交联聚合物在水和溶剂里的溶解度大大降低。如果加入量为聚醚重量的 0.1% 到 4.0%，更推荐的是 0.2% 到 2.5%，得到的是对水十分敏感的不溶水的聚合物，在用丙烯酸作单体时尤其如此。如用 0.1%-6.0%，特别是 0.2%-5% 聚醚同马来酸酐共聚，也能得到有用的分散剂。在这种二元共聚物或双料共聚体里，这意味着单体混合物的其余部分将是羧酸单体。

用来制造多组分共聚体的单体比例可按大致相同的方式变化。但是，一般要求采用这么多的这种或多种羧酸单体，以及还是那样少的别的单体组分，以符合所要求的不溶水性和其它性质。因此，

5

在这些共聚体里,这种或多种羧酸单体决不应少于25%,最好不要低于40%(按单体混合物总重量计算)。多组分共聚体可从下面的单体混合物制得:25%—95%的一种羧酸单体如丙烯酸,0.1%—30%的一种多烯基聚醚如蔗糖的某种多烯丙基聚醚;以及5.0%—74.9%的一种或多种辅助单体。推荐的多组分共聚体是由以下的单体混合物聚得到的三元聚合物:40%—95%重量的丙烯酸,0.20%—2.5%重量的多烯丙基聚醚如蔗糖的多烯丙基聚醚,以及4%—59%的一种或多种辅助单体诸如马来酸酐,N-甲基丙烯酰胺,甲基乙烯基醚,乙基乙烯基醚,正-丁基乙烯基醚等,以及马来酸酐同某种乙烯基烷基醚如乙烯基甲基醚,以及某种多烯丙基聚醚的混合物,其中,乙烯基醚和多烯丙基聚醚的克分子总数大体上相当于所含马来酸酐的克分子数用。应当记住的是,在上面的比例中,如果单体里有两种使用了最大用量,那么,别的单体用量必须少于最大用量。

制造多组分共聚体适用的辅助单体是含一个 $\text{CH}_2=\text{C}<$ 端基的单烯烃类亚乙烯基单体,诸如苯乙烯,氯代苯乙烯和乙氧基苯乙烯等,丙烯酰胺,N-甲基-丙烯酰胺,N,N-二甲基丙烯酰胺,丙烯腈,甲基丙烯腈,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸2-乙基酯,甲基丙烯酸甲酯,醋酸乙烯酯,苯甲酸乙烯酯,乙烯基吡啶,氯乙烯,偏氯乙烯,偏氯溴乙烯,乙烯基吡啶,乙烯基吡咯酮,甲基乙烯基醚,乙基乙烯基醚,正-丁基乙烯基醚,甲基乙烯基醚,乙烯,异丁烯,马来酸二甲酯,马来酸二乙酯以及许多别的单体。除了上述的单烯烃类单体外,很多二乙烯基二链烷烯基或别的多官能团酯类,酰胺类酯类,酮类等,都可用来制造多组分共聚体,尤其是那些多官能团单体,它们名义上用作交联或起不溶性作用的单体,但又易于皂化和水解产生额外的羟基,羧基和其它亲水性基团。例如,丙烯酸和二乙烯基醚的共聚体不溶于水,但是在放置中可能由于二乙烯基醚交联键的水解和断裂,便会逐渐溶入水中。强碱或酸的存在使溶解作用加速。光谱分析进一步证实在聚合物中存在非羧酸羟基。同样,二元酯类,诸如马来酸二烯丙基酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,丙烯酸酐,丙烯酸 β -烯丙氧基丙烯酸酯的及很多别的二元酯,都容易被碱或酸皂化或水解,引入额外的羟基和/或羧

基。在这些辅助单体中,已经发现,N-甲基丙烯酰胺,甲基乙烯基醚,乙基乙烯基醚以及二乙烯基醚,对制造未充分中和的交联共聚体特别有用,从而可用作乙烯基单体悬浮聚合的基本不溶性的分散剂。在本发明的方法中,还建议与这种水不溶性交联聚合物分散剂一起,使用别的表面活性剂。其中令人满意的有含非离子型表面活性剂的水溶性聚醚。下面这些通类是这种有用的聚醚的例子:(1)聚氧乙烯烷基酚类;(2)聚氧乙烯醇类;(3)脂肪酸的聚氧乙烯酯类;(4)聚氧乙烯烷基胺类;(5)聚氧乙烯烷基酰胺类。上面指定的种类中可以举出的表面活性剂例子如下:聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单油酸酯,聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯,聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇棕榈酸酯,聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇硬脂酸酯,聚氧乙烯(40)硬脂酸酯,聚氧乙烯(50)硬脂酸酯,混合脂肪酸和树脂的聚氧乙烯酯类,聚氧乙烯(20)棕榈酸酯,聚乙二醇单月桂酸酯,聚乙二醇单油酸酯,聚乙二醇蓖麻醇酸酯,聚乙二醇单硬脂酸酯,聚乙二醇二硬脂酸酯,聚氧乙烯(25)硬脂酸酯,聚氧乙烯(40)硬脂酸酯,聚氧乙烯(25)蓖麻油,聚氧乙烯(52)蓖麻油,聚氧乙烯(9)月桂酸酯,聚氧乙烯(15)树脂酸酯,聚氧乙烯(9)月桂基醚,聚氧乙烯(12)月桂基醚,聚氧乙烯(23)月桂基醚,聚氧乙烯(6)十三烷基醚,聚氧乙烯(10)十三烷基醚,聚氧乙烯(10)油基醚,聚氧乙烯(20)油基醚,聚氧乙烯(50)油基醚,聚氧乙烯(15)十六烷基硬脂酸基醚,聚氧乙烯(20)硬脂酸基醚,聚氧乙烯(30)硬脂酸基醚,聚氧乙烯(8)十三烷基醚,聚氧乙烯(9)壬基苯基醚,聚氧乙烯(21)椰子酯等。上述的化合物有很多的官能团,因此有可能作出名目繁多的改性,还可以使用所述化合物的混合物。

不含聚氧乙烯的表面活性剂最好同一种含聚氧乙烯的表面活性剂和不溶水的交联聚合物分散剂一起使用。合适的不含聚氧乙烯的表面活性剂有从脱水山梨糖醇酯族或甘油或聚丙三醇酯族,以及聚乙醇醇得来的那些化合物,它们不含有聚氧乙烯链段。可以举出的这些表面活性剂的例子有脱水山梨糖醇三油酸酯,脱水山梨糖醇三硬脂酸酯;脱水山梨糖醇单油酸酯,脱水山梨糖醇单棕榈酸酯,丙三

醇单油酸酯, 丙三醇单硬脂酸酯, 三丙三醇单油酸酯, 水解 72.5% 的聚酯酸乙烯酯等。

含聚氧乙烯的表面活性剂的用量, 以每 100 重量份数的单体计算; 约为 0.005~1.0 重量份数, 又以约 0.0075~0.5 重量份数为佳。不含聚氧乙烯的表面活性剂的用量, 以同样方式计算, 约为 0.005~0.2 重量份数, 又以 0.02~0.1 重量份数为佳。

可用于本发明方法的单体可溶性或油溶性的引发剂是链烷酰基、芳酰基、烷芳酰基以及芳烷酰基的二过氧化物和一氢过氧化物类, 偶氮化合物类, 过氧酯类和其它自由型催化剂。可举出的这样的引发剂的例子有: 过氧化苯甲酰, 过氧化月桂酰, 过氧化二乙酰, 异丙苯过氧化氢, 过氧化甲乙酮, 二异丙基苯过氧化氢, 过氧化 2, 4-二氯苯甲酰, 过氧化萘酰, 过苯甲酸叔丁酯, 过苯二甲酸二叔丁酯, 过碳酸异丙酯, 过氧化乙醚环己烷磺酰, 二仲丁基过氧重碳酸酯, 过氧新癸酸 5-丁酯, 过氧重碳酸二正丙酯, 偶氮二异丁腈, x, x' -偶氮二异丁腈酯, 2, 2-偶氮双-(2, 4-二甲基戊腈), 以及许多其它化合物。使用何种特定的自由基引发剂将取决于聚合用的单体物质, 聚合物的分子量, 色泽要求和聚合温度等。迄今为止, 关于所使用的引发剂的量, 已发现以 100 重量份数聚合的单体为基准, 大约 0.005~1.00 重量份数的量是令人满意的, 又以大约 0.01~0.2 重量份数的量为最佳。

本发明的悬浮聚合方法可在单体物质聚合的任何常用温度下进行, 最好, 采用大约 25℃~100℃ 的温度。为了在聚合工艺中对温度进行控制, 反应介质要同用水、盐水、蒸发等方式冷却的冷却面相接触。这是通过使用一台夹套式聚合反应釜进行的。在反应釜中, 冷却物质在整个聚合反应中通过夹套进行循环。由于大多数聚合反应都是放热的, 因此, 冷却是必不可少的。理所当然, 如果需要的话, 加热介质也可通过夹套进行循环。

为了使微粒细碎度得到改善, 减少聚合物锅垢的积累, 改善微粒的孔隙率, 在聚合反应成份装入反应釜时, 将引发剂和辅助的表面活性剂 (如果使用的话), 在预聚合时间维持在乙烯基单体层。

如果引发剂以这种或水乳液的形式加入, 它将穿过密度较低的单体层下沉, 进入反应釜底部 P

增稠的水层。对于比单体重量的辅助表面活性剂也是如此。这种辅助表面活性剂和引发剂乳液液滴, 停留在空间上稳定的单体液滴之外的水相里。因而必须穿过保护性的胶体层扩散到各单个单体液滴中。

申请人意外地发现, 用本发明改良的方法可解决把引发剂和辅助表面活性剂保持在单体层的问题。辅助表面活性剂和引发剂在同其它聚合成份混合前, 先与一种适宜的溶剂相混合, 形成一种溶液。如果不使用辅助表面活性剂, 那么, 单是用引发剂与溶剂相混合。当辅助表面活性剂和引发剂与溶剂一起混合时, 该溶剂应对于所有辅助表面活性剂和引发剂都是互溶剂。而且, 溶剂必须具有等于或小于氯乙烯单体的密度。氯乙烯单体的密度为 0.848/cc。溶剂还不能导致胶体电荷的不稳定, 以致干扰悬浮液的胶体稳定性。

另一种方法是在混合物加入到聚合容器之前, 先使辅助表面活性剂与氯乙烯单体预混, 然后将引发剂作为一种溶液加入, 其中溶剂的密度等于或小于氯乙烯的密度, 而且不会由此导致胶体的不稳定性。

适宜的溶剂例子是 C_2 或较高级的醇, 例如乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 仲丁醇, 叔丁醇, 正戊醇, 仲正戊醇, 己醇等。虽然甲醇是引发剂的溶剂, 但它却不溶某些辅助表面活性剂。因此, 只有甲醇会溶解引发剂溶液中全部成份时, 它才是适宜的; 如果溶液中仅有引发剂, 那么甲醇也是适宜的溶剂。另外, 烃基溶剂诸如乙烷等是适宜的溶剂。推荐的溶剂是异丙醇。只要溶剂满足下述三项指标, 它的选择并不关键: (a) 对于引发剂溶液中所有物质都是互溶剂, (b) 具有等于或小于聚合单体的密度, (c) 不会导致胶体不稳定。

引发剂溶液通常具有高达 75% 的固含量。引发剂溶液总的固含量以大约 10%~50% 为宜, 又以大约 15%~30% 为更佳。引发剂溶液应具有小于 1.0g/cc 的密度。这样, 它就不会沉入水层。

反应釜加料工序

在下述步骤中, 说明本发明聚合反应釜的加料工序:

(a) 将水和增稠分散剂加入到聚合反应釜中。增稠分散剂可按这样的方式投料, 但最好作为同水的浓缩混合物加入反应釜。水和增稠分散剂可以在投入聚合反应釜之前预先混合。所用的水最好

是软化水。

(b) 搅拌水和增稠分散剂的混合物，直至形成乳化液。

(c) 放慢或停止搅拌以防止产生湍流。

(d) 将聚合用的单体加入反应釜，以便所述单体漂浮在乳化增稠水溶液的上层。

(e) 将由某种溶剂和自由基引发剂以及任选的辅助表面活性剂所组成的溶液投入反应釜中。如果辅助表面活性剂与引发剂溶液不能互相混合，那么，它们在投入反应釜之前应预先与单体混合。

(f) 使引发剂溶液扩散入单体层。

(g) 加快搅拌，以便整个聚合介质乳化。

(h) 进行聚合直至达到所要求的聚合度。

另一种加料方法是，首先将单体同含引发剂和辅助表面活性剂的溶液一起加入反应釜中。当然，引发剂溶液在加入反应釜之前可预先与单体混合，在这种情况下，物料加入反应釜后就可不必搅拌。而后，充分搅拌这种混合物。稠化水预先用水混入增稠分散剂制成，它经过反应釜一个底部加入口加至釜的下部，然后重新开始搅拌并进行聚合。

本发明制备的聚合物微粒，它们重均直径约大于 70 微米。通常，聚合物微粒的重均直径小于 1000 微米。对于大多数用途，聚合物微粒宜在大约 70 微米~大约 500 微米范围，又以约 100 微米~约 400 微米为最佳。重均粒径小于 70 微米的树脂往往是粉末状的，而且易聚集静电，这样，就不能符合挤出工艺的要求，例如制管。

本发明制备的树脂微粒呈球形。一种测量树脂球形的很好方法，是用光学法测定其形状因子。微粒形象投射在一块平板表面上，形成二维图像，采用圆内切和外切树脂微粒的平面图像，测定微粒的形状因子。内切圆与外切圆的直径之比便是称为形状因子的数值。

对于一个理想的圆，内切圆和外切圆将具有相同的直径，因此形状因子将是 1.0。形状因子越接近 1.0，颗粒就越圆。

按照本发明制备的树脂微粒，其形状因子约大于 0.9，以大于约 0.93 为宜，最好约为大于 0.95。

在假定孔隙率和粒径相同的情况下，形状因子大的微粒树脂比形状因子小的有更高的松密度。原因很简单，球形物体的堆积比不规则物体更紧密。当本发明制得的树脂用于硬质制品诸如管子和板壁

时，松密度宜大于 0.58g/cc，以大于 0.62g/cc 为更佳。用于软质制品用途的树脂，松密度宜大于 0.5g/cc。作软质品的树脂，松密度较低，是由于它的孔隙率较高的结果。与非球形树脂相比，松密度增大的球形树脂提高了运输和贮藏效率，也就是说，在一定车厢体积内，可贮藏或运输更多磅树脂。另外，在别的因素不变的情况下，提高松密度和球形，增大了挤出机产量，这意味着在一台给定的挤出设备中可生产出更多的诸如管子的成品。

按本发明制备的球形树脂微粒，其孔隙率为约 0.05cc/g~约 0.5cc/g (用水银孔率计测定)。对于硬质制品用途，孔隙率宜在约 0.1cc/g~约 0.25cc/g；而对于软质制品用途，孔隙率宜在约 0.25cc/g~约 0.4cc/g。

为进一步说明本发明，给出了下面的具体实施例。当然，它只是用来举例说明，并不是某种意义的限制。在实施例中，所有份数和百分率除特别指出外均以重量计。

实施例 I

在本实施例中，用美国专利 4,360,651 讲述的方法作一个对照试验。将引发剂和辅助表面活性剂以固含量 40% 的水乳化液形式加入到聚合反应釜中，所使用的聚合配方如下：

(1) 聚氧乙烯 (20) 脱水山梨糖醇单油酸酯

(2) 脱水山梨糖醇单油酸酯

使用一台配有搅拌和冷却装置的 4200 升不锈钢反应釜，在 57℃ 进行聚合，直至 80% 单体转化成聚合物，然后用双酚 A 使反应急速终止。而后，将所制备的树脂经汽提除去残余单体并予以干燥，得到自由流动的树脂微粒。

用于本实例的反应釜加料工序，是先将水与聚丙烯酸分散剂搅拌混合，然后关掉搅拌器，将氯乙烯单体经过顶口加入到反应釜中。这就产生了两层透明层，单体相浮在水相的上部。然后将含有引发剂和辅助表面活性剂的水乳化液由顶口加入到单体相中，并静置 5 分钟。然后重新开始搅拌并进行聚合。

实施例 II

本实施例的提出是为了表明本发明的方法，其中，引发剂和辅助表面活性剂是以异丙醇溶液形式加入反应釜。所用的聚合配方如下：

(1) 聚氧乙烯 (20) 脱水山梨糖醇单油酸酯

(2) 脱水山梨糖醇单油酸酯

如实例 I 同样的工序和反应釜尺寸进行本实施例的反应, 只是引发剂和辅助表面活性剂是以异丙醇溶液的形式加入反应釜, 而不是如实施例 I 那样的水乳液的形式投料。

实施例 III

提出本实施例是为了表明另一种实施本发明的方法。本实施例的工序是, 先将氯乙烯单体同含引发剂和辅助表面活性剂的异丙醇溶液一起加入到反应釜中, 将该混合物搅拌 15 分钟, 然后停止搅拌。在反应釜外面的另一个容器中将水和分散剂预先混合, 然后把水相由底口加入到反应釜中。这产生了两层液体, 上层的乙烯基单体层浮在底层的水层上。然后重新开始搅拌, 并用实施例 I 和 II 相同的温度, 反应釜大小和转化百分率进行聚合。

所使用的聚合配方如下:

(1) 聚氯乙烯 (20) 脱水山梨糖醇单油酸酯

(2) 脱水山梨糖醇单油酸酯

测试由实施例 I、II 和 III 制得的树脂性质, 包括粒度, 孔隙率, 松密度以及细粒量, 后者是用粒度小于 75 微米的粒子所占的重量百分数以及粒度小于 52 微米的粒子数目和粒子体积所占百分数来测定, 结果示于表 I。

上面的结果表明, 当引发剂按照本发明以异丙醇溶液形式加料 (例 II 和例 III), 制得的树脂的孔隙率得到改进。另外, 采用本发明可使细粒量, 也就是粒度小于 52 微米的小微粒量大大减少。这种粒度的粒子数目所占百分数, 由对照例 I 的 49.1%, 分别降低到本发明例 II、例 III 的 17.2% 和 6.3%。粒度小于 52 微米的粒子所占体积百分数, 分别由对照例 I 的 1.12% 降低到本发明例 II、例 III 的 0.20% 和 0.03%。按照本发明方法, 使制得树脂的细粒量减少, 这给聚氯乙烯生产得益非浅。这种细粒会带来产生粉尘并往往堵塞装置过滤器的麻烦。采用本发明所观察到的孔隙率增大, 表明更多的辅助表面活性剂是在单体相而不是在水相里。

所有上面这些实例表明, 这样制得的树脂呈球形, 其证据是, 它们的平均形状因子大于 0.9。

使用本发明方法 (实例 II 和 III), 同实例 I 的对照方法相比较, 反应釜壁上聚合物的垢垢也大大减少。如果采用对照实例 I 的方法, 反应釜在每次聚合完后必须加以清洗, 而用本发明的方法, 在反

应釜需要清洗之前, 聚合次数可以高达 7 次。

本发明制备的树脂可用于许多用途, 它们可以同稳定剂、润滑剂、增塑剂、填充剂、以及色料等相混合。这种组合物可以挤出制成管子 and 住房板壁或压延成膜或片材制品。

成份	重量份数
氯乙烯	100
软化水	150
聚丙烯酸分散剂	0.060
含聚氧乙烯的辅助表面活性剂(1)	0.025
不含聚氧乙烯的辅助表面活性剂(2)	0.050
过氧化二碳酸二仲丁酯	0.030
双酚 A	0.040

成份	重量份数
氯乙烯	100
软化水	150
聚丙烯酸分散剂	0.075
含聚氧乙烯的辅助表面活性剂(1)	0.025
不含聚氧乙烯的辅助表面活性剂(2)	0.050
过氧化二碳酸二仲丁酯	0.030
异丙醇	0.230
双酚 A	0.040

成份	重量份数
氯乙烯	100
软化水	150
聚丙烯酸分散剂	0.060
含聚氧乙烯的辅助表面活性剂(1)	0.025
不含聚氧乙烯的辅助表面活性剂(2)	0.050
过氧化二碳酸二仲丁酯	0.030
异丙醇	0.139
双酚 A	0.040

表 1

测试项目	制备树脂来源		
	实例 I (对照)	实例 II	实例 III
平均粒径 (微米)	202	231	214
孔隙率(cc/g) (3)	0.151	0.197	0.190
表现松密度(g/cc)	0.630	0.609	0.632
粒度小于75微米的粒子所占重量百分数	2.44	1.50	0.50
粒度小于52微米的粒子数目所占百分数	49.1	17.2	6.3
粒度小于52微米的粒子数目所占百分数	1.12	0.20	0.03
(3) 按照 ASTM D-2873 测定			
(3) 按照 ASTM D-1895 测定			