



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103732668 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280039654. 4

代理人 李静 黄丽娟

(22) 申请日 2012. 08. 06

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08K 5/05(2006. 01)

10-2011-0088862 2011. 09. 02 KR

C08F 14/06(2006. 01)

10-2012-0011522 2012. 02. 03 KR

B01J 20/22(2006. 01)

10-2012-0011621 2012. 02. 06 KR

C08F 6/10(2006. 01)

10-2012-0051703 2012. 05. 15 KR

C08L 27/06(2006. 01)

10-2012-0051705 2012. 05. 15 KR

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 101613429 A, 2009. 12. 30, 说明书第 5 页第 6 段至第 6 页第 8 段以及第 7 页第 1 段, 第 6 段, 以及实施例 1.

2014. 02. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 1993239145 A, 1993. 09. 17, 权利要求 1, 第【0016】—【0017】,【0023】段以及表 1, 表 2.

PCT/KR2012/006220 2012. 08. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

US 6949601 B1, 2005. 09. 27, 第 2 栏第 65 行至第 3 栏第 32 行.

W02013/032142 KO 2013. 06. 13

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

审查员 杜亚梅

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李玹燮 陆灵奭 金汉洪

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

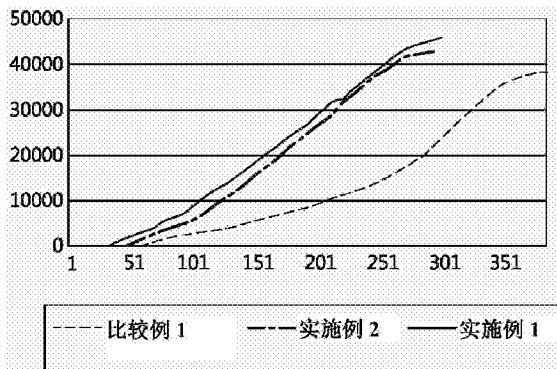
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

高功能性聚合用添加剂以及使用该添加剂制备氯乙烯种子的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备氯乙烯种子的方法, 包括: 向水介质中加入氯乙烯单体、乳化剂和聚合引发剂, 使用均化泵均化液滴, 以及使均化的液滴聚合。通过在加入用作单体吸收促进剂的高级脂族醇后进行聚合然后进行均化, 所述方法将残留单体降至最低限度, 从而提供了一种更加稳定的胶乳; 另外, 通过提高聚合过程中的单体消耗效率而改善了生产率, 并降低了附着物的生成量。此外, 通过将本发明的氯乙烯类种子应用于氯乙烯树脂的种子乳液聚合中, 改善了聚合反应性, 有效减少了种子乳液聚合的反应时间, 控制了较小和较大粒子的尺寸, 从而使氯乙烯树脂的粒径得到了控制。



1. 一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂, 包含选自 C₈高级脂族醇和 C₁₀高级脂族醇的混合物、C₁₂高级脂族醇和 C₁₄高级脂族醇的混合物以及 C₁₂高级脂族醇和 C₁₈高级脂族醇的混合物中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的单体吸收促进剂, 其中, 该单体吸收促进剂是在水中的溶解度为 10,000 至 0.001mg/L 的高级脂族醇。

3. 一种制备氯乙烯种子的方法, 包括:

向水介质中加入氯乙烯单体、乳化剂和聚合引发剂;

使用均化泵均化液滴; 和

使均化的液滴聚合,

其中, 在聚合前加入单体吸收促进剂, 并在均化后进行聚合,

其中, 所述单体吸收促进剂为选自 C₈高级脂族醇和 C₁₀高级脂族醇的混合物、C₁₂高级脂族醇和 C₁₄高级脂族醇的混合物以及 C₁₂高级脂族醇和 C₁₈高级脂族醇的混合物中的一种。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述单体吸收促进剂是在水中的溶解度为 10,000 至 0.001mg/L 的高级脂族醇。

5. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 使用 0.1 至 10phm 的所述单体吸收促进剂来制备氯乙烯聚合物。

6. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述聚合在 40 至 50℃ 的温度下进行 9 至 12 小时。

7. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 该方法包括:

进行溶胀加速, 包括向预混罐中加入聚合用水、氯乙烯单体、乳化剂和单体吸收促进剂, 然后搅拌制得混合物;

使所述混合物通过旋转均化器来均化该混合物; 和

在反应器中使均化的混合物聚合。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 基于 100 重量份的所述氯乙烯单体, 所述聚合用水的加入量为 20 至 150 重量份, 所述乳化剂的加入量为 0.1 至 10 重量份, 所述单体吸收促进剂的加入量为 0.1 至 10 重量份。

9. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述乳化剂包括选自十二烷基硫酸钠 (SLS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十二烷基烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基硫酸铵 (ALS)、鲸蜡硬脂醇硫酸酯钠、月桂基乙醚硫酸钠 (SLES) 和琥珀酸盐中的至少一种。

10. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述溶胀加速包括在 0.1 至 5kg/cm² 的压力下搅拌所述组分 5 至 60 分钟。

11. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述均化使用均化泵进行 1 至 3 小时, 所述旋转均化器的循环次数为 10 至 150 次, 且转子 - 定子间隙为 0.05 至 10mm。

12. 一种用于氯乙烯树脂的基于单体吸收促进剂的组合物, 包含:

氯乙烯单体;

乳化剂;

引发剂; 和

阻聚剂,

其中, 所述基于单体吸收促进剂的组合物还包含根据权利要求 1 所述的单体吸收促进

剂,

其中,所述单体吸收促进剂为选自 C₈高级脂族醇和 C₁₀高级脂族醇的混合物、C₁₂高级脂族醇和 C₁₄高级脂族醇的混合物以及 C₁₂高级脂族醇和 C₁₈高级脂族醇的混合物中的一种。

13. 根据权利要求 12 所述的用于氯乙烯树脂的基于单体吸收促进剂的组合物,其中,所述高级脂族醇同时用作单体吸收促进剂和辅助乳化剂。

14. 根据权利要求 12 所述的用于氯乙烯树脂的基于单体吸收促进剂的组合物,其中,相对于所述氯乙烯单体,所述单体吸收促进剂的含量为 0.1phm 至 10phm。

15. 一种聚合胶乳的方法,所述方法使用根据权利要求 14 所述的用于氯乙烯树脂的基于单体吸收促进剂的组合物,

所述方法包括:

向用于胶乳聚合的反应器中加入反应用水、引发剂、阻聚剂、单体吸收促进剂、氯乙烯单体和乳化剂,然后进行均化和聚合。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,所述单体吸收促进剂的种类和用量根据所要制得的最终糊状氯乙烯树脂的粒径来控制。

17. 一种由根据权利要求 15 所述的胶乳聚合方法制得的糊状氯乙烯树脂,其中在相同的均化条件下,最终糊状氯乙烯树脂的粒径(MV)根据所使用的高级脂族醇的种类和用量而改变。

18. 一种氯乙烯种子,其由根据权利要求 3 至 11 中任意一项所述的方法制备。

19. 一种糊状氯乙烯树脂,其通过使用 3 至 15phm 根据权利要求 18 所述的氯乙烯种子作为第一种种子,在 50 至 65°C 下进行种子乳液聚合 4 至 6 小时而制得。

高性能聚合用添加剂以及使用该添加剂制备氯乙烯种子的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂以及使用该促进剂制备氯乙烯种子的方法。更具体而言,本发明涉及一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂,以及使用该促进剂制备氯乙烯种子的方法,其中,在聚合前加入用作制备氯乙烯树脂用单体吸收促进剂的高级脂族醇而将残留单体的量降至最低限度,从而制得更稳定的胶乳,并提高聚合过程中的单体消耗效率和聚合反应性。

背景技术

[0002] 糊状氯乙烯树脂是全世界广泛用于家庭和工业应用的通用树脂,该树脂通过例如乳液聚合、微悬浮聚合或种子乳液聚合的常见方法来制备。

[0003] 根据种子乳液聚合法,糊状氯乙烯树脂通过如下方法制备:在聚合初期加入具有不同平均粒径的两种种子,并在使氯乙烯单体与所述种子反应的过程中使得氯乙烯单体生长以制备最终的胶乳粒子。

[0004] 在这两种种子中,第一种种子通过加入氯乙烯单体、乳化剂和脂溶性聚合引发剂,使用转子-定子型均化泵均化这些组分,并使所得物质聚合来进行制备。第二种种子通过乳液聚合法来制备。第一种种子的粒子中包含脂溶性聚合引发剂,从而具有固有的反应位点。因此,必须在第一种种子的聚合过程中加入过量的引发剂而使得聚合结束后粒子中残留有适量的引发剂,以便在种子乳液聚合过程中促进聚合反应的引发。

[0005] 通常而言,将聚合温度调节至 50°C 或低于 50°C 的较低水平,并使用例如月桂基过氧化物 (LPO) 的半衰期较长的引发剂,以便使预定量的引发剂在第一种种子的粒子中保持不分解。第一种种子的粒子尺寸以及残留引发剂的种类或含量都是极大地影响聚合反应性的因素。因此,对于有效控制这些因素以改善聚合反应性的方法存在需求。

[0006] 根据所需的应用和物理性能,除上述单体和乳化剂外,还使用多种添加剂以用于制备氯乙烯树脂的聚合反应。可以加入离子型或非离子型乳化剂来改善胶乳的稳定性,或者可以使用酸或碱来控制氢离子的水平。在所述离子型和非离子型乳化剂中,用作非离子型乳化剂的物质的变化程度相当大,而结果会根据非离子型乳化剂的种类而改变。因此,对于适合所需应用的物质的选择非常重要,而所需的性能可以由此而容易且简便地获得。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂,该促进剂在氯乙烯聚合反应后将影响最终胶乳物理性能的残留单体的量降至最低限度而制得更加稳定的胶乳,额外提高聚合过程中的单体消耗效率,改善生产效率,并降低附着物 (scale) 的生成量。

[0009] 本发明的另一个目的是提供用于糊状氯乙烯树脂的氯乙烯种子,通过在所述氯

乙烯种子进行均化前加入特定种类的单体吸收促进剂,使该氯乙烯种子在用于种子乳液聚合时表现出优良的聚合反应性。

[0010] 技术方案

[0011] 当根据本发明制备所述种子时,该种子中包含的单体吸收促进剂在乳液聚合过程中对液滴进行稳定,并在应用于主聚合时提高将氯乙烯单体引入种子中的速率和浓度,从而改善了反应性,因此能够制备出平均粒径较大的糊状氯乙烯树脂而不增加附着物的生成。另外,基于这种树脂,可以改善塑溶胶的性能,例如粘度。

[0012] 本发明的上述目的以及其它目的可以通过本发明的下述内容来实现。

[0013] 根据本发明的一方面,以上和其它目的可以通过提供一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂来实现,所述单体吸收促进剂由下面的通式 1 表示。

[0014] [通式 1]

[0015]



[0016] 其中 n 为 4 至 24 的整数。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供一种制备氯乙烯种子的方法,包括:向水 介质中加入氯乙烯单体、乳化剂和聚合引发剂,使用均化泵均化液滴,和进行聚合,其中,在聚合前加入由下面的通式 1 表示的单体吸收促进剂,并在均化后进行该聚合。

[0018] 根据本发明的另一方面,提供由所述制备氯乙烯种子的方法制得的氯乙烯种子,其中,所制得的氯乙烯种子的粒径 (MV) 在相同的均化条件下,根据所使用的高级脂族醇的种类和用量而改变。

附图说明

[0019] 图 1 为曲线图,其显示了根据本发明的实施例和比较例在使用单体吸收促进剂和不使用单体吸收促进剂的情况下,除热总累积量作为聚合时间的函数;

[0020] 图 2 为示出了根据本发明实施方案的制备氯乙烯种子的方法的示意图;

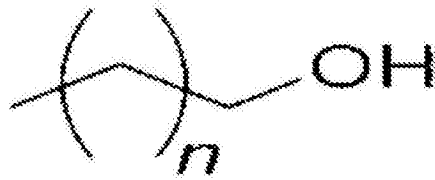
[0021] 图 3 为显示了平均粒径随单体吸收促进剂种类变化的改变的曲线图。STD 表示在不使用单体吸收促进剂的情况下的粒径。

具体实施方式

[0022] 根据本发明,提供一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂,由下面的通式 1 表示。

[0023] [通式 1]

[0024]



[0025] 其中 n 为 4 至 24 的整数。

[0026] 本发明通过在聚合前加入用作所述单体吸收促进剂的高级脂族醇,将残留单体的量降至最低限度。

[0027] 用于聚合的所述高级脂族醇具有下面的结构。该高级脂族醇在氯乙烯树脂的聚合过程中加入。

[0028] [通式 1]

[0029]



[0030] 其中 n 为 4 至 24 的整数,所述高级脂族醇可以为不饱和的或饱和的。

[0031] 具体而言, n 为 4 至 24 的整数,更具体而言, n 为 8 至 18 的整数。在该范围内,有助于向胶乳粒子内部的渗透。

[0032] 所述高级脂族醇为 C_8 - C_{18} 高级脂族醇,具体选自 C_8 高级脂族醇、 C_{10} 高级脂族醇、 C_{12} 高级脂族醇、 C_{14} 高级脂族醇、 C_{16} 高级脂族醇、 C_{18} 高级脂族醇及其混合物。

[0033] 即,所述高级脂族醇可以是 C_8 高级脂族醇和 C_{10} 高级脂族醇以 $C_8:C_{10}=0 \sim 100:0 \sim 100$,更具体以 $C_8:C_{10}=0 \sim 55:0 \sim 45$ 的重量比的混合物。另外,可以单独使用 C_{12} - C_{18} 脂族醇化合物或其混合物。各脂族醇化合物的含量可以为 0 至 100 重量%,特别是, C_{12} 或 C_{14} 脂族醇的含量为 60 重量%或大于 60 重量%。

[0034] 本发明通过多样化选择单体吸附促进剂的烷基链长度来控制水溶性。用于 PVC 聚合的氯乙烯单体 (VCM) 不易渗入覆盖有普通乳化剂的 PVC 粒子的表面或内部,因为这些乳化剂是不溶于水的脂溶性物质。因此,当使用本发明的单体吸收促进剂时,存在于乳化剂粒子之间的脂溶性促进剂使所述单体向 PVC 粒子表面的接近变得容易。所述单体存在于粒子中的位置根据所使用单体吸收促进剂的链长度而改变。因此,本发明的脂溶性促进剂的溶解性是受控的,通过控制单体吸收促进剂的链长度,将所述单体布置在乳化剂粒子的表面上。

[0035] 根据本发明,通过分别加入不同链长度的单体吸收促进剂来对各氯乙烯树脂种子进行聚合。通过控制均化器的循环次数而使粒子尺寸变得均匀,并由此防止由粒子尺寸减小而导致的反应时间减少。在加入这样所聚合的种子后,进行种子乳液聚合,并根据链的长度比较聚合时间的减少情况。

[0036] 即,本发明提供一种用于制备氯乙烯树脂的单体吸附促进剂,其特征在于,该单体吸收促进剂是在水中的溶解度为 10,000 至 0.001mg/L 的高级脂族醇。例如,所述用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂在水中的溶解度为 800 至 0.1mg/L。溶解度在以上限定范围内的高级脂族醇具有减少主聚合过程的聚合反应时间、改善生产效率和增加胶乳稳定性

的效果。

[0037] 鉴于当高级脂族醇的链长度下降时对于减少反应时间更为有效,优选使用含有 8 至 14 个碳原子的高级脂族醇。

[0038] 另外,所述用于制备氯乙烯树脂的单体吸收促进剂在氯乙烯聚合物的制备中的用量为 0.1 至 10phm(相对于氯乙烯单体的重量),由此而在氯乙烯树脂的聚合结束后将影响最终胶乳物理性能的残留单体的量降至最低限度,并制得更加稳定的胶乳。更具体而言,所述单体吸收促进剂的用量为 0.5 至 3phm。当单体吸收促进剂的量低于所述下限时,不足以控制最终糊状氯乙烯树脂的粒子;而当单体促进剂的量高于所述上限时,这些单体吸收促进剂会占据乳化剂的初始位置,从而不利地造成稳定性的劣化。

[0039] [表 1]

[0040] 醇在水中的溶解度

[0041]

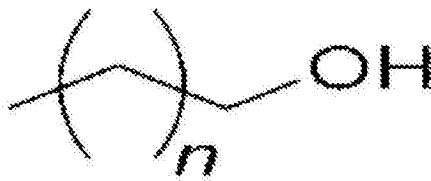
醇	在水中的溶解度 (mg/L)	
CH ₃ -OH	∞	水溶性的
C ₂ H ₅ -OH	∞	
C ₃ H ₇ -OH	∞	
C ₄ H ₉ -OH	63200	
C ₅ H ₁₁ -OH	22000	
C ₆ H ₁₃ -OH	6260	
C ₇ H ₁₅ -OH	1800	
C ₈ H ₁₇ -OH	540	
C ₉ H ₁₉ -OH	140	油溶性的
C ₁₀ H ₂₁ -OH	37	
C ₁₂ H ₂₅ -OH	4	
C ₁₄ H ₂₉ -OH	0.191	
C ₁₆ H ₃₃ -OH	0.0412	
C ₁₈ H ₃₇ -OH	0.0011	

[0042] 具体而言,所述高级醇的实例包括:C₈-C₁₀醇(由 LG household&healthcare Co. Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C0810,如以下实施例中所述)、C₁₂-C₁₄醇(由 LG household&healthcare Co. Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C1214,如以下实施例中所述)、C₁₂-C₁₈醇(汽提的棕榈仁月桂醇,由 LG household&healthcare Co. Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C1218)、或十八烷醇(C₁₈99%,固体,由 LG household&healthcare Co. Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C1899)等。氯化石蜡为例如由 Handy Chemical Corporation 生产的 Plastoil152(商品名)等,如以下实施例中所述。

[0043] 本发明提供一种制备氯乙烯种子的方法,包括:向水介质中加入氯乙烯单体、乳化剂和聚合引发剂,使用均化泵均化液滴,和进行聚合,其中,在聚合前加入由下面的通式 1 表示的单体吸收促进剂,并在均化后进行该聚合。

[0044] [通式 1]

[0045]



[0046] 在通式 1 中, n 为 4 至 24 的整数, 通式 1 的结构可以为不饱和的或饱和的。

[0047] 所述制备氯乙烯种子的方法具体包括: 进行溶胀加速, 包括向预混罐中加入聚合用水、氯乙烯单体、乳化剂和单体吸收促进剂, 然后搅拌而制得混合物; 使所述混合物通过旋转均化器, 均化该混合物; 和在反应器中使均化的混合物聚合。

[0048] 所述方法能够在控制旋转均化器循环次数的过程中进行粒子的制备。首先, 将所述单体吸收促进剂、辅料和单体加入预混罐中, 然后在真空下进行搅拌。然后, 使所得混合物通过旋转均化器以制备液滴, 并使所制液滴聚合, 制得具有所需粒子尺寸的种子。通过控制均化过程中的循环次数和转子-定子间隙来制备具有所需尺寸的粒子。在使混合物通过均化器前, 将所述脂溶性单体吸收促进剂在约 0.1 至 5kg/cm² 的压力下充分搅拌约 5 至约 60 分钟。该过程被称作“溶胀加速过程”。通过此过程所制备的胶乳表现出较高的液滴稳定性, 且能够制备出具有以常规乳化剂控制方式难以稳定获得的尺寸的粒子。另外, 当使用由此制得的种子进行种子乳液聚合时, 可以获得将聚合时间减少约 30 分钟或更长的效果。

[0049] 基于 100 重量份的氯乙烯单体, 加入 20 至 150 重量份的聚合用水、0.1 至 10 重量份的乳化剂和 0.1 至 10 重量份的单体吸收促进剂。

[0050] 所述溶胀加速步骤通过在 0.1 至 5kg/cm² 的压力下搅拌 5 至 60 分钟来进行。

[0051] 另外, 所述均化步骤使用均化泵进行 1 至 3 小时。旋转均化器的循环次数为 10 至 150 次, 具体为 20 至 85 次。另外, 转子-定子间隙可以为 0.05 至 10mm, 具体为 0.1 至 1mm。当循环次数过少时, 粒子尺寸增大程度轻微且粒子分布变宽; 而当循环次数过多时, 花费时间较长且粒子分布过窄。当间隙变窄时, 使粒子尺寸减小; 而当间隙过大时, 难以制得均一的粒子且稳定性较低。

[0052] 所述乳化剂包括选自如下物质中的至少一种: 十二烷基硫酸钠 (SLS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十二烷基烷基硫酸钠 (SDS), 十二烷基硫酸铵 (ALS)、鲸蜡硬脂醇硫酸酯钠 (sodium cetyl stearyl sulfate)、月桂基乙醚硫酸钠 (SLES) 和琥珀酸盐。具体而言, 使用十二烷基苯磺酸钠, 但本发明并不局限于此。

[0053] 所述乳化剂可以是阴离子乳化剂、非离子型乳化剂或其组合。

[0054] 所述阴离子乳化剂的实例包括: 羧酸、烷基磺酸, 烷基苯磺酸、琥珀酸磺酸酯、 α -烯属磺酸酯、磷酸烷基酯等。对于 100 重量份的所述氯乙烯单体, 阴离子乳化剂的用量可以为 1 重量份或少于 1 重量份。当阴离子乳化剂的用量在以上限定范围内时, 聚合物和胶乳的机械稳定性有利地较为优良。

[0055] 所述非离子型乳化剂的实例包括: 聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烯基醚、聚氧乙烯衍生物、甘油脂肪酸酯、失水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、硅氧烷乳化剂、聚乙二醇及其衍生物、以及聚丙二醇及其衍生物等。对于非离子型乳化剂的含量没有限制, 且对于 100 重量份的所述氯乙烯单体, 其含量可以为 3 重量份或少于 3 重量份。

[0056] 所述乳化剂可以在种子乳液聚合前分批加入水介质中,或者可以在种子乳液聚合过程中连续加入,或者可以在聚合结束后加入胶乳中。如有必要,所述乳化剂可以以上述这些添加方法的组合来进行添加。

[0057] 所述第一种种子可以通过微悬浮聚合法制备。即,第一种种子通过如下方法制得:向水介质中加入氯乙烯单体、乳化剂、聚合引发剂和溶胀促进剂,使用均化泵均化液滴,并使所得的液滴聚合。

[0058] 所述聚合引发剂为脂溶性聚合引发剂,其实例包括:有机过氧化物聚合引发剂,例如过氧化二碳酸酯类(如过氧化二碳酸丙酯)和过氧化酯类(如过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化新癸酸叔丁酯);以及偶氮类聚合引发剂,例如 2,2-偶氮二异丁腈。上述化合物可以单独或组合使用作为所述聚合引发剂。基于 100phm 的所述氯乙烯单体,聚合引发剂的用量可以优选为 0.01 至 10phm。

[0059] 所述氯乙烯种子可以通过如下方法制备:向水介质加入上述组分,使用转子-定子型均化泵均化液滴,并使所得的液滴聚合。

[0060] 可以将上述均化进行 1 至 3 小时,但本发明并不局限于此。所述均化泵可以为转子-定子型。

[0061] 另外,上述聚合可以在 40 至 50°C 的温度下进行 9 至 12 小时。

[0062] 根据本发明的一个实施方案,提供一种用于氯乙烯树脂的基于单体吸收促进剂的组合物,包含:氯乙烯单体、乳化剂、引发剂和阻聚剂,其中,所述组合物包含通式 1 的高级脂族醇。

[0063] 所述高级脂族醇同时用作单体吸收促进剂和辅助乳化剂。

[0064] 另外,根据本发明的另一个实施方案,提供一种使用所述用于氯乙烯树脂的基于单体吸收促进剂的组合物聚合胶乳的方法,所述方法包括:向用于胶乳聚合的反应器中加入反应水、引发剂、阻聚剂、单体吸收促进剂、氯乙烯单体和乳化剂,然后进行均化和聚合。

[0065] 所加入的单体吸收促进剂的种类和用量可以根据最终所要制得的糊状氯乙烯树脂的粒径来确定。

[0066] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种由所述胶乳聚合方法制得的糊状氯乙烯树脂,其中,所述糊状氯乙烯树脂的粒径(MV)在相同的均化条件下,根据所使用的高级脂族醇的种类和用量而改变。

[0067] 另外,根据本发明的另一个实施方案,提供一种由所述制备氯乙烯种子的方法制备的氯乙烯种子。根据本发明的另一个实施方案,提供一种糊状氯乙烯树脂,其通过使用 3 至 15phm 所述氯乙烯种子作为第一种种子,在 50 至 65°C 下进行种子乳液聚合而制得。

[0068] 通过上述方法可以制得平均粒径为 0.3 至 1.5 μm 的氯乙烯种子。在将这种种子应用于糊状氯乙烯树脂的种子乳液聚合时,使得聚合时间减少,不会增加附着物的产生,并且可以制备出平均粒径增大的糊状氯乙烯树脂。另外,这种树脂有助于改善塑溶胶的粘度。

[0069] 所述糊状氯乙烯树脂的种子乳液聚合通过如下方法进行:向水介质中加入氯乙烯单体、乳化剂、第一种种子、第二种种子、缓冲剂和氧化还原催化剂,然后进行聚合。

[0070] 通常而言,用于糊状氯乙烯树脂聚合反应的氯乙烯单体中的 80 至 98wt% 被转化为糊状氯乙烯树脂,而未反应的单体会被去除。聚合后的糊状氯乙烯树脂胶乳通过喷雾干燥

制得。在干燥过程中,通常不进行例如脱水和过滤的过程。因此,原料例如乳化剂会残留在树脂中。就良好的增塑剂分散性和糊状加工适宜性而言,所述糊状氯乙烯树脂的粒径优选为 0.1 至 50 μm 。

[0071] 另外,当将所述种子应用于种子乳液聚合时,可以制得糊状氯乙烯树脂,该树脂不增加附着物的生成,表现出聚合稳定性,且平均粒径为 0.1 至 15 μm 。具体而言,由下述实施例可见,所述糊状氯乙烯树脂可以通过使用 3 至 5p_{hm} 根据本发明所制备的氯乙烯种子作为第一种种子,在 50 至 65 $^{\circ}\text{C}$ 下进行种子乳液聚合而制得,然而本发明并不局限于此。

[0072] 根据最终糊状氯乙烯树脂的粒径,可以在相同的循环条件下进行制备时,通过控制所述高级脂族醇的种类和用量而制得不同尺寸的糊状氯乙烯树脂粒子。

[0073] 由根据本发明的方法可以制得平均粒径为 0.4 至 1.5 μm 的氯乙烯种子。当使用 C810 时,使平均粒径增大约 25% 至约 6%;当使用 C1214 时,使平均粒径减小约 14% 至约 7%;当使用 C1218 时,使平均粒径减小约 11% 至约 9%;而当使用 C1899 时,使平均粒径增大约 0.5% 至约 2.5%。

[0074] 在下文中,将详细地描述本发明。

[0075] 在下文中,将提供优选的实施例以用于更好地理解本发明。提供这些实施例仅用于举例说明本发明,且对于本领域的技术人员显而易见的是,可以在本发明的范围和技术范畴内进行各种修改和替换。这些修改和替换都落入本发明所包含的权利要求的范围内。

[0076] [实施例]

[0077] [与第一种种子聚合相关的试验]

[0078] 实施例 1

[0079] 将 111p_{hm} 的去离子水、1.8p_{hm} 的月桂基过氧化物、0.001p_{hm} 的对醌和 2p_{hm} 作为单体吸收促进剂的高级醇(由 LG household&healthcare Co.Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C0810) 加入 200L 的高压反应器中,同时使用搅拌器在 40rpm 下搅拌,并向该反应器施加 -730mmHg 真空。向上述真空反应器中加入 100p_{hm} 的氯乙烯单体和 1.5p_{hm}15% 的十二烷基苯磺酸钠,然后搅拌 15 分钟。

[0080] 将反应器的内部温度降至 20 $^{\circ}\text{C}$ 或低于 20 $^{\circ}\text{C}$,并使用转子-定子型均化器进行均化 2 小时。均化结束后,将反应器的温度调节至 43 $^{\circ}\text{C}$ 并进行聚合。

[0081] 在 652 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm² 时,结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.52 μm 的第一种子胶乳。

[0082] 实施例 2

[0083] 除了加入 1p_{hm} 的 ELOCOL C0810 替代 2p_{hm} 的 ELOCOL C0810 以外,重复与实施例 1 中所述的相同试验,于 595 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm² 时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.62 μm 的第一种子胶乳。

[0084] 实施例 3

[0085] 除了加入 2p_{hm} 的 ELOCOL C1214(由 LG household&healthcare Co.Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C1214) 替代 2p_{hm} 的 ELOCOL C0810 以外,重复与实施例 1 中所述的相同试验,于 568 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm² 时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,得到平均粒径为 0.59 μm 的第一种子胶乳。

[0086] 实施例 4

[0087] 除了加入 1phm 的 ELOCOL C1214 替代 2phm 的 ELOCOL C1214 以外,重复与实施例 3 中所述的相同试验,于 597 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.63 μm 的第一种子胶乳。

[0088] 实施例 5

[0089] 除了加入 2phm 的 ELOCOL C1218(由 LG household&healthcare Co.Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C1218)替代 2phm 的 ELOCOL C0810 以外,重复与实施例 1 中所述的相同试验,于 612 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.63 μm 的第一种子胶乳。

[0090] 实施例 6

[0091] 除了加入 1phm 的 ELOCOL C1218 替代 2phm 的 ELOCOL C1218 以外,重复与实施例 5 中所述的相同试验,于 526 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.62 μm 的第一种子胶乳。

[0092] 实施例 7

[0093] 除了加入 2phm 的 ELOCOL C1899(由 LG household&healthcare Co.Ltd. 生产,商品名为 ELOCOL C1899)替代 2phm 的 ELOCOL C0810 以外,重复与实施例 1 中所述的相同试验,于 579 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.69 μm 的第一种子胶乳。

[0094] 实施例 8

[0095] 除了加入 1phm 的 ELOCOL C1899 替代 2phm 的 ELOCOL C1899 以外,重复与实施例 7 中所述的相同试验,于 576 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.70 μm 的第一种子胶乳。

[0096] 实施例 9

[0097] 除了加入 2phm 的氯化石蜡(由 Handy Chemical Corporation 生产,商品名为 Plastoil152)替代 2phm 的 ELOCOL C0810 以外,重复与实施例 1 中所述的相同试验,于 592 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.74 μm 的第一种子胶乳。

[0098] 实施例 10

[0099] 除了加入 1phm 的氯化石蜡替代 2phm 的氯化石蜡以外,重复与实施例 9 中所述的相同试验,于 574 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.71 μm 的第一种子胶乳。

[0100] 比较例 1

[0101] 除了不加入 2phm 的 ELOCOL C0810 以外,重复与实施例 1 中所述的相同试验,于 558 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.68 μm 的第一种子胶乳。

[0102] 比较例 2

[0103] 除了使用转子-定子型均化器进行均化 3 小时以外,重复与比较例 1 中所述的相同试验,于 541 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得平均粒径为 0.62 μm 的第一种子胶乳。

[0104] [与种子乳液聚合(糊状氯乙烯树脂)相关的试验]

[0105] 实施例 11

[0106] 将 75phm(份/百份单体)的去离子水和 4.6phm 在实施例 2 中制得的第一种子加入 500L 的高压反应器中,然后在搅拌的同时对该反应器施加真空。

[0107] 将 100phm 的氯乙烯单体加入上述真空状态的反应器中,将该反应器的温度升高至 55℃ 并进行种子乳液聚合。在引发聚合后,连续加入 0.8phm 作为乳化剂的十二烷基硫酸钠,制备氯乙烯胶乳。

[0108] 在 260 分钟后,当反应器压力达到 3.5kg/cm²时,结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 820g 附着物的种子乳液聚合胶乳。然后,对该胶乳进行喷雾干燥,制备粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0109] 实施例 12

[0110] 除了加入实施例 4 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 300 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 800g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0111] 实施例 13

[0112] 除了加入实施例 5 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 294 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 940g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0113] 实施例 14

[0114] 除了加入实施例 6 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 275 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 780g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0115] 实施例 15

[0116] 除了加入实施例 8 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 326 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 900g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0117] 实施例 16

[0118] 除了加入实施例 10 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 340 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 240g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0119] 比较例 3

[0120] 除了加入比较例 1 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 375 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 630g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0121] 比较例 4

[0122] 除了加入比较例 2 的第一种子替代实施例 2 的第一种子以外,重复与实施例 11 中所述的相同试验,于 326 分钟后反应器压力达到 3.5kg/cm²时结束反应,回收并去除未反应的氯乙烯单体,制得含有 670g 附着物的种子乳液聚合胶乳。

[0123] 测量各试验实施例中的平均粒径和聚合时间。

[0124] * 平均粒径 :使用由 Microtrac Inc 制造的 NPA150 测量。

[0125] * 聚合时间:测量在将反应器的聚合反应温度提高后,直至该反应器的压力达到 3.5kg/cm²的时间。

[0126] 测量值汇总于下面的表 2(第一种种子聚合结果)和表 3(种子乳液聚合结果)中。

[0127] [表 2]

[0128]

类目	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	比较 例 1	比较 例 2
加入 LPO 的 量 (phm)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
聚合温度 (°C)	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
ELOCOL C0810 (phm)	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ELOCOL C1214 (phm)	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ELOCOL C1218 (phm)	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0
ELOCOL C1899 (g)	0	0	0	0	0	0	1320	660	0	0	0	0
氯化石蜡 (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	1320	660	0	0
均化时间 (hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
聚合时间 (min)	652	595	568	597	612	526	579	576	592	574	558	541
平均粒径 (μm)	0.52	0.62	0.59	0.63	0.61	0.62	0.69	0.70	0.74	0.71	0.68	0.62

[0129] [表 3]

[0130]

聚合处理	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	比较例 3	比较例 4
第一种种子 (4.6 phm)	实施例 2	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 8	实施例 10	比较例 1	比较例 2
聚合温度 (°C)	55	55	55	55	55	55	55	55
聚合时间 (min)	260	300	294	275	326	340	375	336
附着物 (g)	820	800	940	780	900	240	1630	1380

[0131] 由上表 2 可见,将实施例 1 至 10 与比较例 1 至 2 进行比较,实施例显示出了粒径的减小。此外,由上表 3 可见,将实施例 11 至 16 与比较例 3 至 4 进行比较,实施例 11 至 16 显示出了减少的聚合时间。

[0132] [依单体吸收促进剂加入量的对应残留单体量]

[0133] 改变各聚合过程中组分的加入量。在比较例中,不加入脂族醇。聚合结束后,在单体回收过程中对残留单体的量进行鉴定。

[0134] 实施例 17

[0135] 将 110phm 的去离子水、1.7phm 的月桂基过氧化物、0.003phm 的对醌和 0.5phm 作为单体吸收促进剂的高级脂族醇 (C0810) 加入 200L 的高压反应器中,向该 200L 高压反应器施加 -730mmHg 真空,再向其中加入 100phm 的氯乙烯单体和 1.6phm 的十二烷基苯磺酸钠,然后在 3kg/cm² 的压力下搅拌 20 分钟。然后,使用转子-定子型均化器将所得混合物均化 65 个循环。均化结束后,将反应器温度调节至 42°C 并进行聚合。使用由此制得的种子在 61°C 下进行种子乳液聚合。

[0136] 实施例 18

[0137] 除了高级脂族醇的加入量为 1phm 以及循环次数为 50 次以外,以与实施例 17 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0138] 实施例 19

[0139] 除了高级脂族醇的加入量为 2phm 以及循环次数为 40 次以外,以与实施例 17 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0140] 比较例 5

[0141] 除了不加入高级脂族醇以及循环次数为 55 次以外,以与实施例 17 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0142] [试验例]

[0143] 通过在回收线上安装的流量计,测量实施例 17 至 19 和比较例 5 中所制备的氯乙烯聚合物中残留单体的量。

[0144] * 残留单体:通过在聚合后的回收线上所安装的流量计来测量残留单体的量。

[0145] * 除热累积量:绘制显示出聚合过程中每分钟所去除热量的累积曲线图作为时间的函数,直至反应结束。

[0146] [表 4]

[0147]

		实施例17	实施例18	实施例19	比较例5
种子	脂族醇 (phm)	0.5	1	2	不加入
	循环次数	65	50	40	55
主聚合	残留单体 (kg)	2.9	3	3.2	5.2

[0148] 由上表 4 可见,当使用高级脂族醇聚合氯乙烯树脂时,实施例 17 至 19 大大降低了聚合结束后能影响最终胶乳物理性能的残留单体的量,并提高了聚合过程中的单体消耗效率。另外,通过对曲线图进行比较,所述曲线图显示出了在使用单体吸收促进剂和不使用单体吸收促进剂的情况下的除热总累积量,证实了在单体消耗效率上的改善,并对残留单体进行了相对的比较。

[0149] [使用转子-定子的均化]

[0150] 实施例 20

[0151] 将 105phm 的去离子水、1.7phm 的月桂基过氧化物、0.003phm 的对醌和 1phm 作为单体吸收促进剂的高级脂族醇加入 200L 的高压反应器中,向该 200L 高压反应器施加 -730mmHg 真空,再向其中加入 100phm 的氯乙烯单体和 1.6phm 的十二烷基苯磺酸钠,然后在 3kg/cm² 的压力下搅拌 20 分钟。

[0152] 然后,使用转子-定子型均化器,在 0.5mm 的转子-定子间隙下将所得混合物均化 40 个循环。均化结束后,将反应器温度调节至 40℃ 并进行聚合。

[0153] 实施例 21

[0154] 除了转子-定子的循环次数为 80 次以外,以与实施例 20 中所述的相同方式制备氯乙烯胶乳和粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0155] 实施例 22

[0156] 除了转子-定子的循环次数为 20 次以外,以与实施例 20 中所述的相同方式制备氯乙烯胶乳和粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0157] 实施例 23

[0158] 除了转子-定子间隙为 0.3mm 以外,以与实施例 20 中所述的相同方式制备氯乙烯胶乳和粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0159] 比较例 6

[0160] 除了不进行溶胀加速过程以外,以与实施例 20 中所述的相同方式制备氯乙烯胶乳和粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0161] 比较例 7

[0162] 除了不进行溶胀加速过程,以及乳化剂的加入量为 0.4phm 以外,以与实施例 20 中所述的相同方式制备氯乙烯胶乳和粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0163] 比较例 8

[0164] 除了不进行溶胀加速过程,以及将转子-定子间隙调节至 1.5mm 以外,以与实施例 20 中所述的相同方式制备氯乙烯胶乳和粉状的糊状氯乙烯树脂。

[0165] [试验例]

[0166] 测量在实施例 20 至 23 和比较例 6 至 8 中制备的氯乙烯聚合物的平均粒径和附着物量。

[0167] * 平均粒径 :使用由 Microtrac Inc 制造的 Nanotracs150 测量所制备的氯乙烯胶乳的粒径。

[0168] * 附着物量 :粗略测量在粗滤器上所截留物质的重量。

[0169] [表 5]

[0170]

	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	比较例6	比较例7	比较例8
循环次数	40	80	20	40	40	40	40
溶胀加速过程	进行	进行	进行	进行	不进行	不进行	不进行
转子-定子间隙 (mm)	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	1.5
乳化剂的量 (phm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	0.8
粒径 (μm)	0.65	0.42	0.91	0.58	0.68	-	-
附着物	< 100g	< 100g	< 100g	< 100g	780g	聚集	聚集

[0171] 由上表 5 可见,与不进行溶胀加速过程的比较例 6 至 8 相比,实施例 20 至 23 由于生成的附着物更少而表现出优良的液滴稳定性,并提供了具有通过常规的乳化剂控制方法无法制得的尺寸的粒子。

[0172] [依单体吸收促进剂链长的对应效果]

[0173] 加入不同链长的单体吸收促进剂,分别进行氯乙烯树脂种子的聚合。通过控制均化器的循环次数而制备尺寸均一的粒子(没有由长链 C1899 和氯化石蜡制备尺寸较小的粒子),以防止由于粒子尺寸减小而造成的反应时间减少。使由此聚合成的种子进行种子乳液聚合,并对不同链长下聚合时间的减少进行比较。

[0174] 实施例 24

[0175] 将 110phm 的去离子水、1.7phm 的月桂基过氧化物、0.003phm 的对醌和 1phm 作为单体吸收促进剂的高级脂族醇加入 200L 的高压反应器中,向该 200L 高压反应器施加 -730mmHg 真空,并向其中加入 100phm 的氯乙烯单体和 1.6phm 的十二烷基苯磺酸钠,然后在 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下搅拌 20 分钟。然后,使用转子-定子型均化器,在 0.5mm 的转子-定子间隙下将所得混合物均化 45 个循环。均化结束后,将反应器温度调节至 42°C 并进行聚合。将 4.6phm 由此聚合而成的种子加入 500L 反应器中,升高反应器温度至 55°C 并进行种子乳液聚合。

[0176] 实施例 25

[0177] 除了高级脂族醇为 C1214,以及转子-定子的循环次数为 50 次以外,与实施例

24 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0178] 实施例 26

[0179] 除了高级脂族醇为 C1218, 以及转子 - 定子的循环次数为 55 次以外, 以与实施例 24 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0180] 实施例 27

[0181] 除了高级脂族醇为 C1299, 以及转子 - 定子的循环次数为 70 次以外, 以与实施例 24 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0182] 实施例 28

[0183] 除了高级脂族醇为氯化石蜡 (Plastoil152), 以及转子 - 定子的循环次数为 70 次以外, 以与实施例 24 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0184] 比较例 9

[0185] 除了不加入高级脂族醇, 以及转子 - 定子的循环次数为 60 次以外, 以与实施例 24 中所述的相同方式制备氯乙烯聚合物。

[0186] [试验例]

[0187] 采用下面的方法, 测量实施例 24 至 28 和比较例 9 中制备的氯乙烯聚合物的粒子尺寸, 并测量聚合时间。

[0188] * 平均粒径 : 使用由 Microtrac Inc 制造的 Nanotracs150 测量所制备的氯乙烯胶乳的粒径。

[0189] * 聚合时间 : 测量加热结束后直至反应器压力达到 3.5kg/cm² 的时间。

[0190] [表 6]

[0191]

		实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	比较例9
种子聚合	单体吸收促进剂	C0810	C1214	C1218	C1899	氯化石蜡	-
	加入量 (phm)	1	1	1	1	1	-
	尺寸 (μm)	0.63	0.63	0.62	0.70	0.72	0.62
主聚合温度 (°C)		55	55	55	55	55	55
种子的加入量 (phm)		4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
反应时间 (小时:分钟)		4:20	5:00	4:45	5:26	5:40	5:46

[0192] 由上表 6 可见, 使用高级脂族醇聚合氯乙烯树脂的实施例 24 至 28 显示出反应时间的减少, 从而使聚合生产效率得到了改善。另外, 当高级脂族醇的链长下降时, 反应时间的减少更为有效。

[0193] [根据单体吸收促进剂加入量的氯乙烯树脂粒径控制]

[0194] 实施例 29

[0195] 将 110phm 的去离子水、1.7phm 的月桂基过氧化物、0.003phm 的对醌和 2phm 作为

单体吸收促进剂的高级脂族醇混合物 (C8:C10=55:45, 重量比) 加入 200L 的高压反应器中, 向该 200L 高压反应器施加 -730mmHg 真空, 再向其中加入 100phm 的氯乙烯单体和 1.6phm 的十二烷基苯磺酸钠, 然后在 3kg/cm² 的压力下搅拌 20 分钟。然后, 使用转子-定子型均化器将所得混合物均化 45 个循环。均化结束后, 将反应器温度调节至 42°C 并进行聚合。

[0196] 实施例 30

[0197] 除了高级脂族醇的加入量为 1phm 以外, 以与实施例 29 中所述的相同方式进行聚合。

[0198] 实施例 31

[0199] 除了所加入的高级脂族醇是 C₁₂:C₁₄=55:45 (重量比) 的高级脂族醇混合物以外, 以与实施例 29 中所述的相同方式进行聚合。

[0200] 实施例 32

[0201] 除了高级脂族醇的加入量为 2phm 以外, 以与实施例 29 中所述的相同方式进行聚合。

[0202] 实施例 33

[0203] 除了所加入的高级脂族醇是 C12I8 (C12I465wt%, C16I835wt%) 以外, 以与实施例 29 中所述的相同方式进行聚合。

[0204] 实施例 34

[0205] 除了高级脂族醇的加入量为 1phm 以外, 以与实施例 33 中所述的相同方式进行聚合。

[0206] 实施例 35

[0207] 除了高级脂族醇为 99 重量 % 的 C18 以外, 以与实施例 29 中所述的相同方式进行聚合。

[0208] 实施例 36

[0209] 除了高级脂族醇的加入量为 2phm 以外, 以与实施例 35 中所述的相同方式进行聚合。

[0210] 比较例 10

[0211] 除了不加入高级脂族醇以外, 以与实施例 29 中所述的相同方式进行聚合。

[0212] [试验例]

[0213] 采用下面的方法测量各实施例和比较例中制备的氯乙烯聚合物的粒子尺寸。

[0214] * 平均粒径 : 使用由 Microtrac Inc 制造的 Nanotracs150 测量所制备的氯乙烯胶乳的粒径 (MV)。

[0215] * 粒子稳定性 : 测量当排出聚合胶乳时截留在粗滤器上的附着物的量。

[0216] [表 7]

[0217]

类目	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	比较例 10
C810	2	1	0	0	0	0	0	0	0
C1214	0	0	2	1	0	0	0	0	0
C1218	0	0	0	0	2	1	0	0	0
C1899	0	0	0	0	0	0	2	1	0
循环次数	45	45	45	45	45	45	45	45	45
MV (μm)	0.527	0.599	0.594	0.638	0.615	0.650	0.691	0.704	0.688
附着物	≤ 100 g	≤ 100 g	≤ 100 g	≤ 100 g	≤ 100 g	≤ 100 g	≤ 100 g	≤ 100 g	240 g

[0218] 由上表 7 可见,在加入氯乙烯单体前加入高级脂族醇的实施例 29 至 36 中,最终糊状氯乙烯树脂的粒径 (MV) 可根据所加入高级脂族醇的种类和含量来进行控制。

[0219] 作为参照,不加入高级脂族醇的比较例 10 显示其粒径为 $0.688 \mu\text{m}$,而在相同的均化条件下,由于高级脂族醇的加入而将最终糊状氯乙烯树脂的粒径 (MV) 调节到了 $0.527 \mu\text{m}$ 。

[0220] 另外,与比较例 10 中所制备的粒子相比,根据本发明制备的最终糊状氯乙烯树脂粒子具有改善的稳定性。

[0221] 工业实用性

[0222] 根据本发明的方法,所述方法使用由本发明的单体吸收促进剂所制备的特定种子作为种子乳液聚合的第一种子,与常规方法相比,该方法的聚合反应性较为优异,并因此而减少了聚合时间。另外,所述方法在氯乙烯聚合反应结束后将影响最终胶乳物理性能的残留单体的量降至最低限度,提供具有优良聚合稳定性的胶乳,提高聚合过程中的单体消耗,减少反应时间,改善生产效率,并且降低附着物的量。

[0223] 通过加入单体吸收促进剂,可以利用容易且简便的方法控制粒子的尺寸,从而在没有对控制粒子尺寸、循环次数和压力所需的装置进行单独控制的情况下,扩大了对于粒子尺寸的控制范围。

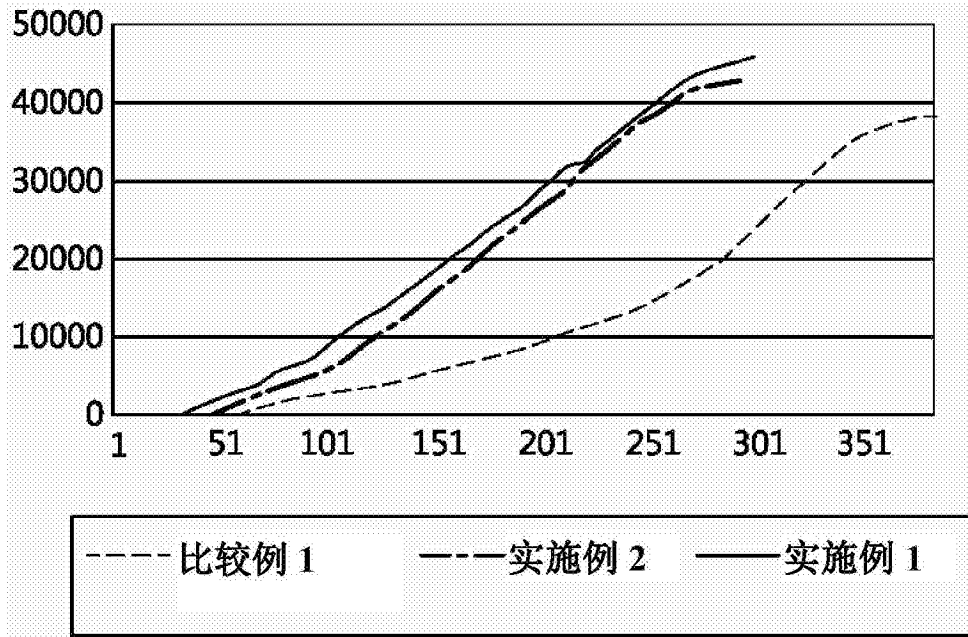


图 1

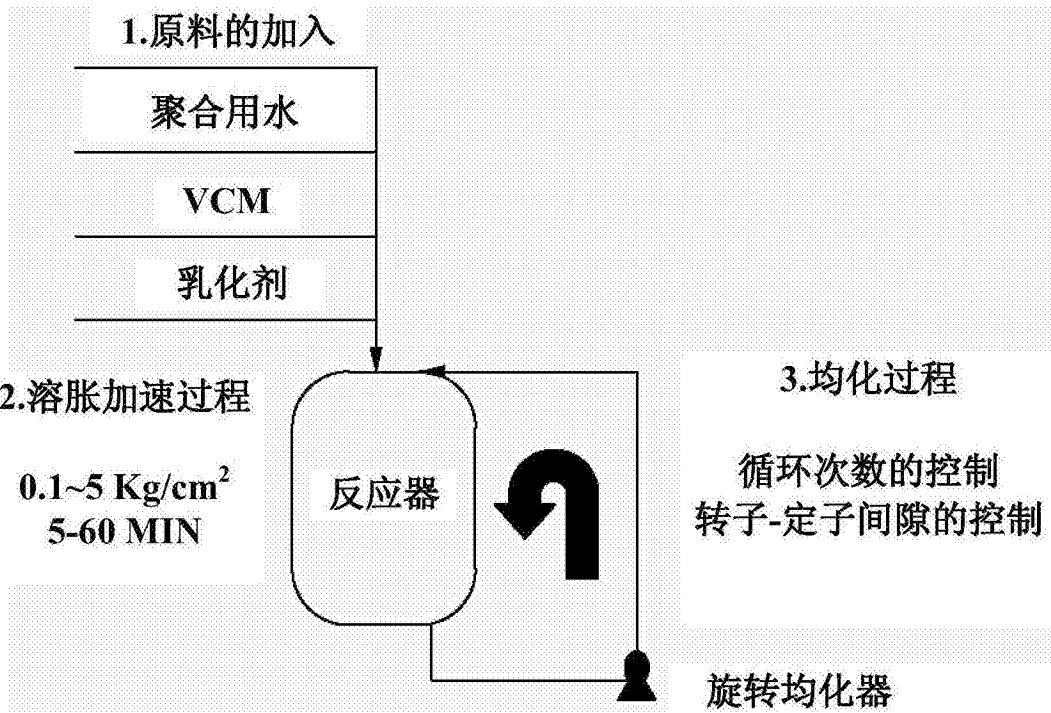


图 2

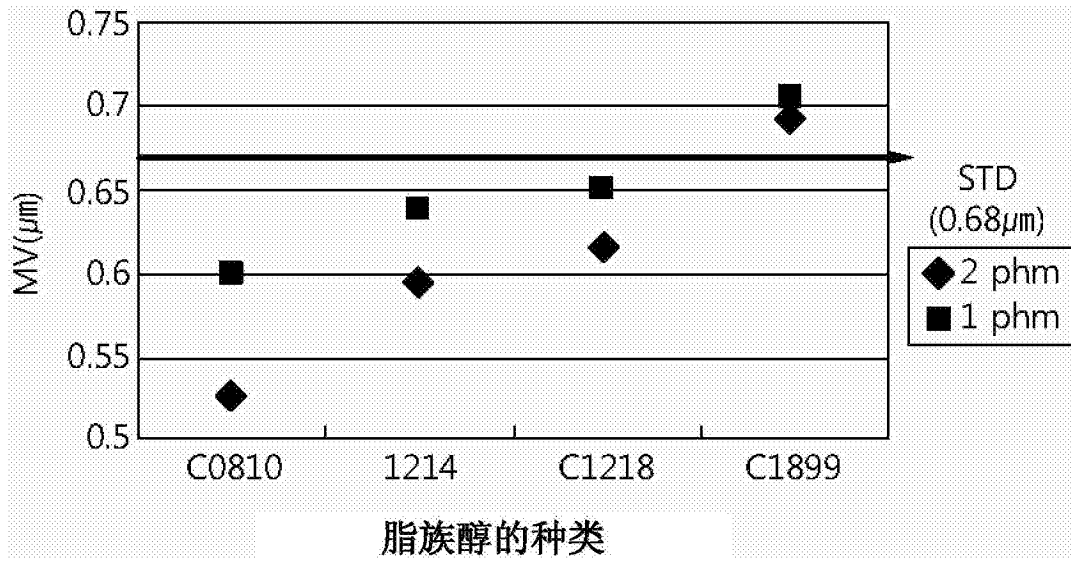


图 3