



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073796 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480013467. 8

代理人 王翊钧

(22) 申请日 2014. 03. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 12/08(2006. 01)

13/826, 705 2013. 03. 14 US

C08F 112/08(2006. 01)

C08J 9/02(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 9/16(2006. 01)

2015. 09. 10

C08J 9/20(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/059397 2014. 03. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/140987 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 S·M·阿麦德 M·哈姆丹

S·A·哈什米

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

经由悬浮聚合制备的乙烯基聚合物及其方法

(57) 摘要

通过悬浮聚合制备乙烯基聚合物颗粒的方法,包括:将水性介质和磷酸钙合并到反应容器中;向该反应容器中添加 pH 稳定剂;向该反应容器中添加乙烯基单体;添加过氧化物引发剂,例如所述过氧化物引发剂还生成 CO₂,作为初级或次级分解的结果;向该反应容器中添加表面活性剂或原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;将反应器内容物保持在大于或等于 90°C 下直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度;向该反应容器中添加发泡剂;将反应容器的温度提高至大于或等于 100°C;以及收集具有粒度分布的聚合物颗粒。

CN 105073796 A

1. 通过悬浮聚合制备乙烯基聚合物颗粒的方法,包括:
将水性介质和磷酸钙合并到反应容器中;
向该反应容器中添加 pH 稳定剂;
向该反应容器中添加乙烯基单体;
向该反应容器中添加过氧化物引发剂,所述过氧化物引发剂还生成 CO_2 , 作为初级或次级分解的结果;
向该反应容器中添加表面活性剂或用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;
将反应器内容物保持在大于或等于 90°C 下直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度,由此形成悬浮液;
任选向该反应容器中添加第二量的磷酸钙和任选第二量的表面活性剂或任选第二量的用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;
向该反应容器中添加发泡剂;
将该反应容器的温度提高至 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 并在该温度下保持大于或等于 1 小时;以及收集具有粒度分布的聚合物颗粒。
2. 通过悬浮聚合制备乙烯基聚合物颗粒的方法,包括:
在搅拌下向反应容器中添加乙烯基单体、水性介质、 CO_2 生成引发剂、磷酸钙和 pH 稳定剂以形成悬浮液;
在大于或等于 90°C 的温度下聚合该乙烯基单体以获得具有粒度分布的聚合颗粒。
3. 权利要求 2 的方法,其中保持初始 pH 直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度。
4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述 pH 稳定剂包括水溶性磷酸盐、碳酸氢盐以及其盐的一种或多种。
5. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述 pH 稳定剂包括磷酸钠和碳酸氢钠的一种或两种。
6. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中所述乙烯基单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和对乙基苯乙烯的一种或多种。
7. 权利要求 1-6 任一项的方法,其中所述 CO_2 生成引发剂包括有机过氧化物。
8. 权利要求 1-7 任一项的方法,其中所述 CO_2 生成引发剂包括过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、2-叔丁基过氧-苯甲酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧-异丙基碳酸酯和叔戊基过氧-2-乙基己基碳酸酯的一种或多种。
9. 权利要求 1-8 任一项的方法,其中所述表面活性剂经由包括过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠的一种或多种的水溶性引发剂原位生成。
10. 权利要求 1-9 任一项的方法,其中所述聚合颗粒包含小于或等于 1.5 重量%的具有小于 0.4 毫米的沿主轴测得的尺寸的颗粒。
11. 权利要求 1-10 任一项的方法,其中所述聚合颗粒不含细粒和过大珠粒的至少一种。
12. 权利要求 1-11 任一项的方法,进一步包括在聚合之前添加发泡剂。
13. 权利要求 1-12 任一项的方法,进一步包括在聚合期间添加发泡剂。

14. 权利要求 1-13 任一项的方法,进一步包括在聚合之后添加发泡剂。
15. 权利要求 1-14 任一项的方法,其中所述聚合颗粒是可膨胀的。
16. 权利要求 1-15 任一项的方法,其中所述聚合颗粒是可膨胀的聚苯乙烯。
17. 权利要求 1-16 任一项的方法,其中所述悬浮液的初始 pH 大于 7。
18. 权利要求 1-17 任一项的方法,其中所述悬浮液的初始 pH 大于或等于 9。
19. 权利要求 1-18 任一项的方法,其中所述悬浮液的初始 pH 大于 7 且小于等于 11。
20. 权利要求 1-19 任一项的方法,其中保持所述初始 pH 直到所述乙烯基单体的聚合度小于或等于 68%。
21. 权利要求 1-20 任一项的方法,其中所述粒度分布具有大于或等于 80 重量%的具有 0.4 至 0.8 毫米的尺寸的颗粒,或具有大于或等于 90 重量%的具有 0.8 至 1.1 毫米的尺寸的颗粒,或具有大于或等于 90 重量%的具有 1.1 至 1.4 毫米的尺寸的颗粒,或具有大于或等于 80 重量%的具有 1.5 至 2.3 毫米的尺寸的颗粒。

经由悬浮聚合制备的乙烯基聚合物及其方法

技术领域

[0001] 本公开通常涉及经由悬浮聚合制备乙烯基聚合物, 以及其方法。

[0002] 发明背景

[0003] 乙烯基聚合物可以采用悬浮聚合法来制造。在典型的悬浮聚合中, 不溶于水的单体或不溶于水的单体的混合物分散在水中并使用油溶性引发剂来聚合。具有所需流动模式的充分搅拌和悬浮剂用来保持聚合过程中悬浮液的稳定性。该聚合反应在悬浮液中形成的单体液滴中发生, 其中所得产物由聚合颗粒在水中的分散体组成。该聚合颗粒可以为 20 微米 (μm) 至 4 毫米 (mm), 其中该粒度指的是沿主轴测得的粒径。

[0004] 对于可膨胀聚苯乙烯的制造, 来自该聚合的所得产物随后可以根据预先确定的等级规格筛分成不同尺寸的部分并分离细粒与过大颗粒。

[0005] 对特定等级的市场需求随区域而改变, 并且一季与另一季不同。能够消除废物细粒 (小于 0.4 毫米的颗粒) 和过大珠粒 (大于 2.5 毫米的颗粒) 和 / 或生成更狭窄的粒度分布的方法将有利地跟上市场需求并保持最小库存水平。

[0006] 发明概述

[0007] 在各个实施方案中公开的是经由悬浮聚合制备的乙烯基聚合物及其方法。

[0008] 在一个实施方案中, 通过悬浮聚合制备乙烯基聚合物颗粒的方法包括: 将水性介质和磷酸钙合并到反应容器中; 向该反应容器中添加 pH 稳定剂; 向该反应容器中添加乙烯基单体; 向该反应容器中添加过氧化物引发剂, 所述过氧化物引发剂还生成 CO_2 , 作为初级或次级分解的结果; 向该反应容器中添加表面活性剂或用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂; 将反应器内容物保持在大于或等于 90°C 下直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度, 由此形成具有初始 pH 的处理过的悬浮液; 任选向该反应容器中添加第二量的磷酸钙和任选第二量的表面活性剂或任选第二量的用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂; 向该反应容器中添加发泡剂; 将该反应容器的温度提高至 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 并在该温度下保持大于或等于 1 小时; 以及收集聚合物颗粒。

[0009] 在另一实施方案中, 通过悬浮聚合制备乙烯基聚合物颗粒的方法包括: 在搅拌下向反应容器中添加乙烯基单体、水性介质、 CO_2 生成引发剂、磷酸钙和 pH 稳定剂以形成具有初始 pH 的悬浮液; 在大于或等于 90°C 的温度下聚合该乙烯基单体以获得具有粒度分布的聚合颗粒。

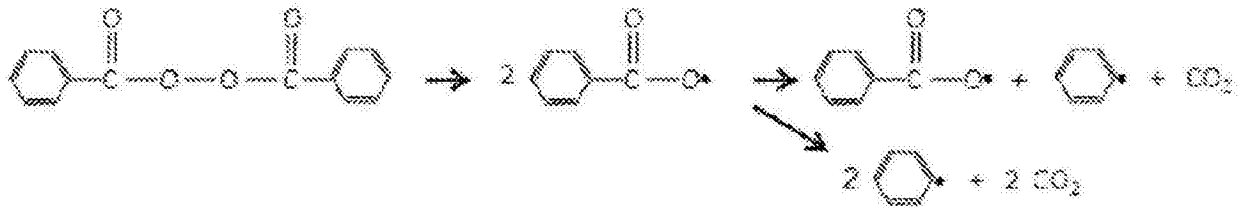
[0010] 下面更具体描述这些和其它特征与特性。

[0011] 发明详述

[0012] 产生狭窄粒度的能力对需要聚合颗粒如可膨胀聚苯乙烯 (EPS) 颗粒和离子交换树脂的应用而言特别重要。虽然粒度分布的目标通常尽可能狭窄以获得单一等级粒度方面尽可能高的收率, 采用悬浮剂 (例如磷酸钙和聚 (乙烯基醇) (PVA)) 的悬浮法产生宽粒度分布和相当高水平的细粒 (即小于 0.4 毫米的颗粒) 和过大珠粒 (即大于 2.5 毫米的颗粒)。该细粒和过大珠粒不得不作为废料出售或再循环, 其中, 由于再循环方面的问题, 通常仅作为废料出售。

[0013] 在悬浮聚合反应中,二氧化碳(CO₂)生成引发剂(如过氧化苯甲酰)可用于引发乙烯基单体的聚合。在过氧化苯甲酰的情况下,该过氧化苯甲酰如下所示离解为反应性基团和二氧化碳:

[0014]



[0015] 该二氧化碳可以随后如下所示与水反应而形成碳酸。

[0016] $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (碳酸)

[0017] 作为该反应的结果,聚合体系(也称为悬浮液)的pH在该聚合的第一阶段过程中变为酸性(例如小于7的pH)。不受理论的限制,在酸性pH环境中,该磷酸钙捕获正电荷并随后充当在颗粒周围构成保护套的物理阻隔并稳定该悬浮液体系。

[0018] 申请人令人惊讶地发现,在悬浮聚合中使用pH稳定剂能够导致消除或接近消除细粒和过大珠粒的生成和/或狭窄的粒度分布,其中狭窄的粒度分布定义为该颗粒的大于或等于50重量百分比(重量%)、更特别大于或等于65重量%在规定的尺寸范围内,其中规定的尺寸范围也称为粒径分级(grade fraction)。

[0019] 不被理论束缚,据信该pH稳定剂用于延迟否则将会因如上所述的碳酸累积而发生的pH降低至小于7。例如,pH稳定剂如磷酸钠和/或碳酸氢钠可以如下所示与碳酸反应:

[0020] $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

[0021] $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

[0022] $2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

[0023] 以防止碳酸的累积。所得初始碱性pH(即pH大于7)防止该磷酸钙变得带正电荷,由此防止其在聚合物颗粒周围形成保护套并延迟稳定珠粒形成的过程。

[0024] 在不受理论束缚的情况下,据信,提高的单体转化率导致聚合相粘度的提高。在给定的搅拌速度下较小尺寸颗粒的形成随分散相粘度的提高而减少。此外,该分散相的高粘度还导致在给定的施加机械能(搅拌)下粒度分布的狭窄化,由此优化了目标等级的收率。因此发现,如果pH初始保持在大于7(具体地,大于或等于9,更具体地,大于或等于10,例如7至13的pH,具体为9至11,更具体为10至11),随后可以获得所需的粒度分布。要注意的是,pH降低至小于7的初始延迟保持足够长以允许聚合进行,直到实现所需等级。如果pH降低被过度延迟,那么可能获得不合意的高粘度,这会导致批次失效。

[0025] 仍不希望受理论的束缚,据信,当pH降至低于7,磷酸钙在聚合的颗粒周围形成保护套。通过延迟悬浮液稳定化来使粒度分布狭窄化是令人惊讶的,因为这与直觉相悖。通常,为了获得所需粒度,已经寻求尽可能快的稳定化,以使得颗粒不会解体或聚结以形成更小或过大的颗粒。申请人令人惊讶地发现,该聚合混合物的更高初始pH值和/或更高溶液粘度导致所需等级的更高收率和/或更狭窄的粒度分布。所有条件相同,可以改变搅拌器速度以确定粒度范围,其中提高搅拌器速度获得更小的颗粒。因此,还可以控制搅拌器速度

以获得所需粒度。

[0026] 该乙烯基单体包括脂族和 / 或芳族乙烯基单体。该芳族乙烯基单体可以包含例如乙烯基甲苯、二乙烯基苯、苯乙烯和苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、氯苯乙烯如邻氯苯乙烯和 2,5-二氯苯乙烯, 和异丙基苯乙烯的一种或多种。该芳族乙烯基单体可以任选以大于 (>)0 且小于等于 100 的每百万份重量份数 (ppm)、特别是大于 0 且小于等于 10ppm 的量包含引发剂。脂族乙烯基单体可以包含例如丙烯腈、丁二烯、丙烯酸酯如丙烯酸烷基酯 (即丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯) 和甲基丙烯酸烷基酯 (即甲基丙烯酸甲酯、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 2-乙基己酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯)、氟乙烯、乙酸乙烯酯的一种或多种。还包括在本文中的是包含任意上述乙烯基单体的组合。

[0027] 可以添加该脂族乙烯基单体以便例如改变最终聚合物颗粒的特性, 并可以以基于该单体总重量的最高 50 重量%、特别是大于 0 重量%至 50 重量%、特别是 10 重量%至 45 重量%、更特别是 20 重量%至 30 重量%的量存在。乙烯基芳族单体可以以基于乙烯基单体总重量的 50 重量%至 100 重量%、特别是 55 重量%至 90 重量%、更特别是 70 重量%至 80 重量%的量存在。

[0028] 该 (一种或多种) 乙烯基单体可以与水性介质一起存在于该悬浮液中。该水性介质可以包含水、醇和 / 或包含前述至少一种的混合物。该醇可以包含例如甲醇、乙醇、丙醇和 / 或包含前述至少一种的混合物。该水性介质可以以与所用单体重量的相等量存在, 尽管可以理解的是, 所用水量仅需足以保持所需单体悬浮程度。任选地, 该水性介质可以以基于悬浮液总重量的 45 重量%至 65 重量%的量存在。

[0029] 可以向该混合物中添加 CO_2 生成引发剂以形成聚合体系。该 CO_2 生成引发剂是生成用于引发该聚合过程的自由基并且还通过初级分级或次级分解生成 CO_2 的任何过氧化物。该 CO_2 生成引发剂可以是在反应条件下分解而形成包含于自由基聚合机理中的自由基的有机过氧化物。该 CO_2 生成引发剂例如可以包含二酰基或乙酰氧基官能团。该有机过氧化物可以包含例如过氧化苯甲酰、过氧化二月桂酰、叔丁基过氧-苯甲酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧-异丙基碳酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯和叔戊基过氧-2-乙基己基碳酸酯, 以及包含至少一种前述有机过氧化物的组合。

[0030] CO_2 生成引发剂的量可以为基于 (一种或多种) 乙烯基单体总重量的 0.01 重量%至 5 重量%。该引发剂的量可以为基于乙烯基芳族单体总重量的 0.05 重量%至 3 重量%, 特别是 0.1 重量%至 2 重量%, 更特别是 0.2 重量%至 0.5 重量%。

[0031] 阴离子型表面活性剂可以添加到该聚合体系中和 / 或原位生成。该表面活性剂可以包含例如羧基、磺基、膦酰基 (phosphono group) 等等, 以及包含前述至少一种的组合。该表面活性剂可以包含芳族磺酸的钠盐 / 福尔马林缩合物和 / 或烷基硫酸钠。可以添加该聚合反应中的表面活性剂的实例包括阴离子型化合物如烷基硫酸盐 (如十二烷基硫酸钠)、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、芳基磺酸盐 (如烷基苯磺酸盐、甲酯磺酸盐和 α -烯烴磺酸盐)、烷基琥珀酸酯的磺酸盐或包含前述的一种或多种的组合。该表面活性剂可以包含烷基硫酸盐, 并具体包含十二烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠和烷基硫酸钠的一种或多种。

[0032] 任选地, 该表面活性剂可以原位生成, 例如使用水溶性自由基引发剂。原位生成的表面活性剂可以是如上所述的乙烯基单体与水溶性自由基引发剂的反应产物。例如, 原位

生成的表面活性剂可以是聚苯乙烯硫酸盐,并可以经由溶解的苯乙烯单体与水溶性自由基引发剂(如过硫酸铵、过硫酸钾或过硫酸钠)的聚合来形成。该水溶性引发剂可以以基于单体总重量的 2ppm 至 10ppm、特别是 4ppm 至 6ppm 的量存在。

[0033] 该聚合体系的再一个要素是悬浮剂如磷酸钙(TCP)(例如湿法研磨的磷酸钙)。该磷酸钙可以具有小于或等于 1 微米、特别是小于或等于 0.5 微米的重量累积 95% (D_{95}) 粒度分布(如沿主轴(即最长的轴)测得的那样)。该磷酸钙可以具有小于或等于 0.4 微米、特别是小于或等于 0.3 微米的重均粒径,其是粒径的一个指数(如沿主轴测得的那样)。

[0034] 该磷酸钙可以以乙烯基芳族单体总重量的 0.01 重量%至 10 重量%、特别是 0.05 重量%至 5 重量%、更特别是 0.1 重量%至 2 重量%的量存在。如果磷酸钙的量过低,即小于 0.01 重量%,该悬浮液可能不稳定。

[0035] 除了该 CO_2 生成引发剂、表面活性剂和乙烯基单体之外,该聚合体系可以包括 pH 稳定剂。该 pH 稳定剂可以是与酸物类(例如通过 CO_2 与水的反应生成的酸)反应以保持 pH 高于 7 一段时间以获得所需粘度和粒度分布的任何试剂。该 pH 稳定剂可以包含例如水溶性磷酸盐、碳酸氢盐以及其盐的一种或多种,以及包含前述稳定剂的至少一种的组合。该 pH 稳定剂可以包含例如钠、钾、钙、铵、铷、铯的磷酸盐和/或碳酸氢盐,或包含前述的至少一种的组合。该 pH 稳定剂可以包含磷酸钠和/或碳酸氢钠。该 pH 稳定剂可以以水合物或无水形式使用。

[0036] 该 pH 稳定剂可以以基于乙烯基单体总重量的 0.01 重量%至 0.2 重量%、特别是 0.01 重量%至 0.1 重量%的量存在。过量的 pH 稳定剂,即大于或等于 0.1 重量%,可能是有害的,并可能会导致悬浮液的凝固。

[0037] 添加剂(也称为加工助剂)可以在任何时间添加到该聚合体系中:在聚合过程完成之前、期间和/或之后。例如,添加剂可以在聚合反应器中添加,和/或在干燥步骤后添加到颗粒中。该(一种或多种)添加剂可以包含例如成核剂(如亚乙基双硬脂酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、聚乙烯蜡(例如 POLYWAX 500、POLYWAX 1000、POLYWAX 2000)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物);链转移剂(如烷基硫醇,如十二烷基硫醇和 α -甲基苯乙烯二聚物);润滑剂;阻燃剂(如六溴代环十二烷(HBCD)和协同的过氧化二异丙苯(DICUP));绝热增强剂(如石墨粉末或炭黑);抗静电剂;抗结块剂(antilumping agents);染料;填料;稳定剂;冷却增强剂;以及包含前述添加剂的至少一种的组合。此类添加剂可以以任何有效量应用以实现所需功能。该添加剂可以以该单体或聚合物产物的总重量的小于或等于 5 重量%(例如大于 0 重量%至 5 重量%)的量存在。

[0038] 该添加剂可以包含发泡剂,可以包含该发泡剂以便令该聚合物颗粒成为可膨胀颗粒。该发泡剂可以具有低于该聚合物熔点的沸点,以便在加热该聚合物颗粒时该发泡剂将汽化并离开该颗粒,由此令该颗粒膨胀。发泡剂可以包含 C_3 至 C_7 烃类(如丙烷、丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、己烷以及己烷异构体),以及以任意比例包含前述的至少一种的组合。

[0039] 该添加剂可以包含成核剂,该成核剂可以促进该发泡剂在整个颗粒内的均匀分散。该成核剂可以包含亚乙基双硬脂酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、聚乙烯蜡(如 POLYWAX™ 500、POLYWAX™ 1000、POLYWAX™ 2000),或包含前述的一种或多种的组合。

[0040] 该聚合可以经由悬浮聚合进行。乙烯基单体、水性介质、 CO_2 生成引发剂、表面活

性剂（例如第一量的表面活性剂和 / 或表面活性剂生成引发剂）、第一量的磷酸钙、pH 稳定剂和任选的（一种或多种）添加剂可以添加到反应容器（下文中也称为反应器）中以形成悬浮液。该组分可以以任意次序和彼此的任意组合添加，并且可以在搅拌或不搅拌该水性介质的情况下添加，并且可以向该反应容器中添加第一量的磷酸钙，并可以将温度提高至 88°C 或更高，特别是 90 至 100°C，并可以随后加入剩余的组分。该水性介质可以在室温下添加到该反应容器中，或者可以预热至例如 88°C 或更高、特别是 90 至 100°C、更特别是 90 至 95°C 的温度。该乙烯基单体可以在 95°C 或更低、特别是 90 至 95°C 的温度下添加。在一些实施方案中，该混合物的初始 pH 可以是大于 7，特别是大于或等于 9，更特别是大于或等于 10，甚至更特别是大于或等于 11。

[0041] 该聚合反应可以在使用（一个或多个）搅拌器，以及（一个或多个）时间和温度循环的反应容器中进行。例如，该聚合可以以两个阶段进行，其中第一阶段具有 75°C 至 100°C，特别是 80°C 至 95°C 的反应温度，可以保持该温度直到获得所需聚合度，例如 65% 的聚合度（例如 1 至 8 小时，特别是 1.5 至 5 小时）。在聚合过程中，可以监控密度和 / 或粘度以监控该聚合度。可以监控该分散相与该连续相的密度以确定当两相的密度基本相等时，或在彼此 1 至 5% 以内。随后可以在例如提高的温度下进行聚合的第二阶段，同时用该发泡剂浸渍该珠粒。在聚合的该第二阶段开始之前，可以向该反应容器中添加第二量的磷酸钙、第二量的表面活性剂或表面活性剂生成自由基引发剂和任选的发泡剂的一种或多种，并随后可以将温度提高到 100°C 至 200°C、特别是 115°C 至 150°C、更特别是 120°C 至 130°C 的温度。该温度可以保持一段足以完成聚合的时间。例如，该温度可以保持 1 至 4 小时，特别是 2 至 3 小时的时间段。当搅拌器速度在反应持续过程中可以改变或可以保持恒定时，该聚合可以在搅拌下进行。

[0042] 颗粒形式的所得聚合物可以通过使用例如离心机从该悬浮液中分离。分离的聚合物颗粒可以主动和 / 或被动地干燥，例如通过引入气体，例如在流化床干燥器中，或通过闪速干燥。该聚合物颗粒可以筛分；在筛分步骤过程中，该颗粒可以分离成具有不同尺寸的部分。

[0043] 该聚合物颗粒可以任选在筛分步骤之前或之后用涂料组合物涂覆。该涂料组合物可以包含另一种聚合物（例如不同于该聚合物颗粒组成的聚合物）和任选的（一种或多种）官能剂（如脱模剂、抗静电剂、抗结块剂、以及包含前述的至少一种的组合）。该聚合物颗粒可以例如以批量或连续模式涂覆。在本方法中获得的聚合物颗粒可以用于许多领域（如建筑、消费品、家庭产品、汽车、电气和医疗器械）。可能的产品的一些实例包括保护性包装、绝缘材料、显示器、器具、容器和杯子。

[0044] 该方法可以获得狭窄的粒度分布，其中该颗粒的大于或等于 50 重量%，特别是该聚合物颗粒总重量的大于或等于 65 重量%、更特别是大于或等于 80 重量%处于单一等级。该方法可以获得大于或等于 50 重量%、特别是大于或等于 60 重量%、特别是大于或等于 70 重量%、特别是大于或等于 80 重量%、更特别是大于或等于 90 重量%的具有大粒度的颗粒，例如 1.4 至 2.5 毫米，特别是 1.5 至 2.3 毫米。该方法可以获得大于或等于 50 重量%、特别是大于或等于 60 重量%、特别是大于或等于 70 重量%、更特别是大于或等于 80 重量%、甚至更特别是大于或等于 90 重量%的具有中间粒度的颗粒，例如 0.8 至 1.4 毫米，特别是 0.8 至 1.1 毫米或 1.1 至 1.4 毫米。该方法可以获得大于或等于 50 重量%、特别是大于或

等于 60 重量%、更特别是大于或等于 70 重量%、甚至更特别是大于或等于 80 重量%的具有小粒度的颗粒,例如 0.4 至 0.8 毫米。

[0045] 该方法可以导致消除 (0 重量%) 或接近消除 (小于或等于 1.5 重量%,特别是小于或等于 0.2 重量%) 细粒产生。该方法可以导致消除 (0 重量%) 或接近消除 (小于或等于 1.5 重量%,特别是小于或等于 0.2 重量%) 过大珠粒的产生。细粒和 / 或过大珠粒的消除或接近消除是令人惊讶的,因为商业方法根据目标等级通常导致大约 2 至 5% 的细粒和大约 2 至 3% 的过大珠粒。

[0046] 提供下面的实施例以阐述本公开的制备该颗粒的方法。该实施例仅为说明性的,并且并非意在将本公开的方法限于本文中列举的材料、条件或工艺参数。

实施例

[0047] 如下面的方法部分中所述制备以下实施例,其中组分列表可以在表 1 中找到,并且其中各实施例的各组分的量和搅拌器速度可以在随后的表 2 中找到。

[0048]

组分	功能
水, 去离子	水性介质
苯乙烯, 含有 10 ppm TBC (4-叔丁基邻苯二酚) 抑制剂	单体
过氧化苯甲酰 (BPO)	自由基引发剂, 其作为副产物产生 CO ₂ 气体
三丁基磷 (TBP)	用于在更高温度下的第二阶段聚合的自由基引发剂
聚乙烯 (Polywax* 1000)	成核剂/多用途添加剂
磷酸钙 (TCP)	悬浮剂
磷酸钠 (TSP)	pH 稳定剂
碳酸氢钠	pH 稳定剂
过硫酸铵 (AP)	原位生成表面活性剂的自由基水溶性引发剂
十二烷基硫酸铵 (ALS)	表面活性剂 (用于保持悬浮液的流动性并在发泡剂进入反应器时将其分散)
戊烷	发泡剂
六溴环十二烷 (HBCD)	阻燃剂
过氧化二异丙苯 (DICUP)	充当与阻燃剂的增效剂的高温过氧化物

[0049] 方法

[0050] 通过清洗和用水冲洗来预备完全装配有搅拌器、挡板、原材料装料系统、惰性气体吹扫设备、具有 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 可控性的温度控制系统和下游产物处理系统的间歇式聚合反应器。随后向该反应器中装入去离子水并在搅拌下加热至 95°C , 其中该去离子水是 pH 为 6 至 7.5 的具有小于 2.5 微西门子的电导率的蒸馏去离子水。将第一湿法研磨磷酸钙装入该反应

器。对使用 pH 稳定剂的批次,将磷酸钠或碳酸氢钠装入该反应器。在 95°C 的温度下将冷苯乙烯单体装入该反应器,随后反应器中组分的温度降低至低于 80°C。

[0051] 当反应器达到 80°C 时,加入过氧化苯甲酰、TBP、POLYWAX™1000 和添加剂如 DICUP 和 HBCD。该反应器进一步加热,当该批次温度达到 88°C 时,聚合时间被认为是等于 0 的时间。在聚合 90 分钟后加入溶解在最少量去离子水中的过硫酸铵。在 2 至 3.5 小时之间周期性地从反应器中采取样品用于目视检查并监控颗粒的生长。由分散相与连续相的密度相等时建立的样品来建立参考时间,其发生在大约 68% 的苯乙烯单体转化为聚苯乙烯时。

[0052] 当加入时,将第二量的磷酸钙、第二量的过硫酸铵和 / 或第二量的 ALS 装入该反应器。将该反应器密封并就泄露来测试压力。随后将戊烷发泡剂装入该反应器中。将批次温度提高至 130°C 并在该温度下保持 2 至 3 小时。该批次温度随后冷却到 32 至 33°C,将该反应器排空,将反应器内容物排放至存储罐中。

[0053] 使用离心机将可膨胀的聚苯乙烯颗粒从浆料中分离。向该离子中加入抗静电剂,该颗粒随后用闪速干燥器干燥。干燥的颗粒通过旋风分离器并在料斗中收集。使用筛子将该颗粒分级为各个尺寸等级。测量并记录各等级的量。涂施任选的涂层并将颗粒包装。

[0054] 对比例 1-2 和实施例 3-8 :磷酸钠对 30 升反应器中聚苯乙烯颗粒聚合的影响

[0055] 采用表 2 中描述的量如上所述制备对比例 1-2 和实施例 3-8,其中 kg 是千克,以显示磷酸钠对粒度的影响。

[0056]

组分	CE1	CE2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
水, kg	1225	1225	1025	1025	1025	1170	1295	1025
苯乙烯, kg	950	950	900	900	900	1000	1000	900
BPO (75%), kg	4.43	4.43	3.6	3.6	4.2	4.66	4.66	4.2
TBP, kg	1.66	1.66	1.58	1.58	1.58	1.75	1.75	1.58
Polywax TM , kg	2.1	2.1	1.98	1.98	1.98	2.2	3.0	1.98
HBDCD, kg	0	0	0	0	0	0	0	0
DICUP, kg	0	0	0	0	0	0	0	0
TCP-1 (30% 浆料), kg	0.76	0.76	13.5	13.5	13.5	17.5	18	13.5
TCP-2 (30% 浆料), kg	2.0	2.0	0	0	0	0	0	0
TSP, kg	0	0	0.495	0.495	0.72	0.65	0.75	0.63
SB, g	0	0	0	0	0	0	0	0
AP-1, g	3.8	3.8	3.6	3.6	8.1	7	7	3.6
AP-2, g	7.1	7.1	6.75	6.75	2.7	4	4	6.75
ALS (28% 浆料), g	16	16	18	18	15.3	15	15	18
戊烷, g	70	70	0	0	0	75	75	0
搅拌器速度, rpm	110	115	120	100	120	115	115	110
BPO, wt%	0.35	0.35	0.3	0.3	0.35	0.35	0.35	0.35
HBDCD, wt%	0	0	0	0	0	0	0	0
TCP, wt%	0.08	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
TSP, wt%	0	0	0.055	0.055	0.08	0.065	0.075	0.07
SB, wt%	0	0	0	0	0	0	0	0
AP, wt%	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0009	0.0007	0.0007	0.0004
平均 粒径, mm	0.85	0.84	1.04	1.44	0.70	0.81	1.21	1.49
粒度%								
< 0.4 mm	3	4	0	0	0.2	0	0	0
0.4-0.8 mm	30	34	14	1	91	23	1	0
0.8-1.1 mm	50	46	72	10	7	70	14	3
1.1-1.4 mm	12	8	14	83	1	7	72	27
1.5-2.34 mm	3	6	0	6	1	0	12	70
> 2.34 mm	2	2	0	0	0	0	0	0

[0057] 从表2中的结果可以看出,添加磷酸钠获得了与不使用pH稳定剂制得的那些颗粒相比狭窄得多的粒度分布。此外,可以从表2中看出,除了实施例5(其表现出分别与对比例1和2的3%和4%相比的最小细粒量0.2%),在实施例3-8中均消除了细粒和过大珠粒的产生。

[0058] 表2进一步显示,在实施例3和4中,搅拌器速度可用于调节最终的粒度,其中更快的搅拌速度获得更小的颗粒,同时保持狭窄的粒度分布。具体而言,实施例3和4在相同的反应条件下进行,除了实施例3的搅拌器速度为120rpm,而实施例4的搅拌器速度为100rpm。实施例3导致72%的颗粒具有0.8-1.1毫米的粒度,实施例4导致83%的颗粒具有1.1-1.4毫米的粒度。

[0059] 对比例 9 和实施例 10-11 :碳酸氢钠对 2m³反应器中聚苯乙烯颗粒聚合的影响

[0060] 采用表 3 中描述的量如上所述制备对比例 9 和实施例 10-11 以例示碳酸氢钠对粒度的影响并例示在中试设置中生产颗粒的按比例放大能力。

[0061]

组分	CE9	E10	E11	CE12	E13
水, kg	12.4	12.4	12.4	26000	26000
苯乙烯, kg	12	12	12	25000	25000
BPO (75%), kg	0.056	0.056	0.056	95	115
TBP, kg	0.021	0.021	0.021	35	44
Polywax, kg	0.0264	0.0264	0.0264	25	25
HBCD, kg	0	0	0	150	163
DICUP, kg	0	0	0	100	100
TCP-1 (30% 浆料), kg	0.056	0.185	0.185	17 (100%)	113 (100%)
TCP-2 (30% 浆料), kg	0.088	0	0	25	0
TSP, kg	0	0	0	0	20
SB, g	0	5.6	6.2	0	0
AP-1, g	4.8	4.8	4.8	80	225
AP-2, g	9	9	9	150	75
ALS (28% 浆料), g	1	1	1	400	400
戊烷, g	980	980	980	2x10 ⁶	2x10 ⁶
搅拌器速度, rpm	185	275	275	47	50
BPO, wt%	0.35	0.35	0.35	0.28	0.35
HBCD, wt%	0	0	0	0.6	0.65
TCP, wt%	0.14	0.45	0.45	0.07	0.45
TSP, wt%	0	0	0	0	0.08
SB, wt%	0	0.045	0.05	0	0
AP, wt%	0.0004	0.0004	0.0004	0.00032	0.0009
平均粒径 mm	0.99	0.84	1.2	0.79	1.50
粒度%					
< 0.4 mm	2	0	0	3	0
0.4-0.8 mm	40	21	1	48	5
0.8-1.1 mm	31	65	18	31	15
1.1-1.4 mm	21	13	72	16	14
1.5-2.34 mm	6	1	9	2	66
> 2.34 mm	0	0	0	0	0

[0062] 从表 3 的结果可以看出,添加碳酸氢钠导致获得了与不使用 pH 稳定剂制得的那些颗粒相比狭窄得多的粒度分布。此外,可以从表 3 中可以看出,与对比例 9 的 2% 的细粒产生相比,在所有实施例 10-11 中消除了细粒和过大珠粒的产生。

[0063] 对比例 12 和实施例 13 :磷酸钠对 60m³反应器中聚苯乙烯颗粒聚合的影响

[0064] 采用表 3 中描述的量如上所述制备对比例 12 和实施例 13 以例示磷酸钠对粒度的影响并例示在工厂设置中生产颗粒的按比例放大能力。

[0065] 从表 3 的结果可以看出,添加磷酸钠导致获得了与不使用 pH 稳定剂制得的那些颗粒相比狭窄得多的粒度分布。此外,从表 3 中看出,与对比例 12 的 3% 的细粒产生相比,在实施例 13 中消除了细粒和过大珠粒的产生。

[0066] 实施例 1-13 所呈现的结果清楚地表明,能够保持聚合体系的 pH 高于 7 一段时间以建立分散相的粘度的 pH 稳定剂导致了基本消除细粒和目标等级材料的更高收率。申请人相信,进一步优化该工艺将导致在目标等级收率方面的进一步提高和甚至更狭窄的粒度分布。

[0067] 下面列举的是本文中公开的制造乙烯基聚合物颗粒的方法的一些实施方案。

[0068] 实施方案 1:通过悬浮聚合制造乙烯基聚合物颗粒的方法,包括:将水性介质和磷酸钙合并到反应容器中;向该反应容器中添加 pH 稳定剂;向该反应容器中添加乙烯基单体;向该反应容器中添加过氧化物引发剂,所述过氧化物引发剂还生成 CO_2 , 作为初级或次级分解的结果;向该反应容器中添加表面活性剂或用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;将反应器内容物保持在大于或等于 90°C 下直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度,由此形成具有初始 pH 的悬浮液;任选向该反应容器中添加第二量的磷酸钙和任选第二量的表面活性剂或任选第二量的用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;向该反应容器中添加发泡剂;将该反应容器的温度升高至大于或等于 100°C (例如 $100\text{--}200^\circ\text{C}$) 并在所述温度下保持大于或等于 1 小时;以及收集具有粒度分布的聚合物颗粒。

[0069] 实施方案 2:通过悬浮聚合制造乙烯基聚合物颗粒的方法,包括:将水性介质和磷酸钙合并到反应容器中;向该反应容器中添加 pH 稳定剂;向该反应容器中添加乙烯基单体;向该反应容器中添加过氧化物引发剂,所述过氧化物引发剂还生成 CO_2 , 作为初级或次级分解的结果;向该反应容器中添加表面活性剂或用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;将反应器内容物保持在大于或等于 90°C 下直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度,由此形成具有初始 pH 的悬浮液;任选向该反应容器中添加第二量的磷酸钙和任选第二量的表面活性剂或任选第二量的用于原位生成表面活性剂的水溶性自由基引发剂;向该反应容器中添加发泡剂;将该反应容器的温度升高至大于或等于 100°C ;保持该初始 pH 直到该乙烯基单体的聚合度小于或等于 68%;以及收集具有粒度分布的聚合物颗粒。

[0070] 实施方案 3:通过悬浮聚合制造乙烯基聚合物颗粒的方法,包括:在搅拌下向反应容器中添加乙烯基单体、水性介质、 CO_2 生成引发剂、磷酸钙和 pH 稳定剂以形成悬浮液;在大于或等于 90°C 的温度下聚合该乙烯基单体以获得具有粒度分布的聚合颗粒。

[0071] 实施方案 4:实施方案 3 的方法,其中保持该初始 pH 直到分散相的密度变得基本等于连续相的密度。

[0072] 实施方案 5:实施方案 1-4 任一项的方法,其中该 pH 稳定剂包括水溶性磷酸盐、碳酸氢盐以及其盐的一种或多种。

[0073] 实施方案 6:实施方案 1-5 任一项的方法,其中该 pH 稳定剂包括磷酸钠和碳酸氢钠的一种或两种。

[0074] 实施方案 7:实施方案 1-6 任一项的方法,其中该乙烯基单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和对乙基苯乙烯的一种或多种。

[0075] 实施方案 8:实施方案 1-7 任一项的方法,其中该 CO_2 生成引发剂包括有机过氧化

物。

[0076] 实施方案 9 : 实施方案 1-8 任一项的方法, 其中该 CO₂ 生成引发剂包括过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、2-叔丁基过氧-苯甲酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧-异丙基碳酸酯和叔戊基过氧-2-乙基己基碳酸酯的一种或多种。

[0077] 实施方案 10 : 实施方案 1-9 任一项的方法, 其中该表面活性剂经由包含过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠的一种或多种的水溶性引发剂原位生成。

[0078] 实施方案 11 : 实施方案 1-10 任一项的方法, 其中该聚合颗粒包含小于或等于 1.5 重量%的具有小于 0.4 毫米的沿主轴测得的尺寸的颗粒。

[0079] 实施方案 12 : 实施方案 1-11 任一项的方法, 其中该聚合颗粒不含细粒和过大珠粒的至少一种。

[0080] 实施方案 13 : 实施方案 1-12 任一项的方法, 进一步包括在聚合之前添加发泡剂。

[0081] 实施方案 14 : 实施方案 1-13 任一项的方法, 进一步包括在聚合期间添加发泡剂。

[0082] 实施方案 15 : 实施方案 1-14 任一项的方法, 进一步包括在聚合之后添加发泡剂。

[0083] 实施方案 16 : 实施方案 1-15 任一项的方法, 其中该聚合颗粒是可膨胀的。

[0084] 实施方案 17 : 实施方案 1-16 任一项的方法, 其中该聚合颗粒是可膨胀的聚苯乙烯。

[0085] 实施方案 18 : 实施方案 1-17 任一项的方法, 其中该悬浮液的初始 pH 大于 7。

[0086] 实施方案 19 : 实施方案 1-18 任一项的方法, 其中该悬浮液的初始 pH 大于或等于 9。

[0087] 实施方案 20 : 实施方案 1-18 任一项的方法, 其中该悬浮液的初始 pH 大于 7 且小于等于 11。

[0088] 实施方案 21 : 实施方案 1-20 任一项的方法, 其中保持该初始 pH 直到所述乙烯基单体的聚合度为小于或等于 68%。

[0089] 实施方案 22 : 实施方案 1-21 任一项的方法, 其中该粒度分布具有大于或等于 80 重量%的具有 0.4 至 0.8 毫米的尺寸的颗粒。

[0090] 实施方案 23 : 实施方案 1-21 任一项的方法, 其中该粒度分布具有大于或等于 90 重量%的具有 0.8 至 1.1 毫米的尺寸的颗粒。

[0091] 实施方案 24 : 实施方案 1-21 任一项的方法, 其中该粒度分布具有大于或等于 90 重量%的具有 1.1 至 1.4 毫米的尺寸的颗粒。

[0092] 实施方案 25 : 实施方案 1-21 任一项的方法, 其中该粒度分布具有大于或等于 80 重量%的具有 1.5 至 2.3 毫米的尺寸的颗粒。

[0093] 实施方案 26 : 实施方案 1-25 任一项的方法, 其中该 CO₂ 生成引发剂包含过氧化二苯甲酰。

[0094] 实施方案 27 : 实施方案 1-26 任一项的方法, 其中该 CO₂ 生成引发剂包含过氧化二月桂酰。

[0095] 实施方案 28 : 实施方案 1-27 任一项的方法, 其中该 CO₂ 生成引发剂包含 2-叔丁基过氧-苯甲酸酯。

[0096] 实施方案 29 : 实施方案 1-28 任一项的方法, 其中该 CO₂ 生成引发剂包含叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯。

[0097] 实施方案 30 :实施方案 1-29 任一项的方法,其中该 CO₂生成引发剂包含叔丁基过氧 - 异丙基碳酸酯。

[0098] 实施方案 31 :实施方案 1-30 任一项的方法,其中该 CO₂生成引发剂包含叔戊基过氧 -2 乙基己基碳酸酯。

[0099] 实施方案 32 :实施方案 1-31 任一项的方法,其中该 pH 稳定剂包括磷酸钠。

[0100] 本文中公开的所有范围均包含端点,并且端点可以彼此独立地结合(例如“最高 25 重量%,或更特别是 5 重量%至 20 重量%”的范围包括端点以及“5 重量%至 25 重量%”的范围的所有中间值,等等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等等。此外,术语“第一”、“第二”等等在本文中不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于区分一个要素与另一个要素。术语“一个”和“一种”和“该:在本文中不表示数量的限制,而是解释为覆盖单数和复数,除非在本文中另有说明或与上下文明显矛盾。本文中使用的后缀“(s)”意在包括其修饰的术语的单数与复数,由此包括一个或多个该术语(例如,该膜(s)包括一个或多个膜)。除非上下文另行规定,“或”指的是“和/或”。

[0101] 通常,本发明可以交替地包括本文中公开的任何合适组分、由本文中公开的任何合适组分组成或基本由本文中公开的任何合适组分组成。本发明可以附加地、或替代地配制以不具有、或基本上不具有现有技术的组合物中使用的任何组分、材料、成分、佐剂或物类,或对于实现本发明的功能和/或目的并非必要的那些。

[0102] 虽然已经参照示例性实施方案描述了本公开,本领域技术人员将理解,可以进行各种改变,并可以用等价物替代其要素,而不离开该公开的范围。此外,可以进行许多修改以使特定情况或材料适于本公开的教导,而不离开其基本范围。因此,本公开并非意在限于作为实施本公开而设想的最佳方式的公开的特定实施方案,而是本公开将包括所有落在所附权利要求范围内的实施方案。