

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025年7月10日 (10.07.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/146113 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 214/06 (2006.01) *C08F 218/08* (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01) *C08F 222/38* (2006.01)
C08F 218/10 (2006.01) *C08L 27/06* (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2025/070325

(22) 国际申请日: 2025年1月3日 (03.01.2025)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202410018675.2 2024年1月5日 (05.01.2024) CN

(71) 申请人:北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。

(72) 发明人:杨万泰(YANG, Wantai); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。樊立军(FAN, Lijun); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。张先宏(ZHANG, Xianhong); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。赵长稳(ZHAO, Changwen); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。

(74) 代理人:北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙)(LINDA LIU & PARTNERS); 中国

北京市东城区北三环东路36号北京环球贸易中心C座16层 100013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR VINYL CHLORIDE-SERIES COPOLYMER, AND VINYL CHLORIDE-SERIES COPOLYMER LATEX, PASTE RESIN, LIQUID COMPOSITION AND SOLID COMPOSITION

(54) 发明名称: 氯乙烯系共聚物的制备方法与氯乙烯系共聚物胶乳、糊树脂、液态组合物、固态组合物

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method for a vinyl chloride-series copolymer, and a vinyl chloride-series copolymer latex, paste resin, liquid composition and solid composition. The preparation method for the vinyl chloride-series copolymer comprises: in an aqueous medium which does not contain a surfactant, performing emulsion polymerization on vinyl chloride A, a copolymerization monomer B and a functional monomer C in the presence of a polymerization initiator under stirring, wherein per molecule of the functional monomer C contains one free radical polymerizable group and two functional groups which are selected from an amide group, a carboxyl group and a carboxylate group and which are not an amide group or a carboxyl group at the same time, and the mass ratio of the copolymerization monomer B to the functional monomer C is 1/12-12/1. The vinyl chloride-series copolymer latex of the present invention does not contain a surfactant; and the vinyl chloride-series copolymer constituting the latex has a vinyl chloride A-based unit, a copolymerization monomer B-based unit and a functional monomer C-based unit.

(57) 摘要: 本发明涉及一种氯乙烯系共聚物的制备方法与氯乙烯系共聚物胶乳、糊树脂、液态组合物、固态组合物。本发明的氯乙烯系共聚物的制备方法包括: 使氯乙烯A、共聚单体B、功能单体C在不含表面活性剂的水系介质中在搅拌下在聚合引发剂的存在下进行乳液聚合, 该功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基和羧酸盐基中且不同时为酰胺基或羧基的两个功能性基团, 共聚单体B与功能单体C的质量比为1/12~12/1。本发明的氯乙烯系共聚物胶乳不包含表面活性剂, 构成该胶乳的氯乙烯系共聚物具有基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体B的单元、基于功能单体C的单元。

WO 2025/146113 A1

氯乙烯系共聚物的制备方法与氯乙烯系共聚物胶乳、糊树脂、液态组合物、 固态组合物

技术领域

5 本发明涉及一种氯乙烯系共聚物的制备方法与氯乙烯系共聚物胶乳、糊树脂、液态组合物、固态组合物。

背景技术

氯乙烯是氯碱工业的副产物，成本低廉，是塑料化工的重要原材料。通过乳液聚合制备的聚氯乙烯的固体产品被称为“糊树脂”，是聚氯乙烯树脂的重要品种之一，其成糊性佳，分散性好，主要用于人造革、地板塑胶、壁纸、浸渍涂塑物、胶粘剂、涂料等软材料产品。聚氯乙烯糊树脂除了聚氯乙烯均聚产品外，还可以与其他单体共聚得到氯乙烯系共聚物的糊树脂产品。

然而，由于涉及氯乙烯的乳液聚合中通常需使用乳化剂以及糊树脂后处理中的如直接喷雾干燥等干燥工艺，通常，糊树脂中会残留小分子乳化剂，而这种残留对糊树脂产品的耐水性、耐溶剂性、粘接性、透明性等有利影响。另外，虽然可以尝试在后处理时洗涤小分子乳化剂，但由于聚合中有时会使乳化剂包裹于胶乳颗粒表面中，因此，仅仅洗涤难以从根本上解决乳化剂残留的问题。

20 因此，本领域中关注如何减少或不使用小分子乳化剂，通常采用的策略为使用大分子乳化剂、或者实施无皂乳液聚合等。其中，无皂乳液聚合又包括乳化剂浓度低于CMC值的无皂乳液聚合和基于反应型乳化剂的无皂乳液聚合。其中，前者往往需要乳液聚合体系中的单体浓度非常低，对于工业生产是不利的。后者在涉及氯乙烯的聚合中的实现存在困难，这是因为，氯乙烯本身分子极性大，吸电子效应强，与其他单体共聚时更倾向自己均聚，能够与之聚合的单体少(有可能起到反应性乳化剂作用的亲水性单体更少)，而且氯乙烯单体为气体状态，因此，胶乳在聚合过程中容易发生凝集，导致无

皂乳液不稳定，也不利于工业生产。另外，这也导致，即使尝试无皂乳液，涉及氯乙烯的乳液聚合也往往不能脱离乳化剂的使用。

例如，专利文献1公开了一种氯乙烯、醋酸乙烯酯、超支化单体和引发剂、乳化剂、中和剂在水中反应制备超支化水性氯乙烯共聚乳液，其中超支化单体由季戊四醇和马来酸酐或富马酸酐反应制得。该法制备的乳液可以用于改性聚氨酯胶黏剂，有良好的粘接性，但依然不能不采用乳化剂。

例如，非专利文献1公开了一种氯乙烯、乙酸乙烯酯、马来酸酐乳液共聚方法，该方法中，采用SDS和反应性乳化剂HS-10的组合作为乳化剂。

此外，出于扩大氯乙烯系共聚物的糊树脂的应用范围的目的，有时期望糊树脂具有更为丰富的官能团。然而，对于试图通过无皂乳液聚合获得的氯乙烯系共聚物的糊树脂而言，提高功能性基团的含量与尽量保留基于氯乙烯单体所实现的性能(即所谓的“聚氯乙烯糊树脂的原本性能”)之间有时存在竞争关系。

现有技术文献

15 专利文献

专利文献1: CN201911282721.9

非专利文献

非专利文献1: 氯乙烯-醋酸乙烯酯-马来酸酐乳液共聚转化率和胶乳特性，向宏文等，化学反应工程与工艺，第30卷第6期，2014年12月，522~527页。

20

发明内容

发明要解决的问题

鉴于上述现有技术问题，本发明的目的在于提供一种氯乙烯系共聚物的制备方法，该方法中简便地实现乳液聚合而不采用乳化剂(无论是大分子乳化剂，还是小分子乳化剂)，操作简单，适于工业生产，并且所得的氯乙烯系共聚物能够在确保基于氯乙烯单体的性能(例如，相对于全部结构单元100质量%，基于氯乙烯的单元可达到70质量%以上)的同时还具有更多的功能性

基团，而且所得的胶乳的稳定性优异。

本发明的目的还在于提供一种氯乙烯系共聚物胶乳及基于该胶乳的液态组合物，该胶乳能够不包含表面活性剂、易于获得且具有优异的稳定性，并且所含的氯乙烯系共聚物能够在确保基于氯乙烯单体的性能的同时还具有更多的功能性基团。

本发明的目的还在于提供一种氯乙烯系共聚物的糊树脂及基于该糊树脂的固态组合物，该糊树脂不具有表面活性剂且易于获得，且能够在确保基于氯乙烯单体的性能的同时还具有更多的功能性基团。

用于解决问题的方案

根据本发明发明人的潜心研究，发现通过以下技术方案的实施，能够解决上述技术问题：

[1]. 一种氯乙烯系共聚物的制备方法，其中，所述方法包括：

使氯乙烯A、共聚单体B、功能单体C在不含表面活性剂的水系介质中在搅拌下在聚合引发剂的存在下进行乳液聚合，

所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基和羧酸盐基中且不同时为酰胺基或羧基的两个功能性基团，

所述共聚单体B与所述功能单体C的质量比，共聚单体B/功能单体C，为1/12~12/1。

[2]. 根据[1]所述的制备方法，其中，所述共聚单体B为选自单官能(甲基)丙烯酸酯系单体、单官能(甲基)丙烯酰胺系单体、单官能乙烯基酯系单体、单官能乙烯基醚系单体、乙烯基吡咯烷酮系单体、乙烯基吡啶系单体和乙烯基内酰胺系单体中的至少一种。

[3]. 根据[1]或[2]所述的制备方法，其中，所述功能性单体C为通过使酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物反应而得到的单体。

[4]. 根据[3]所述的制备方法，其中，所述碱性化合物为选自氨气、氨水、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种，所述酸酐系单体为选自马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、二甲基顺丁烯二酸酐、乌头酸酐和苯基马来酸酐中的至少

一种，所述二羧酸系单体为选自C2~C20烯烃二羧酸中的至少一种。

[5]. 根据[1]~[4]中任一项所述的制备方法，其中，相对于所述氯乙烯A、所述共聚单体B和所述功能单体C的总质量100质量%，所述氯乙烯A的用量为70质量%以上且95质量%以下，所述共聚单体B的用量为大于0质量%且小于30质量%，所述功能单体C的用量为大于0质量%且20质量%以下。

[6]. 根据[1]~[5]中任一项所述的制备方法，其中，在所述水系介质中还加入pH调节剂，以使得所述乳液聚合开始前的聚合体系的初始pH值为大于7且11以下。

[7]. 根据[1]~[6]中任一项所述的制备方法，其中，所述乳液聚合中，聚合温度为30~65℃，聚合时间为1~72小时。

[8]. 一种氯乙烯系共聚物胶乳，其中，所述氯乙烯系共聚物胶乳不包含表面活性剂，

构成该胶乳的氯乙烯系共聚物具有基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体B的单元、基于功能单体C的单元，

所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基、羧酸盐基中且不同时为酰胺基的两个功能性基团。

[9]. 根据[8]所述的氯乙烯系共聚物胶乳，其中，所述胶乳中的氯乙烯系共聚物颗粒的平均粒径为100~350nm；所述氯乙烯系共聚物中，基于所述共聚单体B的单元与基于所述功能单体C的单元的质量比，基于共聚单体B的单元/基于功能单体C的单元，为1/20~40/1。

[10]. 一种氯乙烯系共聚物液态组合物，其中，所述组合物包含通过根据[1]~[7]中任一项所述的制备方法来获得的氯乙烯系共聚物胶乳，或者根据[8]或[9]所述的氯乙烯系共聚物胶乳。

[11]. 一种氯乙烯系共聚物的糊树脂，其中，所述糊树脂通过使用根据[1]~[7]中任一项所述的制备方法得到的氯乙烯系共聚物胶乳来获得，或者使用根据[8]或[9]所述的氯乙烯系共聚物胶乳来获得。

[12]. 一种氯乙烯系共聚物的固态组合物，其中，所述组合物包含根据[10]

所述的糊树脂。

发明的效果

本发明提供了一种氯乙烯系共聚物的制备方法，该方法中，共聚单体B确保了三种单体之间良好的共聚性，具有特定结构的功能单体C起到了稳定乳液聚合的作用，因此，通过使得共聚单体B与该功能单体C以特定的比例参与聚合，可以在不使用乳化剂的情况下实现涉及氯乙烯的乳液聚合。另外，功能单体C的引入还使得所得氯乙烯系共聚物在确保基于氯乙烯单体的性能的同时还具有更多的功能性基团。而且，本发明的制备方法容易操作，原料成本低，适于工业生产，所得的胶乳的稳定性优异。

本发明提供了一种氯乙烯系共聚物胶乳及基于该胶乳的液态组合物。该胶乳不包含表面活性剂，因此避免了由乳化剂的残留而造成的问题，而且可以容易地获得、且具有优异的稳定性。另外，胶乳中的氯乙烯系共聚物在确保基于氯乙烯单体的性能的同时还具有更多的功能性基团。此外，本发明的胶乳可以直接地用于如涂料、粘合剂等用途，也可以用于制备糊树脂。

本发明提供了一种氯乙烯系共聚物的糊树脂及基于该糊树脂的固态组合物。该糊树脂不包含表面活性剂，因此避免了由乳化剂的残留而造成的问题，而且可以容易地获得。另外，该糊树脂在确保基于氯乙烯单体的性能的同时还具有更多的功能性基团。

具体实施方式

以下将详细说明本发明的各种示例性实施例、特征和方面。在这里专用的词“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。

另外，为了更好地说明本发明，在下文的具体实施方式中给出了众多的具体细节。本领域技术人员应当理解，没有某些具体细节，本发明同样可以实施。在另外一些实例中，对于本领域技术人员熟知的方法、手段、器材和步骤未作详细描述，以便于凸显本发明的主旨。

如无特殊声明，本说明书中所使用的单位均为国际标准单位，并且本发明中出现的数值，数值范围，均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

本说明书中，使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值
5 A、B的范围。

本说明书中，使用“以上”和“以下”表示的数值范围是指包含端点数值的范围。

本说明书中，使用“大于”和“小于”表示的数值范围是指不包含端点数值的范围。

10 本说明书中，如果没有特别说明，则“%”均表示重量百分含量。

本说明书中，使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义，或者包括了具有某种成分或者不具备某种成分两方面的含义。

本说明书中，“任选的”或“任选地”是指接下来描述的事件或情况可
15 发生或可不发生，并且该描述包括该事件发生的情况和该事件不发生的情况。

本说明书中，“烷基”或“亚烷基”意指直链状、支链状或者环状的未取代的“烷基”或“亚烷基”，“芳基”或“亚芳基”意指芳香环(苯环、萘环等)上除了烷基以外没有其他取代基的“芳基”或“亚芳基”。

本说明书中，聚合物中的“单元”是指通过单体聚合而形成的源自该单
20 体的聚合单元、及通过对聚合物进行处理而将该聚合单元的一部分转化为其它结构而成的聚合单元。

本说明书中，使用“常温”、“室温”时，其温度可以是10~40°C。

本说明书中，所提及的“一些具体/优选的实施方案”、“另一些具体/优选的实施方案”、“实施方案”等是指所描述的与该实施方式有关的特定要素
25 (例如，特征、结构、性质和/或特性)包括在此处所述的至少一种实施方案中，并且可存在于其它实施方案中或者可不存在于其它实施方案中。另外，应理解，所述要素可以任何合适的方式组合在各种实施方案中。

<氯乙烯系共聚物的制备方法>

本发明的氯乙烯系共聚物的制备方法包括：使氯乙烯A、共聚单体B、功能单体C在不含表面活性剂的水系介质中在搅拌下在聚合引发剂的存在下进行乳液聚合，

5 所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基、羧酸盐基中且不同时为酰胺基或羧基的两个功能性基团，

所述共聚单体B与所述功能单体C的质量比为1/15~15/1。

在一些优选的实施方案中，从更好地获得本发明期望的技术效果的观点出发，共聚单体B与功能单体C的质量比优选地为1/10~10/1，更优选地为
10 1/6~6/1，进一步优选地为1/2~4/1。

本发明中，术语“不同时为酰胺基或羧基”是指两个功能性基团不同时为酰胺基，也不同时为羧基。本发明中，术语“羧酸盐基”为包含羧酸阴离子和抗衡阳离子的基团。对于抗衡阳离子的种类没有特别限制，例如，可以为

15 本发明中，术语“表面活性剂”是指能够溶解于水中使水的表面张力降低的物质，不仅涵盖了本领域中通常称为乳化剂(小分子乳化剂和大分子(高分子)乳化剂等)的那些物质，也涵盖了本领域中通常称为稳定剂的那些物质。作为表面活性剂的实例，可以列举出如十二烷基硫酸钠、苯乙烯/马来酸酐共聚物的钠盐和丙烯酸系共聚物的钠盐等阴离子型表面活性剂，如去水山梨糖
20 酸酯类化合物和聚氧乙烯醚类化合物等非离子型表面活性剂，如十二烷基三甲基氯化铵等阳离子型表面活性剂，如十二烷基二甲基胺氧化物等两性表面活性剂。

本发明中，对于氯乙烯的用量没有特别限制。从更好地确保基于氯乙烯的性能并且更好地确保无皂乳液聚合的进行的观点出发，相对于氯乙烯A、
25 共聚单体B和功能单体C的总质量100质量%，氯乙烯A的用量优选地为70质量%以上且95质量%以下，更优选地为72质量%以上且93质量%以下，进一步优选地为75质量%以上且90质量%以下。

由于氯乙烯与其他单体相比较难以进入水中且更易于均聚，并且后述的功能单体C由于其特定结构(空间位阻、极性等)而无法均聚，因此氯乙烯和功能单体C在聚合初始阶段无法有效形成双亲性齐聚物。然而，本发明人发现，通过以特定比例与功能单体C组合使用共聚单体B，可以提高氯乙烯与功能单体C之间的共聚性且不会负面影响功能单体C的稳定乳液聚合的作用，从而使得无皂乳液聚合能够顺利进行。

本发明中，对于共聚单体B的具体结构没有特别限制，只要能够同时与氯乙烯和后述的功能单体C进行共聚且对乳液聚合的稳定性没有负面影响即可。

10 在一些优选的实施方案中，从更有利于乳液聚合的稳定进行且能够以广泛的比例参与共聚的观点出发，共聚单体B优选地为选自单官能(甲基)丙烯酸酯系单体、单官能(甲基)丙烯酰胺系单体、单官能乙烯基酯系单体、单官能乙烯基醚系单体、乙烯基吡咯烷酮系单体、乙烯基吡啶系单体、和乙烯基内酰胺系单体中的至少一种。

15 对于单官能(甲基)丙烯酸酯系单体没有特别限制，其实例包括而不同于：(甲基)丙烯酸烷基酯(优选地，具有碳原子数为1~8个烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯)，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等；(甲基)丙烯酸羟基烷基酯(优选地，具有碳原子数为1~8个烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯)，例如，(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。这些单官能(甲基)丙烯酸酯系单体可以单独地或以任意两种以上组合使用。

对于单官能(甲基)丙烯酰胺系单体没有特别限制，其实例包括而不同于：(甲基)丙烯酰胺等。这些单官能(甲基)丙烯酰胺系单体可以单独地或以任意

两种以上组合使用。

对于单官能乙烯基酯系单体没有特别限制，其实例包括而不限于：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙酸烯丙基酯等。这些单官能乙烯基酯系单体可以单独地或以任意两种以上组合使用。

5 对于单官能乙烯基醚系单体没有特别限制，其实例包括而不限于：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚等。这些单官能乙烯基醚系单体可以单独地或以任意两种以上组合使用。

10 对于乙烯基吡咯烷酮系单体没有特别限制，其实例包括而不限于：N-乙烯基吡咯烷酮等。这些乙烯基吡咯烷酮系单体可以单独地或以任意两种以上组合使用。

对于乙烯基吡啶系单体没有特别限制，其实例包括而不限于：2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶等。这些乙烯基吡啶系单体可以单独地或以任意两种以上组合使用。

15 对于乙烯基内酰胺系单体没有特别限制，其实例包括而不限于：乙烯基己内酰胺、乙烯基庚内酰胺、乙烯基己癸酰胺等。这些乙烯基内酰胺系单体可以单独地或以任意两种以上组合使用。

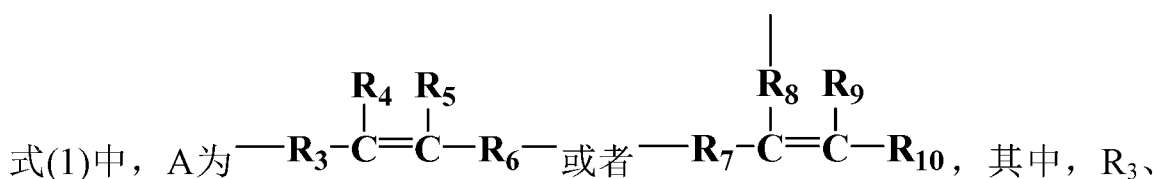
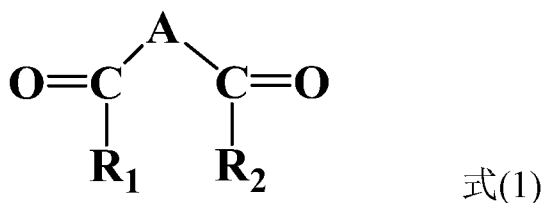
20 在一些优选的实施方案中，从进一步实现本发明期望的上述效果、尤其是与氯乙烯A和功能性单体C的共聚性均更好的观点出发，共聚单体B更优选地为选自单官能(甲基)丙烯酸酯系单体、单官能(甲基)丙烯酰胺系单体、单官能乙烯基酯系单体、和单官能乙烯基醚系单体中的至少一种，特别优选地为单官能乙烯基酯系单体，例如，乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯。

25 本发明中，对于共聚单体B的用量没有特别限制。从更好地确保无皂乳液聚合的进行的观点出发，相对于氯乙烯A、共聚单体B和功能单体C的总质量100质量%，共聚单体B的用量优选地为大于0质量%且小于30质量%，更优选地为2质量%以上且25质量%以下，进一步优选地为2.5质量%以上且20质量%以下。

本发明中，只要所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基、和羧酸盐基中且不同时为酰胺基或羧基的两个功能性基团，则对功能单体C的具体结构没有特别限制。本发明中，功能性单体C可以以单独一种使用，也可以以两种以上的任意组合使用。

5 此处，自由基聚合性基团没有特别限制，例如炔基(碳碳三键C≡C)或烯基(碳碳双键C=C)。在一些优选的实施方案中，从更好地实现在不使用乳化剂的情况下进行乳液聚合且更容易地获得功能单体C的观点出发，自由基聚合性基团优选地为烯基。

在一些优选的实施方案中，功能单体C的结构如下式(1)所示：



10 R₆、R₇、R₈各自独立地表示直接键或者C1~C20取代或未取代的亚烷基，R₄、R₅、R₉、R₁₀各自独立地表示氢或者C1~C20取代或未取代的烷基。此处，亚烷基或者烷基上的取代基可以包括羟基、胺基、卤素原子(例如，氟、氯、
15 溴、碘等)等。

式(1)中，R₁、R₂各自独立地表示-NR₁₁R₁₂(R₁₁、R₁₂各自独立地表示氢或者C1~C8的烷基)、-OH、-OM(M表示碱金属或者铵根)，但不同时为-NR₁₁R₁₂或-OH。

20 另外，本发明中，对于功能单体C的获得来源没有特别限制，可以是市售可得，也可以是自制的。作为自制的方法，也没有特别限制，可以采用本领域各种已知的化学手段。

在一些优选的实施方案中，从更容易地获得功能单体C的观点出发，功能性单体C优选地为通过使酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物反应而得到的单体。换言之，本发明的制备方法包括功能性单体C的如下制备步骤：使酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物反应，以得到所述功能
5 单体C。

本发明中，对于酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物的反应的发生时机没有限制。例如，在一些具体的实施方案中，可以预先进行酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物的反应，再将所得的功能性单体C添加至聚合体系中。例如，在另一些具体的实施方案中，可以将酸酐系单体和/或二
10 羧酸系单体与碱性化合物直接添加至聚合体系中，在聚合前发生反应或在聚合过程中原位地发生反应以得到功能性单体C。在此情况下，对酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物的投入顺序没有特别限制。

另外，虽然没有特别限制，进一步优选地，从能够以较低成本获得上述功能性单体C且更有利于发挥功能性单体C的作用的观点出发，在一些具体的
15 实施方案中，酸酐系单体为优选地为选自马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、二甲基顺丁烯二酸酐、乌头酸酐、苯基马来酸酐中的至少一种，更优选地为选自马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐中的至少一种。虽然没有特别限制，进一步优选地，从相同的观点出发，二羧酸系单体为选自C₂~C₂₀烯烃二羧酸中的至少一种，更优选地为C₄~C₈烯烃二羧酸。此处，C₂~C₂₀烯烃二羧酸
20 是指碳数为2~20的烯烃的任意位置连接有两个羧基的化合物，例如乙烯二羧酸、丙烯二羧酸、异丙烯二羧酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、正己烯二羧酸等。

虽然没有特别限制，进一步优选地，从能够以较低成本获得上述功能性单体C的观点出发，在一些具体的实施方案中，碱性化合物为选自氨气、氨
25 水、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。

对于碱性化合物的用量没有特别限制，为了更好地得到功能单体C，优选地按过当量的方式使用碱性化合物。此处，所谓的“过当量”是指超出完

成形成目标结构的反应所需的化学当量的量。优选地，上限为4当量倍。此处，在采用两种以上的碱性化合物的情况下，碱性化合物的用量是全部碱性化合物的合计量。

本发明中，对于功能单体C的用量没有特别限制。从更好地确保无皂乳液聚合的进行的观点出发，相对于氯乙烯A、共聚单体B和功能单体C的总质量100质量%，功能单体C的用量优选地为大于0质量%且20质量%以下，更优选地为2质量%以上且18质量%以下。

另外，在不损害本发明的技术效果的范围内，除了氯乙烯A、共聚单体B和功能单体C以外的其他单体，例如仅与氯乙烯A或功能性单体C共聚的各种单体，也可以参与乳化聚合。

本发明中，水系介质是指能够使上述各种单体分散于其中的介质，其具体实例包括：水、水与一种以上的作为助溶剂的有机溶剂的组合等。此处，对于助溶剂的种类没有特别限制，可以为本领域通常使用的那些，例如，醇类，如甲醇、乙醇、乙二醇、二乙二醇等，酮类，如丙酮、甲乙酮、丁酮、环己酮等。助溶剂的用量可以例如相对于水和助溶剂总质量100质量%为0~30质量%，例如，1~25质量%，进一步优选地为2~22质量%。

本发明中，相对于水系介质的总质量100质量%，所使用的单体(没有其他单体时，则仅为氯乙烯A、共聚单体B、功能单体C)的总质量可以为5~100质量%，优选地为10~80质量%。

本发明中，对于将各单体投入水系介质中的方式没有特别限制，可以在聚合前均投入水系介质中，再进行聚合，也可以将部分或全部某一种单体或多种单体在聚合过程中分次添加或连续添加至水系介质中。

本发明中，对于聚合引发剂的具体种类没有特别限制。具体实例可包括而限于：偶氮类引发剂，例如偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁脒盐酸盐、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐等；有机过氧化物类引发剂，例如过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、过氧化二(十六烷基)二碳酸酯、

过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化二叔丁酯、过氧化环己基磺酰乙酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二异丁酰、过氧化月桂酰、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二碳酸二-3-甲氧基丁酯、过氧化特戊酸1,1,3,3-四甲基丁酯等；过硫酸盐类引发剂，例如过硫酸钾、过硫酸铵等；氧化还原类引发剂，其中氧化剂
5 可为过硫酸钾、过硫酸铵等，还原剂可为亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠等。这些引发剂可以单独使用或以两种以上的组合使用。从抑制氯乙烯的链转移的观点出发，优选地采用氧化还原类引发剂。

引发剂的用量相对于单体的总质量可以例如为0.001~4质量%，优选地为0.005~3质量%，更优选为0.01~2质量%。

10 此外，根据需要，聚合体系中还可包含本领域公知的各种添加剂，例如，链转移剂、缓冲剂等。

本发明中，对于乳液聚合开始前的聚合体系的初始pH值没有限制，可以为酸性、中性或者碱性的，通常根据所采用的聚合引发剂、功能性单体C的具体结构等来适当调节。在一些优选的实施方案中，从更便于工业操作的进
15 行的观点出发，在水系介质中优选地还加入pH调节剂，以使得乳液聚合开始前的聚合体系的初始pH值优选地为大于7且11以下，更优选地为大于7.5且10.5以下，进一步优选地为8~10。

对于pH调节剂的具体种类没有限制，只要能够实现上述初始pH值且对于聚合反应没有负面影响即可。具体实例可包括而不限于：氨水、碳酸氢铵、
20 碳酸氢钠、氢氧化钠、磷酸氢二钠等。

对于调整乳液聚合开始前的聚合体系的初始pH值的方法没有特别限制，例如可将pH调节剂单独地添加至聚合体系中，也可以将在利用碱性化合物预先制备功能性单体C后直接得到的、残留有碱性物质的反应液添加至聚合体系中。

25 本发明中，对于聚合条件没有特别限制，可根据聚合体系的组成等适当调节。在一些具体的实施方案中，非限制性地，聚合温度可以为30~65℃，例如，35~60℃。在一些具体的实施方案中，非限制性地，聚合时间可以为

1~72小时，例如，5~36小时或者5~20小时。

本发明中，对于搅拌条件没有特别限制，只要能够维持乳液聚合的稳定进行即可。另外，搅拌可以通过本领域公知的各种设备来施加。

另外，本发明中，非限制性地，通过乳液聚合获得的氯乙烯系共聚物颗粒的平均粒径可以为80~350nm，例如170nm、200nm、250nm等。本发明中，平均粒径可根据已知的方法通过激光粒度仪来测量。

此外，本发明的制备方法还任选地包含本领域已知的各种固液分离步骤、洗涤步骤、干燥步骤、粉碎步骤、筛分步骤等。

<氯乙烯系共聚物胶乳>

10 本发明的氯乙烯系共聚物胶乳不包含表面活性剂。此处，表面活性剂的定义如上述<氯乙烯系共聚物的制备方法>中所述。

构成该胶乳的氯乙烯系共聚物具有基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体B的单元、基于功能单体C的单元，所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基、羧酸盐基中且不同时为酰胺基的两个功能性基团。

另外，氯乙烯系共聚物中可任选包含基于其他单体的单元。

关于氯乙烯A、共聚单体B、功能单体C以及其他单体的详情，如上述<氯乙烯系共聚物的制备方法>中所述，此处不再赘述。

20 本发明中，在一些优选的实施方案，胶乳中的氯乙烯系共聚物颗粒的平均粒径可以为120~300nm，例如150~260nm。本发明中，平均粒径可根据已知的方法通过激光粒度仪来测量。

25 本发明中，对于氯乙烯系共聚物胶乳的制备方法没有特别限制，可以通过各种方法获得，例如，通过使用表面活性剂的乳液聚合获得初始胶乳并经过除去表面活性剂等后处理的方法、通过使用预先制备的具有引发末端且具有基于氯乙烯A和/或共聚单体B的单元与基于功能单体C结构的单元的共聚物作为大分子乳化剂来进行乳液聚合、上述<氯乙烯系共聚物的制备方法>中所述的方法等。在一些优选的实施方案中，从更容易地获得本发明的氯乙

烯系共聚物胶乳的观点出发，优选地采用上述<氯乙烯系共聚物的制备方法>中所述的方法。

另外，本发明的氯乙烯系共聚物胶乳可以为乳液聚合后直接得到的初始胶乳，也可以为通过将该初始胶乳浓缩或稀释而得到的胶乳。

5 本发明中，对于各构成单元的比例没有特别限制，可以根据实际需要调节制备方法而适当调整。尤其，当采用本发明的上述<氯乙烯系共聚物的制备方法>中所述的方法时，可以通过调整投料比、聚合前的体系的pH、引发剂的种类、温度等来调节各构成单元的比例。

10 在一些优选的实施方案中，基于共聚单体B的单元与基于功能单体C的单元的质量比，基于共聚单体B的单元/基于功能单体C的单元，优选地为1/20~40/1，更优选地为1/15~35/1，进一步优选地为1/5~30/1。

15 在另一些优选的实施方案中，相对于基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体B的单元和基于功能单体C的单元的总质量100质量%，基于氯乙烯A的含量优选地为70质量%以上且95质量%以下，更优选地为72质量%以上且93质量%以下，进一步优选地为75质量%以上且90质量%以下。

在另一些优选的实施方案中，相对于基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体B的单元和基于功能单体C的单元的总质量100质量%，基于共聚单体B的单元的含量优选地为大于0质量%且小于30质量%，更优选地为2质量%以上且25质量%以下，进一步优选地为3质量%以上且20质量%以下。

20 在另一些优选的实施方案中，相对于基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体B的单元和基于功能单体C的单元的总质量100质量%，基于功能单体C的单元的含量优选地为大于0质量%且18质量%以下，更优选地为0.5质量%以上且10质量%以下，进一步优选地为1质量%以上且5.5质量%以下。

<氯乙烯系共聚物液态组合物>

25 本发明的氯乙烯系共聚物液态组合物包含通过本发明的上述制备方法获得的氯乙烯系共聚物胶乳，或者根据本发明的上述氯乙烯系共聚物胶乳。

本发明的氯乙烯系共聚物胶乳中可以根据需要进一步配混各种添加剂、

各种树脂胶乳和/或橡胶胶乳，以制成氯乙烯系共聚物组合物，从而用于各种用途。

作为添加剂，可以列举例如，颜料、染料、粘性赋予剂、金属氧化物、增粘剂、填充剂、制膜助剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、增塑剂、硫化剂、硫化促进剂、消泡剂、硅烷类化合物、表面活性剂等。

<氯乙烯系共聚物的糊树脂>

本发明的氯乙烯系共聚物的糊树脂通过使用本发明的上述制备方法得到的氯乙烯系共聚物胶乳来获得，或者使用本发明的上述氯乙烯系共聚物胶乳来获得。

10 本发明中，由上述各胶乳获得糊树脂的方法没有特别限制，可以使用任意方法，例如，可利用喷雾干燥、流化床干燥等方法。另外，经过干燥后的粗产物也可以再经历粉碎和筛分等常规工艺。

<氯乙烯系共聚物固态组合物>

15 本发明的氯乙烯系共聚物固态组合物包含根据本发明的上述氯乙烯系共聚物的糊树脂。

本发明的氯乙烯系共聚物的糊树脂中可以根据需要进一步配混各种添加剂，以制成氯乙烯系共聚物组合物，从而用于各种用途。

20 作为添加剂，可以列举例如，其他树脂、橡胶、颜料、染料、粘性赋予剂、金属氧化物、填充剂、制膜助剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、增塑剂、硫化剂、硫化促进剂、消泡剂、硅烷类化合物等。

实施例

下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

<评价方法>

对于各实施例和比较例而言，氯乙烯系聚合物胶乳的固含量、氯乙烯系聚合物胶乳的稳定性(贮存稳定性、钙离子稳定性、机械稳定性、冻融稳定性)、糊树脂的复分散性、以及糊树脂成膜耐水性(膜的吸水率)通过以下方法来确定。

5 (共聚组成)

共聚物组成是通过布鲁克AV400核磁共振仪(THF-*d*8为溶剂)测定。

(固含量)

胶乳固含量采用称重法来测定，称取胶乳的质量 m_1 克，然后将胶乳置于105℃的烘箱中烘干至恒重，此时所得干燥产物的质量记为 m_2 克，则 $(m_2/m_1) \times 100\%$ ，即为胶乳的固含量。

(贮存稳定性)

将胶乳在25℃室温下保存3个月，观察胶乳体系的状态。若轻微分层则晃动混合，观察是否晃动后的胶乳液体状态。评价标准如下。

本评价和下文中的各稳定性评价中，将出现聚合物的絮凝物或沉淀等的现象看作出现破乳的标志。术语“破乳”是指乳状液(胶乳)的状态完全破坏。

○：贮存后的胶乳不分层，晃动后没有出现絮凝物或沉淀等破乳情况。

△：贮存后的胶乳轻微分层，但晃动后没有出现絮凝物或沉淀等破乳情况。

×：贮存后的胶乳出现絮凝物和/或沉淀。

20 此处，所谓的“轻微分层”是指在贮存后的胶乳体系的表面部分出现了能够可肉眼辨别的水层，但胶乳体系整体上并未出现聚合物的絮凝物或沉淀。当评价为“○”或“△”时，则认为贮存稳定性可接受，而当评价为“×”时，则认为贮存稳定性不可接受。

(钙离子稳定性)

25 配制浓度为5g/L的CaCl₂水溶液，按胶乳与该CaCl₂水溶液质量比5:1混合，放置24h，观察放置后的胶乳体系的状态。评价标准如下。

○：放置后的胶乳没有出现絮凝物或沉淀等破乳情况。

×：放置后的胶乳出现絮凝物或沉淀等破乳情况。

当评价为“○”时，则认为钙离子稳定性可接受，而当评价为“×”时，则认为钙离子稳定性不可接受。

(机械稳定性)

5 将胶乳20ml倒入离心管中，并利用转速设置为3000r/min的高速离心机进行离心30分钟。观察离心后的胶乳体系的状态。评价标准如下。

○：离心后的胶乳没有出现破乳情况。

×：离心后的胶乳出现破乳情况。

10 当评价为“○”时，则认为机械稳定性可接受，而当评价为“×”时，则认为机械稳定性不可接受。

(冻融稳定性)

将胶乳20ml放置在-20℃环境中冷冻16h，再在25℃室温下解冻8h，反复5次。观察所得的胶乳体系的状态。评价标准如下。

○：所得的胶乳没有出现絮凝物或沉淀等破乳情况。

15 ×：所得的胶乳出现絮凝物或沉淀等破乳情况。

当评价为“○”时，则认为冻融稳定性可接受，而当评价为“×”时，则认为冻融稳定性不可接受。

(复分散性)

20 将胶乳用CaCl₂水溶液破乳，将所得沉淀物用水洗涤并烘干至恒重。取1.0g的样品粉末，加入以质量换算为两倍的去离子水，超声15min后观察所得混合物的状态。评价标准如下。

○：混合物为稳定的胶乳(乳状液)，且不存在无法分散的固体成分。

△：混合物为稳定的胶乳(乳状液)，但存在少量无法分散的固体成分。

25 ×：混合物无法形成稳定的乳状液，或虽然形成了部分稳定的乳状液，但存在大量的无法分散的固体成分。

当评价为“○”或“△”时，则认为复分散性可接受，而当评价为“×”时，则认为复分散性不可接受。

(吸水率)

将胶乳烘干后得到的糊树脂,按照糊树脂(100phr),增塑剂(DOP, 20phr),热稳定剂(Ca-Zn, 2phr)混合均匀,于150℃热压成膜,并裁剪成20mm×20mm膜来测定吸水率,记该树脂膜的质量 m_3 克,然后将树脂膜置于25℃室温的去离子水中24h,取出后滤纸吸干表面水分,此时树脂膜的质量记为 m_4 克,则

5 $[(m_4-m_3)/m_3] \times 100\%$,即为树脂膜的吸水率。

<实施例1>

在5.0g马来酸中加入5.0g去离子水,加入8.8g作为碱性化合物的氨水进行开环以得到功能性单体C1(两个功能性基团分别为羧酸铵和羧酸铵),进而加入

10 剩余288.4g的去离子水,并利用氨水控制PH为9.4。

随后,在聚合反应器中,加入上述包含功能性单体的碱性混合液,并加入氧化还原引发剂(2.0g过硫酸钾和1.2g亚硫酸氢钠),加入共聚单体15g丙酸

15 氯乙烯(丙酸氯乙烯/功能单体C1的质量比为3/1)。惰性气体氮气置换法除去聚合反应器中的空气后加入80.0g氯乙烯(此时聚合前的体系的PH约为9.6)。

预乳化半小时,随后升温至45℃,在400rpm机械搅拌下进行反应。反应初始压力为0.56MPa,反应10h至釜内压力下降至0.20MPa,认定达到反应终点,停止反应。反应结束后,从反应釜中获得氯乙烯系共聚物E1的胶乳。

获得固含量为21.5%的氯乙烯系共聚物的胶乳,该氯乙烯系共聚物的组成如下:以质量换算,基于氯乙烯的单元:基于丙酸氯乙烯的单元:基于功能性

20 单体C1的单元=82.2:15.6:2.2,其中基于丙酸氯乙烯的单元/基于功能性单体C1的单元为7.1/1。进而,对于胶乳进行稳定性评价。

另外,将上述胶乳干燥除水至恒重,并利用水对干燥产物进行洗涤,并重复三次。洗涤后,再次干燥至恒重,粉碎后得到氯乙烯系共聚物的糊树脂。

25 表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例2>

除了将实施例1中的PH控制为7.0(使得聚合前的体系的PH约为7.2),以得

到功能性单体C1(两个功能性基团分别为羧酸铵和羧酸铵)以外, 以与实施例1中类似的方法获得固含量为13.4%的氯乙烯系共聚物的胶乳。该氯乙烯系共聚物的组成如下: 以质量换算, 基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=84.9:13.8:1.3, 基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为10.6/1。

另外, 以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例3>

除了将实施例1中的PH控制为10.5(使得聚合前的体系的PH约为10.8), 以得到功能性单体C1(两个功能性基团分别为羧酸铵和羧酸铵)以外, 以与实施例1中类似的方法获得固含量为17.9%的氯乙烯系共聚物的胶乳。该氯乙烯系共聚物的组成如下: 以质量换算, 基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=87.7:11.3:1.0, 基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为11.3/1。

另外, 以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例4>

除了改变实施例1中的功能性单体C1和丙酸乙烯酯的用量(丙酸乙烯酯/功能单体C1的质量比为1/1)以外, 以与实施例1中类似的方法获得固含量为22.1%的氯乙烯系共聚物的胶乳, 该氯乙烯系共聚物的组成如下: 以质量换算, 基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=86.4:10.1:3.5, 基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为2.9/1。

另外, 以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例5>

除了将实施例4中的碱性化合物17.6g氨水替换为3.5g氢氧化钠, 去离子水总量为300.0g, 以得到功能性单体C2(两个功能性基团分别为羧酸钠和羧酸

钠), 以丙烯酸酯/功能单体C2的质量比为1/1的方式进行反应以外, 以与实施例4中类似的方法获得固含量为20.8%的氯乙烯系共聚物的胶乳, 该氯乙烯系共聚物的组成如下: 以质量换算, 基于氯乙烯的单元:基于丙烯酸酯的单元:基于功能性单体C2的单元=89.2:9.6:1.2, 基于丙烯酸酯的单元/基于功能性单体C2的单元为8/1。

另外, 以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例6>

除了将实施例4中的共聚单体B换为乙酸酯, 以乙酸酯/功能单体C1的质量比为1/1的方式进行反应以外, 以与实施例4中类似的方法获得固含量为22.3%的氯乙烯系共聚物的胶乳, 该氯乙烯系共聚物的组成如下: 以质量换算, 基于氯乙烯的单元:基于乙酸酯的单元: 基于功能性单体C1的单元=86.6:10.4:3.0, 基于乙酸酯的单元/基于功能性单体C1的单元为3.5/1。

另外, 以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例7>

除了将实施例4中的反应温度升至48°C以外, 以与实施例4中类似的方法获得固含量为21.5%的氯乙烯系共聚物的胶乳, 该氯乙烯系共聚物的组成如下: 以质量换算, 基于氯乙烯的单元:基于丙烯酸酯的单元:基于功能性单体C1的单元=85.3:10.9:3.8, 基于丙烯酸酯的单元/基于功能性单体C1的单元为2.9/1。

另外, 以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例8>

除了将实施例6中的马来酸单体换为马来酸酐, 以得到功能性单元C3(两个功能性基团分别为酰胺基和羧酸铵), 以乙酸酯/功能单体C3的质量比

为1/1的方式进行反应以外，以与实施例6中类似的方法获得固含量为22.6%的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基于氯乙烯的单元:基于乙酸乙烯酯:基于功能性单体C3的单元=87.2:10.0:2.8，基于乙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C3的单元为3.6/1。

5 另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。
表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例9>

除了将实施例4中的引发剂换为偶氮二异丁基脒盐酸盐，反应温度为56℃以外，以与实施例4中类似的方法获得固含量为22.4%的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=84.6:10.4:5.0，基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为2.1/1。

另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。
表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

15 <实施例10>

除了将实施例4中的PH控制为6.2(使得聚合前的体系的PH约为6.5)，以得到功能性单体C4(两个功能性基团分别为羧酸基和羧酸铵)，并且将实施例4中的引发剂换为偶氮二异丁基脒盐酸盐，反应温度为56℃以外，以与实施例4中类似的方法获得固含量为18.6%的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C4的单元=85.6:10.3:4.1，基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C4的单元为2.5/1。

另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。
表1中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

25 <实施例11>

除了改变实施例1中的功能性单体C1和丙酸乙烯酯的用量(丙酸乙烯酯/功能单体C1的质量比为10/1)，以与实施例1中类似的方法获得固含量为13.6%

的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=91.3:8.4:0.3，基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为28.0/1。

另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

5 表2中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例12>

除了改变实施例1中的功能性单体C1和丙酸乙烯酯的用量(丙酸乙烯酯/功能单体C1的质量比为5/1)，以与实施例1中类似的方法获得固含量为15.5%的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基
10 于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=89.8:9.5:0.7，基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为14.7/1。

另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表2中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例13>

15 除了改变实施例1中的功能性单体C1和丙酸乙烯酯的用量(丙酸乙烯酯/功能单体C1的质量比为1/5)，以与实施例1中类似的方法获得固含量为14.6%的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=94.9:2.0:3.1，基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为1/1.6。

20 另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表2中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<实施例14>

除了改变实施例1中的功能性单体C1和丙酸乙烯酯的用量(丙酸乙烯酯/功能单体C1的质量比为1/10)，以与实施例1中类似的方法获得固含量为9.6%
25 的氯乙烯系共聚物的胶乳，该氯乙烯系共聚物的组成如下：以质量换算，基于氯乙烯的单元:基于丙酸乙烯酯的单元:基于功能性单体C1的单元=92.7:1.3:6.0，基于丙酸乙烯酯的单元/基于功能性单体C1的单元为1/4.6。

另外，以与实施例1中类似的方法获得氯乙烯系共聚物的糊树脂。

表2中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<比较例1>

除了仅采用氯乙烯作为单体，并加入十二烷基磺酸钠，其用量为1质量%
5 以外，以与实施例1中类似的方法进行聚合。反应初始压力为0.56MPa，反应
10h釜内压力下降至0.12MPa，停止反应。获得固含量为24.6%的均聚聚氯乙
烯的胶乳。

将上述胶乳干燥除水至恒重，并利用水对干燥产物进行洗涤，并重复三
次。洗涤后，再次干燥至恒重，粉碎后得到均聚聚氯乙稀的糊树脂。

10 表2中示出胶乳和糊树脂各自的物性和稳定性评价结果。

<比较例2>

除了将实施例1中马来酸替换为丙烯酸，以得到功能性单体CC1(分子中
仅具有一个功能性官能团)以外，以与实施例1中类似的方法进行聚合。反应
初始压力为0.56MPa，反应10h釜内压力下降至0.15MPa，停止反应。未获得
15 胶乳，产物团聚破乳。

<比较例3>

除了在实施例4中直接使用马来酸作为功能性单体CC2(功能性单体的两
个功能性官能团均为羧基)以外，以与实施例4中类似的方法进行聚合。反应
10h釜内压力未下降，停止反应。未获得胶乳，溶液存在少量白色不溶物。

20 <比较例4>

除了改变实施例1中的丙酸乙稀酯和功能性单体C1的用量(丙酸乙稀酯/
功能单体C1的质量比为15/1)以外，以与实施例1中类似的方法进行聚合。反
应10h釜内压力未下降，停止反应。未获得胶乳，溶液中存在极少量白色不
溶物。

25 <比较例5>

除了改变实施例1中的功能性单体C1和丙酸乙稀酯的用量(丙酸乙稀酯/
功能单体C1的质量比为1/15)以外，以与实施例1中类似的方法进行聚合。反

应10h釜内压力未下降，停止反应。未获得胶乳，溶液中存在极少量白色不溶物。

<比较例6>

除了不使用丙酸乙烯酯以外，以与实施例1中类似的方法进行聚合。反
5 应10h釜内压力未下降，停止反应。未获得胶乳，溶液微黄未反应。

表1

	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
成分 B	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	乙酸乙烯酯	丙烯酸酯	乙酸乙烯酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯
成分 C 的功能性基团	羧酸铵和羧酸铵	羧酸铵和羧酸铵	羧酸铵和羧酸铵	羧酸铵和羧酸铵	羧酸钠和羧酸钠	羧酸铵和羧酸铵	羧酸铵和羧酸铵	酰肼基和羧酸铵	羧酸铵和羧酸铵	羧酸基和羧酸铵
投料 (wt%) A:B:C	80:15:5	80:15:5	80:15:5	80:10:10	80:10:10	80:10:10	80:10:10	80:10:10	80:10:10	80:10:10
投料 B/C (质量比)	3/1	3/1	3/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
反应温度, °C	45	45	45	45	45	45	48	45	56	56
共聚组成 (wt%) A:B:C	82.2:15.6:2.2	84.9:13.8:1.3	87.7:11.3:1.0	86.4:10.1:3.5	89.2:9.6:1.2	86.6:10.4:3.0	85.3:10.9:3.8	87.2:10.0:2.8	84.6:10.4:5.0	85.6:10.3:4.1
固含量, %	21.5	13.4	17.9	22.1	20.8	22.3	21.3	22.6	22.4	18.6
贮存稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
钙离子稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
机械稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
冻融稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
复分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
吸水率, %	2.4	2.2	2.0	3.0	2.1	2.7	3.3	2.5	3.5	3.4

表2

	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
成分B	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	--	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	丙烯酸酯	--
成分C的功能基团	羧铵和羧酸铵	羧铵和羧酸铵	羧铵和羧酸铵	羧铵和羧酸铵	--	羧铵	羧基和羧基	羧铵和羧酸铵	羧铵和羧酸铵	羧铵和羧酸铵
投料(wt%) A:B:C	89:10:1	88:10:2	88:2:10	89:1:10	100:0:0	80:15:5	80:10:10	84:15:1	84:1:15	95:0:5
投料B/C (质量比)	10/1	5/1	1/5	1/10	--	3/1	1/1	15/1	1/15	--
反应温度, °C	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
共聚组成 (wt%) A:B:C	91.3:8.4:0.3	89.8:9.5:0.7	94.9:2.0:3.1	92.7:1.3:6.0	100:0:0	--	--	--	--	--
固含量, %	13.6	15.5	14.6	9.6	24.6	22.5	1.7	--	--	--
贮存稳定性	△	△	○	○	○	--	--	--	--	--
钙离子稳定性	○	○	○	○	○	--	--	--	--	--
机械稳定性	○	○	○	○	○	--	--	--	--	--
冻融稳定性	△	○	○	○	○	--	--	--	--	--
复分散性	△	○	○	○	×	--	--	--	--	--
吸水率, %	1.7	1.9	2.8	4.0	5.4	--	--	--	--	--

比较例1中，从吸水率高的评价结果可看出，即使进行了三次洗涤，糊树脂内依然存在难以除去的表面活性剂。比较例2~6中，在聚合中均没有得到稳定的胶乳(即使比较例2、3中得到了聚合产物)，因此，没有进行稳定性、复分散性和吸水性的评价。另外，表2中，出于表述便利的目的，关于比较例2所列出的成分C及其量均为对功能性单体CC1的描述，关于比较例3所列出的成分C及其量均为对功能性单体CC2的描述。

需要说明的是，尽管以具体实例介绍了本发明的技术方案，但本领域技术人员能够理解，本发明应不限于此。

以上已经描述了本发明的各实施例，上述说明是示例性的，并非穷尽性的，并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下，对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。本文中所用术语的选择，旨在最好地解释各实施例的原理、实际应用或对市场中的技术改进，或者使本技术领域的其它普通技术人员能理解本文披露的各实施例。

权 利 要 求 书

1.一种氯乙烯系共聚物的制备方法，其特征在于，所述方法包括：

使氯乙烯A、共聚单体B、功能单体C在不含表面活性剂的水系介质中在搅拌下在聚合引发剂的存在下进行乳液聚合，

所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基和羧酸盐基中且不同时为酰胺基或羧基的两个功能性基团，

所述共聚单体B与所述功能单体C的质量比，共聚单体B/功能单体C，为1/12~12/1。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述共聚单体B为选自单官能(甲基)丙烯酸酯系单体、单官能(甲基)丙烯酰胺系单体、单官能乙烯基酯系单体、单官能乙烯基醚系单体、乙烯基吡咯烷酮系单体、乙烯基吡啶系单体和乙烯基内酰胺系单体中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于，所述功能性单体C为通过使酸酐系单体和/或二羧酸系单体与碱性化合物反应而得到的单体。

4. 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述碱性化合物为选自氨气、氨水、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种，所述酸酐系单体为选自马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、二甲基顺丁烯二酸酐、乌头酸酐和苯基马来酸酐中的至少一种，所述二羧酸系单体为选自C2~C20烯烃二羧酸中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的制备方法，其特征在于，相对于所述氯乙烯A、所述共聚单体B和所述功能单体C的总质量100质量%，所述氯乙烯A的用量为70质量%以上且95质量%以下，所述共聚单体B的用量为大于0质量%且小于30质量%，所述功能单体C的用量为大于0质量%且20质量%以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的制备方法，其特征在于，在所述水系介质中还加入pH调节剂，以使得所述乳液聚合开始前的聚合体系的初始pH值为大于7且11以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述乳液

聚合中，聚合温度为30~65℃，聚合时间为1~72小时。

8. 一种氯乙烯系共聚物胶乳，其特征在于，所述氯乙烯系共聚物胶乳不包含表面活性剂，

构成该胶乳的氯乙烯系共聚物具有基于氯乙烯A的单元、基于共聚单体
5 B的单元、基于功能单体C的单元，

所述功能单体C在一个分子中具有一个自由基聚合性基团以及选自酰胺基、羧基、羧酸盐基中且不同时为酰胺基的两个功能性基团。

9. 根据权利要求8所述的氯乙烯系共聚物胶乳，其特征在于，所述胶乳中的氯乙烯系共聚物颗粒的平均粒径为100~350nm；所述氯乙烯系共聚物中，
10 基于所述共聚单体B的单元与基于所述功能单体C的单元的质量比，基于共聚单体B的单元/基于功能单体C的单元，为1/20~40/1。

10. 一种氯乙烯系共聚物液态组合物，其特征在于，所述组合物包含通过根据权利要求1~7中任一项所述的制备方法获得的氯乙烯系共聚物胶乳，或者根据权利要求8或9所述的氯乙烯系共聚物胶乳。

15 11. 一种氯乙烯系共聚物的糊树脂，其特征在于，所述糊树脂通过使用根据权利要求1~7中任一项所述的制备方法得到的氯乙烯系共聚物胶乳来获得，或者使用根据权利要求8或9所述的氯乙烯系共聚物胶乳来获得。

12. 一种氯乙烯系共聚物的固态组合物，其特征在于，所述组合物包含根据权利要求10所述的糊树脂。

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2025/070325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F214/06(2006.01)i; C08F2/22(2006.01)i; C08F218/10(2006.01)i; C08F222/02(2006.01)i; C08F218/08(2006.01)i; C08F222/38(2006.01)i; C08L27/06(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC:C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) VCN; CNABS; ENTXTC; DWPI; CNKI; ISL_Web of Science: 北京化工大学, 杨万泰, 樊立军, 张先宏, 赵长稳, 氯乙烯, 共聚, 聚合, 马来酸, 衣康酸, 柠康酸, 顺丁烯二酸, 乌头酸, 碱, 氨水, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 羧酸铵, 羧酸钠, 酰胺, 胶乳, 乳胶, 乳液, 无皂, vinyl chloride, copolymer, maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 118126229 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 04 June 2024 (2024-06-04) claims 1-12	1-12
X	CN 102652144 A (TOSOH CORP.) 29 August 2012 (2012-08-29) description, paragraphs 29-39 and 66	8-12
X	JP 2010031234 A (TOSOH CORP.) 12 February 2010 (2010-02-12) description, paragraphs 11-30	8-12
A	CN 104403042 A (ZHOU DASHENG) 11 March 2015 (2015-03-11) entire document	1-12
A	JP 2002348318 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 04 December 2002 (2002-12-04) entire document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March 2025		Date of mailing of the international search report 25 March 2025
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2025/070325

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	118126229	A	04 June 2024	None			
CN	102652144	A	29 August 2012	EP	2511310	A1	17 October 2012
				EP	2511310	A4	12 June 2013
				EP	2511310	B1	02 March 2016
				US	2012244297	A1	27 September 2012
				US	8932985	B2	13 January 2015
				WO	2011071031	A1	16 June 2011
				KR	20120094021	A	23 August 2012
				JP	2011121274	A	23 June 2011
				JP	2011126972	A	30 June 2011
				CN	102652144	B	10 December 2014
				JP	5768318	B2	26 August 2015
JP	2010031234	A	12 February 2010	JP	5685801	B2	18 March 2015
CN	104403042	A	11 March 2015	CN	104403042	B	24 August 2016
JP	2002348318	A	04 December 2002	CA	2377051	A1	23 September 2002
				US	2003013828	A1	16 January 2003
				JP	2002317004	A	31 October 2002

A. 主题的分类 C08F214/06(2006.01)i; C08F2/22(2006.01)i; C08F218/10(2006.01)i; C08F222/02(2006.01)i; C08F218/08(2006.01)i; C08F222/38(2006.01)i; C08L27/06(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC:C08F C08L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VCN;CNABS;ENTXTC;DWPI;CNKI; ISI_Web of Science: 北京化工大学, 杨万泰, 樊立军, 张先宏, 赵长稳, 氯乙烯, 共聚, 聚合, 马来酸, 衣康酸, 柠康酸, 顺丁烯二酸, 乌头酸, 碱, 氨水, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 羧酸铵, 羧酸钠, 酰胺, 胶乳, 乳胶, 乳液, 无皂, vinyl chloride, copolymer, maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 118126229 A (北京化工大学) 2024年6月4日 (2024 - 06 - 04) 权利要求1-12	1-12
X	CN 102652144 A (东曹株式会社) 2012年8月29日 (2012 - 08 - 29) 说明书第29-39、66段	8-12
X	JP 2010031234 A (TOSOH CORP) 2010年2月12日 (2010 - 02 - 12) 说明书第11-30段	8-12
A	CN 104403042 A (周大胜) 2015年3月11日 (2015 - 03 - 11) 全文	1-12
A	JP 2002348318 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 2002年12月4日 (2002 - 12 - 04) 全文	1-12
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2025年3月12日	国际检索报告邮寄日期 2025年3月25日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 程星光 电话号码 (+86) 0512-88997219	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2025/070325

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	118126229	A	2024年6月4日	无			
CN	102652144	A	2012年8月29日	EP	2511310	A1	2012年10月17日
				EP	2511310	A4	2013年6月12日
				EP	2511310	B1	2016年3月2日
				US	2012244297	A1	2012年9月27日
				US	8932985	B2	2015年1月13日
				WO	2011071031	A1	2011年6月16日
				KR	20120094021	A	2012年8月23日
				JP	2011121274	A	2011年6月23日
				JP	2011126972	A	2011年6月30日
				CN	102652144	B	2014年12月10日
				JP	5768318	B2	2015年8月26日
JP	2010031234	A	2010年2月12日	JP	5685801	B2	2015年3月18日
CN	104403042	A	2015年3月11日	CN	104403042	B	2016年8月24日
JP	2002348318	A	2002年12月4日	CA	2377051	A1	2002年9月23日
				US	2003013828	A1	2003年1月16日
				JP	2002317004	A	2002年10月31日