



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115298228 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202180022391.5

(22) 申请日 2021.04.07

(30) 优先权数据

2020-068818 2020.04.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/014828 2021.04.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/206128 JA 2021.10.14

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边亘

(74) 专利代理机构 北京睿阳联合知识产权代理有限公司 11758

专利代理师 康志梅

(51) Int.Cl.

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

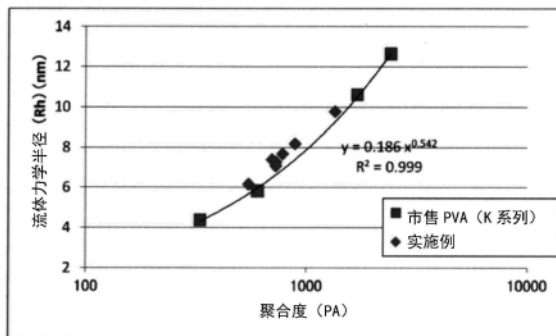
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

改性乙烯醇系聚合物、悬浮聚合用分散稳定剂以及乙烯基系化合物的聚合方法

(57) 摘要

提供一种悬浮聚合用分散稳定剂,其在氯乙烯这样的乙烯基系化合物的悬浮聚合时,能够得到粒径均匀且粗大颗粒较少、孔隙率较高且增塑剂吸收量较多的树脂颗粒。一种改性乙烯醇系聚合物,其中,在将粘均聚合度设为x时,流体力学半径(Rh)(单位:nm)满足下述式(1), $0.186x^{0.542} \times 1.30 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06$ (1)。



1. 一种改性乙烯醇系聚合物,其中,在将粘均聚合度设为x时,流体力学半径(Rh)(单位:nm)满足下述式(1),

$$0.186x^{0.542} \times 1.30 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06 \quad (1)。$$

2. 根据权利要求1所述的改性乙烯醇系聚合物,其中,所述改性乙烯醇系聚合物的皂化度为65摩尔%以上且99.9摩尔%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的改性乙烯醇系聚合物,其中,所述改性乙烯醇系聚合物在侧链具有亲水性单元。

4. 根据权利要求3所述的改性乙烯醇系聚合物,其中,所述改性乙烯醇系聚合物的亲水性单元为聚环氧乙烷基。

5. 一种悬浮聚合用分散稳定剂,其中,所述悬浮聚合用分散稳定剂含有权利要求1~4中任一项所述的改性乙烯醇系聚合物。

6. 一种乙烯基系化合物的聚合方法,其中,所述乙烯基系化合物的聚合方法包含:使用权利要求5所述的悬浮聚合用分散稳定剂,使乙烯基系化合物、或者乙烯基系化合物与可与其共聚的单体的混合物分散于水中而进行悬浮聚合。

改性乙烯醇系聚合物、悬浮聚合用分散稳定剂以及乙烯基系化合物的聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性乙烯醇系聚合物、悬浮聚合用分散稳定剂以及乙烯基系化合物的聚合方法。作为悬浮聚合用分散稳定剂,特别涉及适于乙烯基系化合物、尤其是氯乙烯的悬浮聚合的悬浮聚合用分散稳定剂。

背景技术

[0002] 在对氯乙烯或者氯乙烯与可与其共聚的单体的混合物等乙烯基系化合物进行悬浮聚合的情况下,使用聚乙烯醇、羟甲基纤维素等分散稳定剂。其中,聚乙烯醇(PVA)具有优异的性质而通常被使用。作为乙烯基系化合物的悬浮聚合用分散稳定剂,例如提出了在乙烯醇系聚合物的末端引入源自醛的羰基,在皂化时受到脱水反应或脱乙酸反应而引入不饱和和双键的改性PVA(例如参照专利文献1)、在侧链具有特定的氧化烯基的改性PVA(例如参照专利文献2、3)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平8-208724号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2010/113569号

[0007] 专利文献3:国际公开第2013/115239号

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 通过上述方法得到的改性PVA无法充分应对近年来使用的大型聚合罐等各种类型的聚合罐中的悬浮聚合。即,关于所得到的乙烯基系化合物的聚合物,对于(1)树脂颗粒中粗大颗粒较少、(2)可得到粒径尽可能均匀的树脂颗粒、(3)可得到具有较高的孔隙率的树脂、其结果是成为单体成分的去留变得容易、且增塑剂的吸收性较高的树脂这样的要求,很难说一定会获得令人满意的性能。

[0010] 因此,本发明的问题在于,提供一种悬浮聚合用分散稳定剂,其在氯乙烯这样的乙烯基系化合物的悬浮聚合时,能够得到粒径均匀且粗大颗粒较少、孔隙率较高且增塑剂吸收量较多的树脂颗粒。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明的发明人为了解决上述问题而反复进行了深入研究的结果是,发现了使用流体动力学半径(Rh)(单位:nm)相对于粘均聚合度(x)满足式(1)的改性乙烯醇系聚合物作为乙烯基系化合物的悬浮聚合用分散稳定剂是有效的。因此,本发明的一个方面是满足式(1)的改性乙烯醇系聚合物。

[0013] $0.186x^{0.542} \times 1.30 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06$ (1)

[0014] 在一个实施方式中,本发明所涉及的改性乙烯醇系聚合物的皂化度为65摩尔%以

上且99.9摩尔%以下。

[0015] 在另一实施方式中,本发明所涉及的改性乙烯醇系聚合物在侧链具有亲水性单元。

[0016] 在又一实施方式中,本发明所涉及的改性乙烯醇系聚合物的亲水性单元为聚环氧乙烷基。

[0017] 本发明的另一方面是一种悬浮聚合用分散稳定剂,其含有本发明所涉及的改性乙烯醇系聚合物。

[0018] 本发明的又一方面是一种乙烯基系化合物的聚合方法,其包含:使用本发明所涉及的悬浮聚合用分散稳定剂,使乙烯基系化合物、或者乙烯基系化合物与可与其共聚的单体的混合物分散于水中而进行悬浮聚合。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,提供一种悬浮聚合用分散稳定剂,其在进行了氯乙烯这样的乙烯基系化合物的悬浮聚合的情况下,能够得到粒径均匀且粗大颗粒较少、孔隙率较高且增塑剂吸收量较多的树脂颗粒。这样,本发明的悬浮聚合用分散稳定剂能够兼具现有技术中难以达到的要求性能。

附图说明

[0021] 图1是对聚合度不同的市售的乙烯醇系聚合物以及本发明的实施例的改性乙烯醇系聚合物的流体力学半径(Rh)(对数刻度)和粘均聚合度(x)进行绘制而得到的曲线图。

具体实施方式

[0022] 改性乙烯醇系聚合物的流体力学半径(Rh)(单位:nm)相对于粘均聚合度(x)满足式(1)。包含这样的改性乙烯醇系聚合物的悬浮聚合用分散稳定剂能够抑制粗大颗粒生成,得到粒径的均匀性较高的颗粒。另外,可得到具有较高的孔隙率的聚合物颗粒。

$$[0023] \quad 0.186x^{0.542} \times 1.30 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06 \quad (1)$$

[0024] 使用图1,对式(1)的意义进行说明。图1是以聚合度不同的市售的乙烯醇系聚合物(Denka株式会社制造的“K-03”、“K-05”、“K-17C”、“K-24E”)以及本发明的实施例的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度(x)为横轴、以流体力学半径(Rh)为纵轴进行绘制而得到的曲线图。如图1所示,市售的乙烯醇系聚合物的流体力学半径(Rh)如式(2)那样由粘均聚合度(x)的指数函数表示。

$$[0025] \quad 0.186x^{0.542} = Rh \quad (2)$$

[0026] 使用相同的添加量的悬浮聚合用分散稳定剂进行聚合时,从使得大量分子发挥作用的观点出发,优选乙烯醇系聚合物的粘均聚合度(x)较小。另一方面,从保护胶体性的观点出发,优选乙烯醇系聚合物的流体力学半径(Rh)较大以能够阻碍颗粒的聚结。但是,尤其是在未改性的通用的乙烯醇系聚合物中,如图1所示,流体力学半径(Rh)绘制在粘均聚合度(x)的指数函数上,因此不容易在降低粘均聚合度的同时增大流体力学半径。经研究,本发明的发明人获得了在具有较低的粘均聚合度的同时流体力学半径较大的乙烯醇系聚合物。例如,通过调整在侧链具有亲水性单元的单体与乙酸乙烯酯等乙烯基酯系单体共聚的反应条件等,能够对上述乙烯醇系聚合物的特性进行调整。

[0027] 对于后述的实施例1~7,也对其粘均聚合度以及流体力学半径进行测定,并绘制在图1中。如图1所示,在本发明的改性乙烯醇系聚合物中,与上述式(2)所示的曲线相比,绘制为偏向上方。因此,本发明的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度(x)以及流体力学半径(Rh)的范围由式(1)规定。

$$[0028] \quad 0.186x^{0.542} \times 1.30 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06 \quad (1)$$

[0029] 在上述式(1)中,在 $Rh/0.186x^{0.542}$ 小于1.06的情况下,成为粒径控制性较差的悬浮聚合用分散稳定剂。因此, $Rh/0.186x^{0.542}$ 的值优选为1.06以上,更优选为1.08以上。另一方面,难以制造 $Rh/0.186x^{0.542}$ 超过1.30的改性乙烯醇系聚合物。

[0030] 在一个实施方式中,本发明的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度(x)以及流体力学半径(Rh)的范围由式(3)表示。

$$[0031] \quad 0.186x^{0.542} \times 1.20 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06 \quad (3)$$

[0032] 在另一实施方式中,本发明的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度(x)以及流体力学半径(Rh)的范围由式(4)表示。

$$[0033] \quad 0.186x^{0.542} \times 1.15 \geq Rh \geq 0.186x^{0.542} \times 1.06 \quad (4)$$

[0034] 在本发明中,用于满足通式(1)的方法没有特别限制,在聚乙烯醇的侧链导入亲水性单元的方法简便而优选。作为其方法,没有特别限制,可以采用使具有亲水性单元的化合物与聚乙烯醇反应而键合的方法、使具有亲水性单元的化合物与聚乙烯醇接枝聚合的方法、使乙酸乙烯酯等乙烯基酯系单体与聚乙烯醇接枝聚合而皂化的方法、使共聚有具有亲水性单元的反应性表面活性剂这样的大分子单体的聚乙烯酯皂化的方法等。其中,从工序较短、经济的观点出发,使共聚有具有亲水性单元的反应性表面活性剂这样的大分子单体的聚乙酸乙烯酯皂化的方法简便而优选。

[0035] 作为进行上述聚合而采用的聚合方法,可以是间歇聚合、半间歇聚合、连续聚合、半连续聚合中的任一种。作为聚合方法,可以从本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等公知的方法中采用任意的的方法。其中,所使用的改性种大多具有对聚合粒径产生影响的水溶性、表面活性性能,因此不适合采用需要对聚合粒径进行控制的悬浮聚合以及乳液聚合,而适合采用在醇系溶剂存在下或不使用溶剂进行聚合的溶液聚合、本体聚合。作为在溶液聚合中使用的醇系溶剂,可以使用甲醇、乙醇、异丙醇等,但并不限于这些。另外,上述溶剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0036] 对乙烯基酯系单体进行自由基聚合时的聚合引发剂没有特别限定,可以单独使用或组合使用两种以上的偶氮二异丁腈、偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、偶氮双二甲基戊腈、偶氮双甲氧基戊腈等偶氮化合物、过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰环己基磺酰、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯等过氧化物、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸二乙氧基乙酯等过氧化碳酸酯化合物、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸- α -枯基酯等过酸酯化合物等。

[0037] 另外,当在较高的温度下进行共聚的情况下,有时观察到由乙烯基酯系单体的分解引起的PVA的着色等。在该情况下,出于防止着色的目的,可以在聚合体系中添加1ppm以上且100ppm以下(相对于乙烯基酯系单体的质量)左右的抗氧化剂如柠檬酸等。

[0038] 制造本发明所涉及的改性乙烯醇系聚合物时的皂化方法也没有特别限定,优选按

照常规方法将醇类兼用作溶剂来使用通过上述方法得到的聚合物。作为醇,可列举为甲醇、乙醇、丁醇等。醇中的聚合物的浓度可以从20~50质量%的范围中选择。作为碱催化剂,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾等碱金属的氢氧化物、醇化物这样的碱催化剂,作为酸催化剂,可以使用盐酸、硫酸等无机酸水溶液、对甲苯磺酸等有机酸。上述催化剂的用量相对于乙烯基酯系单体需要为1~100毫摩尔当量。在该情况下,皂化温度没有特别限制,通常为10~70℃的范围,优选从30~50℃的范围中选择。反应通常进行0.5~3小时。

[0039] 作为乙烯基酯系单体,除了乙酸乙烯酯以外,还可列举为甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯以及叔碳酸乙烯酯等。

[0040] 为了提高水溶性而容易操作,改性乙烯醇系聚合物的皂化度优选为65摩尔%以上,更优选为68摩尔%以上,更进一步优选为70摩尔%以上。另外,为了提高对乙烯基系化合物进行悬浮聚合时得到的颗粒的孔隙率、提高增塑剂吸收性,改性乙烯醇系聚合物的皂化度优选为99.9摩尔%以下,更优选为99摩尔%以下,更进一步优选为90摩尔%以下,更进一步优选为80摩尔%以下。

[0041] 改性乙烯醇系聚合物的皂化度依据JIS K6726:1994进行测定。即,可以通过用氢氧化钠对试样中的残留乙酸基(摩尔%)进行定量,从100中减去而求出。

[0042] 改性乙烯醇系聚合物优选在侧链具有亲水性单元。若在侧链具有亲水性单元,则可得增大流体力学半径的效果,提高粒径控制性。作为亲水性单元的重均分子量,优选为400~4000。在侧链的亲水性单元的重均分子量小于400的情况下,增大流体力学半径的效果不充分,有时粒径控制性较差。侧链的亲水性单元的重均分子量优选为500以上,更优选为600以上。另一方面,在重均分子量超过4000的情况下,聚乙烯醇部位的比率相对变小,有时粒径控制性较差。因此,侧链的亲水性单元的重均分子量优选为3500以下,更优选为3000以下。亲水性单元的分子量可以通过凝胶渗透色谱法求出。实施例中的测定条件如下所述。

[0043] 装置:昭和电工制造的GPC-101

[0044] 柱:Shodex公司制造的OHpack SB-806M HQ×2

[0045] 保护柱:Shodex公司制造的OHpack SB-G×1

[0046] 测定温度:40℃

[0047] 注入量:200μL

[0048] 注入浓度:0.25%

[0049] 流动相:0.1M- NaNO_3 溶液(水/甲醇=70/30vol%)

[0050] 流动相流量:1ml/min

[0051] 作为亲水性单元,可列举为聚环氧乙烷基、乙烯醇基、纤维素等糖类、丙烯酸基、羧基、吡咯烷酮基、丙烯酸酯基、丙烯酰胺基等。

[0052] 改性乙烯醇系聚合物的亲水性单元优选为聚环氧乙烷基。作为衍生聚环氧乙烷基的不饱和单体,可列举为聚氧化烯烯基醚、聚氧化烯单(甲基)烯丙基醚、聚氧化烯单乙烯基醚等,具体而言,可列举为聚氧丁烯聚氧乙烯烯基醚、聚氧丙烯聚氧乙烯烯基醚、聚氧丁烯烯基醚、聚氧丁烯聚氧丙烯烯基醚、聚氧丙烯烯基醚、聚氧丙烯氧乙烯烯基醚、聚氧丁烯聚氧乙烯单烯丙基醚、聚氧丙烯聚氧乙烯单烯丙基醚、聚氧丁烯单烯丙基醚、聚氧丁烯聚氧丙

烯单烯丙基醚、聚氧丙烯单烯丙基醚、聚氧丙烯氧乙烯单烯丙基醚、聚氧丁烯聚氧乙烯单烯丙基醚、聚氧丙烯聚氧乙烯单烯丙基醚、聚氧丁烯单烯丙基醚、聚氧丁烯聚氧丙烯单烯丙基醚、聚氧丙烯单烯丙基醚、聚氧丙烯氧乙烯单烯丙基醚、聚乙二醇-聚丙二醇-烯丙基醚、聚氧乙烯-烷基烯丙基醚、聚乙二醇-烯丙基醚等。

[0053] 改性乙烯醇系聚合物也依赖于改性基团的种类,但改性率优选为0.01摩尔%以上且1摩尔%以下。若改性率为1摩尔%以下,则分散力较强,另一方面,也发挥保护胶体性,能够适合用作悬浮聚合用分散稳定剂。改性率更优选为0.2摩尔%以下,进一步优选为0.15摩尔%以下。另一方面,通过使改性率为0.01摩尔%以上,可充分表现出作为悬浮聚合用分散稳定剂的要求特性。改性率更优选为0.05摩尔%以上,进一步优选为0.1摩尔%以上。

[0054] 改性乙烯醇系聚合物的改性率是指具有上述亲水性单元的亲水性基团相对于构成改性乙烯醇系聚合物的分子链的全部单体单元的摩尔分数。改性率可以通过质子NMR求出。具体而言,将改性乙烯醇系聚合物皂化至皂化度为99.95摩尔%以上后,充分地进行甲醇清洗,制作分析用的样品。将所制作的样品溶解于重水中,进一步地加入几滴NaOH重水溶液使pH=14后,使用质子NMR在80℃下进行测定。在根据氧化乙烯部分进行计算的情况下,根据归属于聚乙烯醇链的亚甲基的1.2~1.8ppm的峰的积分值和归属于氧化乙烯部分的3.6~3.7ppm的峰的积分值,通过常规方法计算出含量。具体而言,若将聚乙烯醇链的亚甲基的积分值设为b,将氧化乙烯部分的积分值设为a,将氧化乙烯部分的重复单元数设为x,则鉴于质子数(亚甲基为2H,亚乙基为4H),计算出改性率为 $\{a/(4 \times x)\} / (b/2) \times 100$ (mol%)。例如,在a=1、x=1、b=100的情况下,计算为0.5mol%。

[0055] 为了提高对乙烯基系化合物进行悬浮聚合时的分散稳定性,改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度优选为300以上,更进一步优选为400以上,更进一步优选为500以上。另外,在使用相同的添加量的悬浮聚合用分散稳定剂时,从大量的分子发挥作用的观点出发,改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度优选为5000以下,更优选为4000以下,更进一步优选为3000以下,更进一步优选为2000以下,更进一步优选为1500以下。

[0056] 粘均聚合度依据JIS K6726:1994进行测定。即,将改性PVA完全皂化、纯化后,由在30℃的水中测定的极限粘度 $[\eta]$ 求出。

[0057] 悬浮聚合用分散稳定剂可以为单独的上述改性乙烯醇系聚合物,也可以在不损害本发明的主旨的范围内含有上述改性乙烯醇系聚合物以外的PVA、其他各种添加剂。作为该添加剂,例如可列举为醛类、卤代烃类、硫醇类等聚合调节剂;酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等阻聚剂;pH调节剂;交联剂;防腐剂;防霉剂、抗粘连剂;消泡剂等。从显著地发挥本发明的效果的观点出发,悬浮聚合用分散稳定剂优选含有10质量%以上,更优选含有30质量%以上,更进一步优选含有70质量%以上的本发明的实施方式所涉及的改性PVA。

[0058] 悬浮聚合用分散稳定剂特别适合用于乙烯基系化合物的悬浮聚合。因此,根据本发明的一个实施方式,提供一种乙烯基系化合物的聚合方法,其包含:使乙烯基系化合物、或者乙烯基系化合物与可与其共聚的单体的混合物分散于水中而进行悬浮聚合。作为乙烯基系化合物,可列举为氯乙烯等卤化乙烯;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酯以及盐;马来酸、富马酸、它们的酯以及酸酐;苯乙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。其中,悬浮聚合用分散稳定剂特别优选在单独使用氯乙烯、或者与能够使氯乙烯与氯乙烯共聚的单体一起进行悬浮聚合时使用。作为能够与氯乙烯等乙烯基系化合

物共聚的单体,可列举为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯;乙烯、丙烯等 α -烯烃;马来酸酐、衣康酸等不饱和二羧酸类;丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。

[0059] 从制造增塑剂吸收性优异的氯乙烯树脂颗粒的观点出发,悬浮聚合用分散稳定剂适于软质用氯乙烯树脂的制造,但从脱单体性、粒度分布等优异的观点出发,也能够应用于硬质用氯乙烯树脂的制造。悬浮聚合用分散稳定剂可以单独使用,也可以与其他稳定剂例如纤维素系衍生物、表面活性剂等并用。

[0060] 通过使用悬浮聚合用分散稳定剂,可以得到粒径均匀且粗大颗粒较少、孔隙率较高且增塑剂吸收量较多等物性优异的氯乙烯树脂等乙烯基系化合物的树脂。以下,举出例子对乙烯基系化合物的聚合方法进行具体说明,但并不限于此。

[0061] 在制造氯乙烯树脂颗粒等乙烯基系化合物的树脂颗粒的情况下,相对于乙烯基系化合物,添加0.01质量%~0.3质量%的上述悬浮聚合用分散稳定剂,优选添加0.04质量%~0.15质量%。另外,乙烯基系化合物与水的比以质量比计可以设为乙烯基系化合物:水=1:0.9~1:3,优选为乙烯基系化合物:水=1:1~1:1.5。

[0062] 聚合引发剂可以是乙烯基系化合物的聚合中以往使用的聚合引发剂,其中可以单独使用或组合使用过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸二乙氧基乙酯等过氧碳酸酯化合物、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸- α -枯基酯、过氧化新癸酸叔丁酯等过酸酯化合物、过氧化乙酰环己基磺酰、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯等过氧化物、偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物、进一步地过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢等。

[0063] 进一步地,添加在乙烯基系化合物的聚合中适当使用的聚合调节剂、链转移剂、凝胶化改良剂、抗静电剂、PH调节剂等也是任意的。

[0064] 实施乙烯基系化合物的聚合时的各成分的投入比例、聚合温度等只要按照在乙烯基系化合物的悬浮聚合中以往采用的条件来确定即可,不存在特别限定的理由。

[0065] 实施例

[0066] 以下,列举实施例对本发明进行更详细的说明。

[0067] (实施例1)

[0068] 将乙酸乙烯酯1070g、甲醇1130g、日油株式会社制造的UNILUBE PKA-5013(聚乙二醇-聚丙二醇-烯丙基醚)(改性种)120g、偶氮二异丁腈0.25g投入聚合罐中,对体系内进行30分钟的氮气置换。边以83g/hr滴加乙酸乙烯酯,边在60℃下聚合9小时后,停止滴加,冷却,停止聚合。接着,通过常规方法去除未反应的单体,将所得到的改性乙酸乙烯酯聚合物通过常规方法用氢氧化钠皂化,制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为730,皂化度为73摩尔%,改性率为0.18摩尔%。另外,将按照前述的方法对改性种(亲水性单元)的重均分子量进行测定而得到的结果示于表1。

[0069] <流体力学半径的评价>

[0070] 将上述得到的改性乙烯醇系聚合物以成为0.25质量%的方式溶解于水:甲醇=7:3(vol)溶液中,使用与多角度光散射检测器(Multi-Angle Light Scattering, MALS)以及粘度检测器(VIS)连接的凝胶渗透色谱装置(Malvern公司制造的Viscotek TDA305系统)对

其流体力学半径进行测定。

[0071] 测定条件如下所述。

[0072] 柱:Shodex公司制造的OHpack SB-806M×2

[0073] 流动相:0.1M- NaNO_3 溶液(水/甲醇=70/30vol%)

[0074] 测定温度:40℃

[0075] 注入量:200 μL

[0076] 〈氯乙烯的悬浮聚合〉

[0077] 在具备搅拌器的容量为30L的不锈钢制成的高压釜中,在搅拌下投入30℃的水8.5kg、作为悬浮聚合用分散稳定剂的上述得到的改性乙烯醇系聚合物11.0g、作为聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯3.9g、过氧化新癸酸- α -枯基酯0.9g。将高压釜在真空下脱气后,加入氯乙烯8.5kg,在57℃下聚合4小时。

[0078] 〈氯乙烯树脂的评价〉

[0079] 对于所得到的氯乙烯树脂的平均粒径、粒度分布、堆积比重以及增塑剂吸收量,通过以下的方法进行评价。

[0080] 在平均粒径以及粒度分布的测定中,依据JIS Z8815:1994,对使用60目(网眼为250 μm)、80目(网眼为180 μm)、100目(网眼为150 μm)、150目(网眼为106 μm)、200目(网眼为75 μm)的筛而得到的氯乙烯树脂进行筛分,将累积频率为50%(质量基准)的粒径(D50)作为平均粒径,将累积频率为80%(质量基准)的粒径(D80)与累积频率为20%(质量基准)的粒径(D20)之差作为粒度分布。

[0081] 堆积比重依据JIS K6720-2:1999进行测定。

[0082] 增塑剂吸收量依据JIS K7386:2002进行测定。

[0083] (实施例2)

[0084] 将甲醇量变更为1510g,除此以外,以与实施例1同样的方式制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为550,皂化度为73摩尔%,改性率为0.18摩尔%。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0085] (实施例3)

[0086] 将甲醇量变更为1000g,除此以外,以与实施例1同样的方式制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为890,皂化度为71摩尔%,改性率为0.18摩尔%。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0087] (实施例4)

[0088] 对于在实施例1的中间工序中得到的改性乙酸乙烯酯聚合物,对氢氧化钠量进行调整而进行皂化,制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为730,皂化度为79摩尔%,改性率为0.18摩尔%。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0089] (实施例5)

[0090] 将改性种(亲水性单元)设为ADEKA株式会社制造的ADEKA REASOAP ER-40(聚氧乙烯-烷基烯丙基醚),将其添加量设为122g,除此以外,以与实施例1同样的方式制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为700,皂化度为73摩尔%,改性率为0.17摩尔%。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0091] (实施例6)

[0092] 将乙酸乙烯酯2200g、甲醇790g、日油株式会社制造的UNIOX PKA-5005(聚乙二醇-烯丙基醚)(改性种)77g投入聚合罐中,对体系内进行30分钟的氮气置换。在60℃下聚合9小时后,冷却,停止聚合。接着,通过常规方法去除未反应的单体,将所得到的改性乙酸乙烯酯聚合物通过常规方法用氢氧化钠皂化,制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为1350,皂化度为73摩尔%,改性率为0.12摩尔%。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0093] (实施例7)

[0094] 将乙酸乙烯酯1850g、甲醇750g、第一工业制药株式会社制造的Aqualon RN-50(聚氧乙烯壬基丙烯基苯基醚)(改性种)的50%甲醇溶液6.4g投入聚合罐中,对体系内进行30分钟的氮气置换。边滴加Aqualon RN-50的50%甲醇溶液29g边在60℃下聚合9小时后,停止滴加,冷却,停止聚合。接着,通过常规方法去除未反应的单体,将所得到的改性乙酸乙烯酯聚合物通过常规方法用氢氧化钠皂化,制作改性乙烯醇系聚合物。通过前述的分析法对所得到的改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度、皂化度以及改性率进行测定时,粘均聚合度为780,皂化度为72摩尔%,改性率为0.25摩尔%。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0095] (比较例1)

[0096] 将乙酸乙烯酯1700g、甲醇1133g、作为改性种的花王公司提供的LATEMUL PD-450(聚氧化烯烯基醚)(改性种)26.7g投入聚合罐中,对体系内进行30分钟的氮气置换。将偶氮二异丁腈0.25g投入聚合罐中,在60℃下聚合9小时后,冷却,停止聚合。之后,以与实施例1同样的方式制作改性乙烯醇系聚合物。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0097] (比较例2)

[0098] 将乙酸乙烯酯2400g、甲醇340g投入聚合罐中,对体系内进行30分钟的氮气置换。将偶氮二异丁腈0.77g投入聚合罐中,在60℃下聚合4小时后,冷却,停止聚合。之后,以与实施例1同样的方式制作未改性的聚乙烯醇系聚合物。使用所得到的聚乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0099] (比较例3)

[0100] 将乙酸乙烯酯1650g、水1980g、分散剂的聚乙烯醇1.4g、改性种的正丁醛(改性种)21.5g、以及0.4g的偶氮二异丁腈投入聚合罐中,进行加热在60℃下聚合6小时。接着,通过常规方法去除未反应的单体,将所得到的聚合物溶解于甲醇,通过常规方法用氢氧化钠皂化,制作改性乙烯醇系聚合物。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0101] (比较例4)

[0102] 将乙酸乙烯酯2200g、甲醇790g、日油株式会社制造的UNIOX PKA-5005(聚乙二醇-烯丙基醚)(改性种)77g投入聚合罐中,对体系内进行30分钟的氮气置换。接着,通过常规方法去除未反应的单体,将所得到的聚合物通过常规方法用氢氧化钠皂化,制作改性乙烯醇系聚合物。使用所得到的改性乙烯醇系聚合物作为悬浮聚合用分散稳定剂,除此以外,在与实施例1同样的条件下实施氯乙烯的悬浮聚合,并进行评价。

[0103] 将结果示于表1~表3。可知若使用显示出满足式(1)的流体力学半径(Rh)的实施例1~7所涉及的改性乙烯醇系聚合物,则在氯乙烯树脂中粗大颗粒的形成较少,可得到粒径的均匀性较高的颗粒。另外,可得到堆积比重(孔隙率)较大、增塑剂吸收性优异的聚合物颗粒。

[0104]

表1

	实施例1 聚乙二醇-聚丙二醇-烯丙基醚	实施例2 聚乙二醇-聚丙二醇-烯丙基醚	实施例3 聚乙二醇-聚丙二醇-烯丙基醚	实施例4 聚乙二醇-聚丙二醇-烯丙基醚
改性种 (亲水性单元)	0.18	0.18	0.18	0.18
改性率 (摩尔%)	880	880	880	880
亲水性单元的重均分子量	730	550	890	730
粘均聚合度 \bar{x}	73	73	71	79
皂化度 (摩尔%)	7.3	6.2	8.2	7.1
流体力学半径Rh (nm)	8.6	7.4	9.6	8.6
式 (1) 的左边的值 ($0.186\bar{x}^{0.542} \times 1.30$)	7.0	6.0	7.8	7.0
式 (1) 的右边的值 ($0.186\bar{x}^{0.542} \times 1.06$)	130	139	124	138
平均粒径 (μm)	51	59	53	57
粒度分布 (D80-D20) (μm)	0.41	0.40	0.44	0.45
堆积比重 (g/mL)	30	32	28	27
增塑剂吸收量 (phr)				
所使用的 聚乙烯醇 树脂物性				

[0105]

表2

	实施例5 聚氧乙烯-烷基烯丙基醚	实施例6 聚乙二醇-烯丙基醚	实施例7 聚氧乙烯壬基烯丙基基醚
改性种 (亲水性单元)			
改性率 (摩尔%)	0.17	0.12	0.25
亲水性单元的重均分子量	1760	1320	2200
粘均聚合度x	700	1350	780
皂化度 (摩尔%)	73	73	72
流体力学半径Rh (nm)	7.4	9.8	7.7
式 (1) 的左边的值 ($0.186x^{0.542} \times 1.30$)	8.4	12.0	8.9
式 (1) 的右边的值 ($0.186x^{0.542} \times 1.06$)	6.9	9.8	7.3
平均粒径 (μm)	123	150	121
粒度分布 (D80-D20) (μm)	48	60	50
堆积比重 (g/mL)	0.44	0.42	0.43
增塑剂吸收量 (phr)	28	29	29
所得到的 氯乙烯 树脂物性			

[0106]

表3

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
改性种 (亲水性单元)	聚氧化烯稀基醚	无	正丁醛	聚乙二醇-烯丙基醚
改性率 (摩尔%)	0.03	-	0.20	0.18
亲水性单元的重均分子量	2200	-	-	154
粘均聚合度 _x	700	2500	600	700
皂化度 (摩尔%)	72	80	72	73
流体力学半径Rh (nm)	6.7	13.6	6.1	6.8
式 (1) 的左边的值	8.4	16.8	7.7	8.4
($0.186x^{0.542} \times 1.30$)				
式 (1) 的右边的值	6.9	13.7	6.3	6.9
($0.186x^{0.542} \times 1.06$)				
平均粒径 (μm)	200	160	175	188
粒度分布 (D80-D20) (μm)	66	96	82	75
堆积比重 (g/mL)	0.44	0.54	0.44	0.44
增塑剂吸收量 (phr)	28	14	28	27
所使用的 聚乙烯醇				
所得到的 氯乙烯 树脂物性				

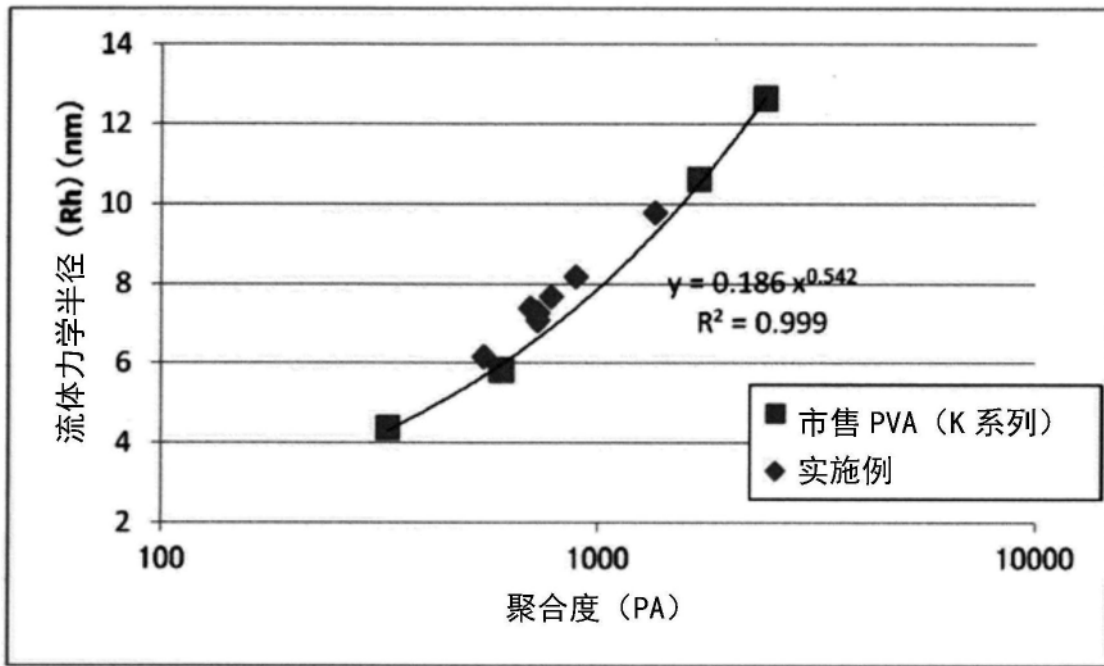


图1