(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118900854 A
(43)申请公布日 2024.11.05

(21)申请号 202380029172.9
(22)申请日 2023.03.21
(30)优先权数据
22163327.4 2022.03.21 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/057210 2023.03.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/180317 EN 2023.09.28
(71)申请人 伊诺韦恩欧洲有限公司
地址 英国柴郡
(72)发明人 V·P·F·M·博达尔特
F·博舍特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 黄念 林毅斌
(51)Int.Cl.
C08F 14/06(2006.01)
C08F 214/06(2006.01)
C08F 2/22(2006.01)
C08K 5/12(2006.01)
C09D 127/16(2006.01)
C09J 127/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

制备PVC的方法和PVC产品

(57)摘要

本发明涉及一种通过乳液聚合制备含有氯乙烯的共聚物的方法,并且特别提供了一种制备含有氯乙烯的共聚物的方法,该方法包括:a.在乳液聚合过程中分批共聚包含氯乙烯单体(A)和共聚单体(B)的混合物,其中:i.添加到聚合过程中的A:B的重量比为大于10:1,并且使得相应的共聚物包含小于10重量%的共聚单体,ii.添加共聚单体(B)1.在反应时间的至少50%内连续地进行,或2.以多次添加进行且其中初始添加和最终添加间隔反应时间的至少50%,或3.以上述的组合进行,b.在反应时间之后,i.提高该反应混合物的温度并ii.在至少10分钟的一段时间内汽提未反应的氯乙烯,和c.回收含有氯乙烯的共聚物。本发明还提供了一种氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、所述共聚物在PVC产品中的用途、以及包含氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物的PVC产品。

CN 118900854 A

1.一种制备含有氯乙烯的共聚物的方法,所述方法包括:

a.在乳液聚合过程中分批共聚包含氯乙烯单体(A)和共聚单体(B)的混合物,其中:

i.添加到聚合过程中的A:B的重量比为大于10:1,并且使得相应的共聚物包含小于10重量%的共聚单体,

ii.添加共聚单体(B)

1.在反应时间的至少50%内连续地进行,或

2.以多次添加进行且其中初始添加和最终添加间隔反应时间的至少50%,或

3.以上述的组合进行,

b.在反应时间之后,

i.提高所述反应混合物的温度并

ii.在至少10分钟的一段时间内汽提未反应的氯乙烯,和

c.回收含有氯乙烯的共聚物。

2.根据权利要求1所述的方法,其中共聚单体(B)的添加在不晚于反应时间开始后1小时和/或不晚于反应时间的25%已经过去时开始。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述共聚单体(B)是(甲基)丙烯酸烷基酯。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述共聚单体(B)是丙烯酸正丁酯。

5.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述共聚物包含3至10重量%的共聚单体(B)。

6.根据前述权利要求任一项所述的方法,其中在反应时间的至少50%内将共聚单体(B)连续添加到所述过程中。

7.一种氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,其:

A)具有24Pa.s或更小的根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性,和

B)具有76℃或更低的作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度,

其中对通过将所述共聚物与每百份55份的邻苯二甲酸二异壬酯混合形成的增塑溶胶测量所述增塑溶胶流变性和胶凝温度。

8.根据权利要求7所述的共聚物,其中根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性为23Pa.s或更小,如22Pa.s或更小,或21Pa.s或更小。

9.根据权利要求7或权利要求8所述的共聚物,其中作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度为74℃或更低,如72℃或更低。

10.氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,其:

A)具有20Pa.s或更高的根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性,和

B)具有76℃或更低的作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度,

其中对通过将所述共聚物与每百份100份的邻苯二甲酸二异壬酯混合形成的增塑溶胶测量所述增塑溶胶流变性和胶凝温度。

11.根据权利要求10所述的共聚物,其中根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性为25Pa.s或更大,如30Pa.s或更大,40Pa.s或更大或甚至50Pa.s

或更大。

12.根据权利要求10或权利要求11所述的共聚物,其中作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度为74℃或更低,如72℃或更低。

13.根据权利要求10至12任一项所述的共聚物,其中所述共聚物具有根据ISO 2813测得的至少75GU(光泽度单位)、优选至少80GU的光泽度。

14.根据权利要求7至13任一项所述的共聚物,其中所述共聚物具有80℃或更低、如78℃或更低、或75℃或更低的通过差示扫描量热法(DSC)测得的Tg(玻璃化转变温度)玻璃化转变温度。

15.根据权利要求7至14任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包含至少3重量%但小于15重量%的丙烯酸正丁酯。

16.根据权利要求15所述的共聚物,其中所述共聚物包含至少3重量%但小于15重量%的丙烯酸正丁酯。

17.根据权利要求1至6任一项所述的方法制得的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,和优选根据权利要求7至16任一项所述的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物作为铺地材料、汽车底部涂层材料、粘合剂和密封剂材料或人造皮革材料的用途。

18.一种PVC产品,其包含根据权利要求1至6任一项所述的方法制得的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,和优选根据权利要求7至16任一项所述的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,所述PVC产品是铺地材料、汽车底部涂层、粘合剂和密封剂材料或人造皮革材料。

制备PVC的方法和PVC产品

[0001] 本发明涉及通过乳液聚合制备含有氯乙烯的共聚物的方法。

[0002] 聚氯乙烯(PVC)是当今市场上最重要的热塑性材料之一。鉴于其非常好的机械和物理性质,其被用于大量应用。

[0003] 用于制备PVC的几种方法是已知的。例如,PVC可以通过氯乙烯在悬浮液体中和在悬浮剂的存在下的悬浮聚合来制备。这产生PVC粒子的浆料(或悬浮液),通常具有大约30至200微米的粒度。然后将所得PVC浆料干燥,通常通过离心,接着进行流化床干燥,以获得多孔(即吸附剂)PVC。通过悬浮法制备的PVC称为“S-PVC”。S-PVC可以吸收增塑剂以得到干混料。

[0004] PVC也可以通过通常称为糊料或乳液聚合方法的方法制备。乳液聚合方法的特征可在于,该聚合产生与S-PVC方法相比尺寸相对较小的聚合物粒子的胶乳,通常为0.01至5微米。可以干燥该胶乳,例如通过喷雾干燥以产生附聚物形式的PVC颗粒。干燥的PVC聚合物颗粒通常远小于通过悬浮PVC方法制备的干燥粒子。

[0005] 已知将向PVC中加入添加剂以使其适于不同的应用。还已知在提供改善的性质的共聚单体的存在下聚合氯乙烯单体。用于PVC的最常见的共聚单体是乙酸乙烯酯。在PVC中已发现应用的另一类特定的共聚单体是丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。

[0006] 例如,WO 2014/188971描述了通过使30至98重量%(含端点)的丙烯酸系共聚物与2至70重量%(含端点)的氯乙烯单体共聚而制备的含有氯乙烯的共聚物,其中该丙烯酸系共聚物通过使100重量份的(甲基)丙烯酸烷基酯单体与0.1至10重量份(含端点)的多官能单体共聚来制备。

[0007] 例如,WO 2015/090657描述了一种制备卤乙烯单体和至少一种其它单体B的共聚物的方法,其中单体B是其聚合物的Tg低于通过聚合至少一种卤乙烯单体制得的聚合物的Tg的单体。该方法包括一系列工艺步骤,通过这些工艺步骤在聚合过程中引入不同量的相应单体。

[0008] 添加丙烯酸烷基酯可以提供在低胶凝温度方面具有改善的性质的聚合物,即具有较低胶凝温度的聚合物,这在许多应用中是有利的。但是,这可能以其它有利或合意的性质为代价,尤其是粘度。

[0009] 本发明涉及氯乙烯与共聚单体的共聚物,但其中共聚单体以相对低的水平存在于最终产物中。

[0010] 本发明的目的是提供PVC共聚物,其具有改善的性质组合,并且特别是具有相对低的胶凝温度。

[0011] 特别地,本发明人已经发现,通过在乳液聚合过程中特定控制共聚单体的引入,可以通过在乳液聚合过程中将氯乙烯与共聚单体聚合来获得改进的含有氯乙烯的共聚物。

[0012] 由此,在第一方面,本发明提供了一种制备含有氯乙烯的共聚物的方法,该方法包括:

[0013] a.在乳液聚合过程中分批共聚包含氯乙烯单体(A)和共聚单体(B)的混合物,其中:

[0014] i.添加到聚合过程中的A:B的重量比为大于10:1,并且使得相应的共聚物包含小于10重量%的共聚单体

[0015] ii.添加共聚单体(B)

[0016] 1.在反应时间的至少50%内连续地进行,或

[0017] 2.以多次单独添加进行且其中初始添加和最终添加间隔反应时间的至少50%,或

[0018] 3.以上述的组合进行,

[0019] b.在反应时间之后,

[0020] i.提高该反应混合物的温度并

[0021] ii.在至少10分钟的一段时间内汽提未反应的氯乙烯,和

[0022] c.回收含有氯乙烯的共聚物。

[0023] 本发明涉及乳液聚合方法。如本文中使用的术语“乳液聚合”采用IUPAC定义“由此单体、引发剂、分散介质和可能的胶体稳定剂初始构成不均匀体系的聚合,产生含有形成的聚合物的胶体尺寸的粒子”。

[0024] 根据上述定义,并且如本文中所用,乳液聚合包括“细乳液”和“微悬浮”聚合方法,同样二者均由IUPAC定义。

[0025] 在一些实施方案中,该聚合可以是“种子聚合”,其是其中将预先制备的聚合物粒子(“种子”)添加到该过程中并在其上进行聚合以形成较大粒子的聚合。这使得能够例如制备比可以获自单一步骤聚合方法的粒子更大的粒子和/或生产具有改善的性质(如机械稳定性)的双峰粒子。

[0026] 该共聚物包含氯乙烯单体(A)和共聚单体(B)。共聚单体(B)优选为与PVC均聚物相比降低共聚物的玻璃化转变温度的共聚单体。特别地,优选地,含有氯乙烯的共聚物具有低于82℃的玻璃化转变温度T_g。此类共聚单体在本领域中是已知的,并且事实上通常被称为“软单体”,因为它们降低玻璃化转变温度。因此对本发明的方法中的共聚单体(B)特别优选的实例和共聚单体包括羧酸乙烯酯、乙烯基醚、烯烃和(甲基)丙烯酸烷基酯。特别优选的共聚单体(B)是羧酸乙烯酯,特别是乙酸乙烯酯,和(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0027] 在聚合中可以存在附加的共聚单体,或是上述类型的附加的“软单体”,或是其它共聚单体。但是,在本发明的第一方面的所有实施方案中,要求相应的共聚物包含小于10重量%的共聚单体。由此,当存在超过一种共聚单体时,则产生的共聚物中共聚单体的总量必须仍小于10重量%。

[0028] 在优选的实施方案中,共聚单体(B)是(甲基)丙烯酸烷基酯。术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”在本文中用作表示丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的简写。例如,(甲基)丙烯酸丁酯是指甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸丁酯。

[0029] 在优选的实施方案中,共聚单体(B)是丙烯酸烷基酯。然而,当在下文中描述时,应认为本发明的实施方案,即使在仅提及丙烯酸酯的情况下,也可以同样适用于等同的甲基丙烯酸酯以及任何其它共聚单体,除非上下文另行明确说明。

[0030] 优选的(甲基)丙烯酸烷基酯包含C1至C10烷基。优选的烷基包含C2至C8烷基。根据本发明特别优选的(甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸烷基酯而不是甲基丙烯酸烷基酯。用作根据本发明的共聚单体的特别优选的丙烯酸烷基酯是丙烯酸乙酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸正丁酯,其中丙烯酸正丁酯是最优选的。

[0031] 本发明第一方面的一个特定特征在于制得的含有氯乙烯的共聚物包含小于10重量%的共聚单体。

[0032] 如本文中使用的术语“共聚物”涵盖了具有单一共聚单体的产物(例如氯乙烯与丙烯酸正丁酯),但也涵盖了具有两种或更多种共聚单体的产物(例如氯乙烯与丙烯酸正丁酯和另外的共聚单体)。例如包含氯乙烯和两种共聚单体的产物也可称为三元共聚物,但此类共聚物包括在如本文中使用的共聚物的定义内。

[0033] 当存在唯一的共聚单体如丙烯酸正丁酯时,则这意味着该共聚物包含小于10重量%的该共聚单体(相对于总单体)。在存在附加的共聚单体的情况下,这意味着总计小于10重量%的所有共聚单体。

[0034] 通常,该产物的共聚单体含量可以通过任何合适的技术测定。并且对本发明的目的而言优选的一种合适的技术是使用^{1}H核磁共振(NMR)。

[0035] 优选地,该共聚物包含至少1重量%的共聚单体,如至少2重量%的共聚单体,并且最优选至少3重量%的共聚单体。优选地,该共聚物包含小于9重量%的共聚单体,如小于8重量%的共聚单体,并且更优选小于7重量%的共聚单体。

[0036] 在其中共聚单体(B)是(甲基)丙烯酸烷基酯的优选实施方案中,优选该共聚物包含至少1重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯,如至少2重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯,并且最优选至少3重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯。优选地,该共聚物包含小于9重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯,如小于8重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯,并且更优选小于7重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0037] 在实施方案中,该共聚物可优选包含3至7重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0038] 在其它实施方案中,特别是在通过微悬浮聚合制备共聚物时,该共聚物可优选包含4至8重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯。已经发现该范围产生具有低胶凝温度和低粘度的聚合物。

[0039] (甲基)丙烯酸烷基酯含量的上述范围适用于(甲基)丙烯酸烷基酯是唯一共聚单体或存在其它共聚单体的情况。(并且当存在两种或更多种(甲基)丙烯酸烷基酯时,这些上述范围适用于存在的全部(甲基)丙烯酸烷基酯。)

[0040] 当共聚单体(B)是(甲基)丙烯酸烷基酯时,典型的附加共聚单体(当存在时)可以包括第二(甲基)丙烯酸烷基酯或另一合适的共聚单体。可以使用的其它共聚单体的实例包括(甲基)丙烯酸、马来酸酐、乙酸乙烯酯、含有羧酸酯基团的其它单体(如下文进一步讨论的邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯和马来酸二烯丙酯)、丙烯酰胺和衍生物、偏二氯乙烯、以及烯丙基和乙烯基醚。

[0041] 在一些优选的实施方案中,在聚合中可以存在两种(甲基)丙烯酸烷基酯,特别是两种丙烯酸烷基酯。例如,该聚合可包括氯乙烯单体(A)和至少两种(甲基)丙烯酸烷基酯共聚单体、并且优选两种丙烯酸烷基酯共聚单体的混合物。

[0042] 特别优选的组合包括使用丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙基己酯作为共聚单体。

[0043] 在其中除共聚单体(B)外还存在一种或更多种另外的共聚单体的所有实施方案中,可以存在的特别优选的一类另外的共聚单体包含交联剂或扩链剂单体。此类单体在本领域中公知用作与氯乙烯的共聚单体。优选的实例包括邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚和三-或二-乙二醇二乙烯基醚等。

[0044] 添加到聚合过程中的A:B的重量比大于10:1,并使得相应的共聚物包含小于10重量%的共聚单体。为避免疑义,该“重量比”是指每当添加时聚合过程中添加的A的总量与B的总量相比。

[0045] 本发明的一个关键特征在于在整个聚合中在不同时间添加共聚单体(B)。由此,共聚单体的添加

[0046] 1.在反应时间的至少50%内连续地进行,或

[0047] 2.以多次单独添加进行且其中初始添加和最终添加间隔反应时间的至少50%,或

[0048] 3.以上述的组合进行。

[0049] 关于使用(甲基)丙烯酸烷基酯作为共聚单体,例如,(甲基)丙烯酸烷基酯倾向于比氯乙烯更快地反应。对于适于用作共聚单体(B)的许多其它共聚单体也是如此。至少由于这个原因,而且由于在所有实施方案中共聚单体(B)仅以相对低的水平存在于最终共聚物中,在多个阶段添加共聚单体(B)确保在整个聚合过程中更均匀地产生共聚物的组合物,使产物具有更均匀的结构。不希望受理论束缚,这也被认为与获得的改善的性质有关。

[0050] (由于对何时加入共聚单体的要求,认为通过本发明获得的产物具有遍布聚合物粒子本体更均匀分布的共聚单体,这可以与当共聚单体初始存在但不在聚合中“稍后”添加时获得的产物形成对比——其中大部分共聚单体随后存在于粒子的核中,或者其中共聚单体仅在聚合的后期阶段添加,而不是初始添加——其中共聚单体随后存在于产物的外层中。)

[0051] 如本文中使用的“反应时间”是从引发聚合直到(i)采取停止反应的步骤和/或(ii)直到反应压力由于氯乙烯耗尽而降低所测得的总时间。

[0052] 特别地,在典型的分批乳液聚合过程中,搅拌的、温控的、耐压的反应容器(也称为高压釜)填充有单体、分散介质(通常为水)和稳定剂。重要的是从高压釜和反应介质中除去氧气(因为这是自由基清除剂)。氯乙烯单体在水中不混溶,并且采取分散在反应介质中的氯乙烯液滴的形式,并且还作为气相存在于乳液上方。聚合反应温度通常在40-80℃、特别是45-55℃的范围内。(反应是放热的,并且通过以其产生的速率除去反应热来控制温度)。由于氯乙烯的蒸气压而产生压力。

[0053] 通常,此类过程可以反应数小时,如4至8小时,在此期间氯乙烯单体和其它共聚单体的转化率提高。对于大多数反应,反应压力通常是相当均匀的,尽管如果在该过程期间加入单体或其它组分,在加入该单体或其它组分时可能发生小的变化,通常为压力的“峰值”。在某些阶段,氯乙烯单体开始在液相中耗尽,并且气相中氯乙烯的量变得不足以保持饱和蒸气压。这通过出现反应器压力的稳定下降而在反应曲线中观察到。

[0054] 根据本发明,并且如本领域常用的那样,这种压降标志着“反应时间”的结束(除非在此之前停止反应,例如通过加入终止剂或“杀灭剂”)。

[0055] 典型的反应时间将取决于工艺条件,但是由其特定系统/条件的先前经验对本领域技术人员将是公知的。通常,反应时间在4至8小时之间。

[0056] 应当注意的是,在该时间之后,尤其是在本发明的步骤(b)的过程中,仍然可以发生(氯乙烯和共聚单体的)进一步共聚,如将进一步讨论的那样。但是,对本发明的目的而言,任何此类后续时间不是“反应时间”的一部分。

[0057] 在优选的本发明的第一选项中,在反应时间的至少50%内连续加入共聚单体。

[0058] 为避免疑义,根据该要求的添加可以停止或暂时中断,只要在总反应时间的至少50%内连续添加即可。例如,在4小时的反应时间的情况下,共聚单体(B)可以在反应时间的前60分钟内连续添加,停止15分钟,然后在接下来的60分钟内连续添加,再停止15分钟,然后在停止最后30分钟之前(在观察到压降之前)再连续添加60分钟。在该实例中连续添加的总时间这时为3小时,这是4小时的反应时间的75%。最优选地,共聚单体(B)在反应时间的至少75%内连续添加到该过程中。

[0059] 在本发明的第二选项中,共聚单体(B)以多次添加的方式添加,并且其中初始添加和最终添加间隔反应时间的至少50%。优选初始和最终添加间隔反应时间的至少75%。在该选项中,可以存在共聚单体的至少2次单独添加、优选至少3次和更优选至少4次单独添加。每次添加可以包括单次(即"一次性"或"瞬时")注入,或者可以包括在更长的时间段内添加,如5至10分钟或更长。(在初始添加和/或最终添加的情况下,则提及初始添加和最终添加间隔一定百分比的反应时间是指初始添加的开始和/或最终添加的结束。

[0060] 在优选实施方案中,共聚单体(B)的添加在不晚于反应时间开始后1小时和/或不晚于反应时间的25%已经过去时开始。

[0061] (关于共聚单体(B)的添加不晚于反应时间的25%已经过去时开始的选项,可以注意到在以下选项中固有地满足该要求,其中:

[0062] (i)在反应时间的至少75%内将共聚单体(B)连续添加到该过程中,和

[0063] (ii)共聚单体(B)以多次添加的方式添加,并且其中初始添加和最终添加间隔反应时间的至少75%。)

[0064] 在绝对意义上,优选共聚单体(B)的添加在反应时间开始(即反应起始)之后不晚于30分钟开始,更优选在反应时间开始之后不晚于10分钟开始。

[0065] 此外或或者,优选共聚单体(B)的添加在不晚于反应时间的10%已经过去时开始,并且更优选在不晚于反应时间的5%已经过去时开始。

[0066] 最优选地,共聚单体B在反应起始时存在(无论是连续添加还是经由初始添加)。

[0067] 当共聚单体(B)以多次添加方式添加时,则优选其以单独添加的方式添加,其可以在整个反应时间内相对均匀地分布。例如,在反应时间为4小时且4次添加的过程中,可以在反应开始时进行添加,然后在大约1小时、2小时和3小时进行添加。

[0068] 在第三选项中,可以使用选项1和2的组合。例如,属于第二选项的一个选项是共聚单体可以以多次添加的方式添加,其中一次或更多次添加是连续的。如果一次或更多次连续添加的总时间大于总反应时间的50%,则可以满足选项1和2。

[0069] 在所有选项中,优选在反应时间的最后15分钟过程中不添加共聚单体(B),并且优选不添加其它单体。特别地,在此期间,允许反应消耗反应介质中残留的任何共聚单体(B)。

[0070] 关于氯乙烯,这也可以在聚合过程期间连续加入或以单独添加方式加入。但是,通常且优选地,要添加的氯乙烯的大部分,并且优选至少70%的氯乙烯在反应开始时存在。作为实例,在反应开始时可以存在全部氯乙烯的80%,并且在反应时间期间进行两次添加,每次添加总量的大约10%。

[0071] 上述添加涉及共聚单体(B)和氯乙烯添加。当添加另外的共聚单体时,则可以以任何合适的方式/在任何合适的时间范围内添加。任何附加的共聚单体可以例如在反应开始时以与氯乙烯类似的方式单独或主要地添加(包括在起始之前)。或者,它们可以以与共聚

单体(B)类似的方式在整个反应时间内连续添加或间隔地多次单独添加。

[0072] 在反应时间之后,本发明的方法包括步骤(b),其包括:

[0073] i.升高反应混合物的温度,和

[0074] ii.在至少10分钟的一段时间内汽提未反应的氯乙烯。

[0075] 步骤(b)在"反应时间"之后发生。特别地,本发明中的步骤(b)被认为在反应时间结束时立即开始(即反应时间结束构成步骤(b)的开始),尽管步骤(i)或(ii)本身在步骤(b)开始时立即开始并非至关重要。通常且非常优选地,在步骤(b)期间不向反应混合物中添加单体。

[0076] 在步骤(i)中,升高反应混合物的温度。通常,这可以通过减少施加的冷却并允许来自正在发生的剩余聚合的热量加热该过程来实现。但是,如果需要的话,可以施加附加的加热。与反应时间结束时的温度相比,温度可以升高至少10℃,如至少20℃。通常,在该步骤中可以将温度升高至70-85℃、并且优选75-80℃的温度。这可以与40-70℃、特别是45-55℃的典型聚合温度相比较。

[0077] 温度通常在至少10分钟,如15分钟至1小时的时间段内升高。

[0078] 温度的升高用于提高未反应单体、特别是氯乙烯的转化率。对于氯乙烯单体,该步骤之后的转化率通常超过90%。

[0079] 在步骤(ii)中,在至少10分钟内从混合物中汽提任何未反应的氯乙烯。该步骤通常在步骤(i)之后进行,并且在本发明的优选实施方案中可以通过释放反应器中的任何剩余压力以排出内容物,同时保持升高的温度,特别是在步骤(ii)的温度下,导致从乳液中蒸发并移除未反应的氯乙烯来实现。可以施加真空以辅助该步骤中的去除,并且特别使得达到连续介质(水)的沸点。

[0080] 可以收集排出的组分以重复使用。

[0081] 但是,在其它实施方案中,反应器内容物可以从反应器中排出并转移到单独的容器中用于汽提步骤。外部汽提过程随后可以是分批的或连续的。

[0082] 汽提优选进行至少20分钟,如20分钟至1小时。

[0083] 在优选的实施方案中,步骤(b)进一步包括向聚合反应介质中加入碱金属氢氧化物的步骤。氢氧化钠是最优选的。

[0084] 碱金属氢氧化物可以在步骤(b)开始时加入,例如反应时间一结束就加入。或者,可以首先开始步骤(i)中的温度升高,并且在温度升高过程中或甚至在温度升高结束时添加碱金属氢氧化物或其它化合物。

[0085] (在其它实施方案中,碱金属氢氧化物可以在步骤(b)之后加入,如在排气之前或在反应器排放之前的任何时间。)

[0086] 步骤(b)总共通常花费30分钟至2小时。通常,期望的是尽量减少步骤(b)的时间,使得可以尽快进行其它分批反应,但这必须与除去残余单体的期望相平衡。

[0087] 然后从该过程中回收汽提的氯乙烯共聚物。通常,该产物作为共聚物的胶乳从反应器中回收,并干燥,例如通过本领域中常规的喷雾干燥。还可以使用本领域已知的用于干燥胶乳的任何可用技术(包括凝结)来干燥胶乳。干燥后,最终产物通常含有小于1ppm的氯乙烯单体和小于100ppm的共聚单体。

[0088] 更通常地,本发明提供了一种用于制备含有氯乙烯的共聚物的方法,该方法是乳

液聚合方法中的分批共聚。此类过程是公知的,并且已经描述了一些典型的细节。通常,除了本发明的要求和如上所述,特别包括对于在反应过程中添加共聚单体,该聚合过程可以根据任何此类已知分批乳液聚合工艺条件来操作,包括例如在任何适于此类聚合的反应器类型中。同样如已经指出的那样,此类条件可以包括"常规的"乳液聚合工艺条件,以及更通常称为"细乳液"和"微悬浮"聚合工艺的那些,二者均是本领域中公知的。聚合可以例如使用引发剂、稳定剂、缓冲剂和通常在此类反应中添加的其它组分。合适的条件和组分的实例可以例如在WO 2013092730 A1、WO 2015090657 A1和EP 2960271A1中找到。

[0089] 如已经指出的那样,用于本发明的第一方面的方法的特别优选的共聚单体(B)是丙烯酸正丁酯。

[0090] 在第二方面,提供了一种氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,优选根据本发明的第一方面的方法制得。

[0091] 在该第二方面中,优选的共聚物对于第一方面中的共聚物是优选的,例如在共聚单体含量、可以存在的其它共聚单体方面。

[0092] 例如,该共聚物优选包含小于10重量%的丙烯酸正丁酯、优选小于9重量%的丙烯酸正丁酯、如小于8重量%的丙烯酸正丁酯、并且更优选小于7重量%的丙烯酸正丁酯。优选地,该共聚物包含至少1重量%的丙烯酸正丁酯、如至少2重量%的丙烯酸正丁酯、并且最优选至少3重量%的丙烯酸正丁酯、如至少4重量%的丙烯酸正丁酯。

[0093] 在实施方案中,该共聚物可优选包含3至7重量%的丙烯酸正丁酯。

[0094] 在其它实施方案中,特别是当通过微悬浮聚合制备该共聚物时,该共聚物可优选包含4至8重量%的丙烯酸正丁酯。已经发现该范围产生具有低胶凝温度和低粘度的聚合物。

[0095] 在本发明的这个第二方面的第一实施方案中,氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物:

[0096] A)具有24Pa.s或更小的根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性,和

[0097] B)具有76℃或更低的作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度,

[0098] 其中对通过将该共聚物与每百份55份的邻苯二甲酸二异壬酯混合形成的增塑溶胶测量该增塑溶胶流变性和胶凝温度。

[0099] 特别地,该实施方案的共聚物表现出低增塑溶胶流变性和低胶凝温度的有利组合。它们还可以表现出低Tg(玻璃化转变温度)和良好的热稳定性。该实施方案特别涉及通过微悬浮聚合工艺制备的共聚物,其中低胶凝温度和增塑溶胶流变性都是合意的。(应当注意的是,氯乙烯共聚物的微悬浮液和乳液等级通常具有不同的性质,并且通常用于不同的应用。该实施方案由于对粘度(增塑溶胶流变性)的要求涉及微悬浮液等级,而乳液等级在该实施方案所述的测量方法下将具有高于24Pa.s的粘度(55phr邻苯二甲酸二异壬酯)。)

[0100] 已知的是,与相应的氯乙烯均聚物相比,添加丙烯酸正丁酯可以降低胶凝温度。但是,添加丙烯酸正丁酯也可以提高增塑溶胶流变性,这是不合意的。已经发现,通过本发明的方法添加丙烯酸正丁酯导致与在聚合开始时添加丙烯酸正丁酯相比胶凝温度的甚至进一步降低,但是与均聚物相比,增塑溶胶流变性的增加较小,并在一些情况下甚至降低。

[0101] 在该第一实施方案中,该共聚物可包含至少3重量%但小于15重量%的丙烯酸正丁酯,例如至少3重量%但小于10重量%的丙烯酸正丁酯。优选地,在该第一实施方案中,该

共聚物可包含4重量%至8重量%的丙烯酸正丁酯。

[0102] 优选地,在该第一实施方案中,根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性为23Pa.s或更小,如22Pa.s或更小,或21Pa.s或更小。在一些实施方案中,根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性为20Pa.s或更小,例如15Pa.s或更小,或甚至10Pa.s或更小。通常,该增塑溶胶流变性为至少2Pa.s,如至少3Pa.s。

[0103] 优选地,作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度为75℃或更低,如74℃或更低或73℃或更低。在一些实施方案中,该胶凝温度为72℃或更低,如70℃或更低,如65℃或更低或60℃或更低。通常,该胶凝温度为至少50℃。

[0104] (为避免疑义,上述二者仍然在已经限定的通过将该共聚物与每百份55份的邻苯二甲酸二异壬酯混合形成的增塑溶胶上测得。)

[0105] 如本领域技术人员将已知的那样,增塑溶胶流变性应在与增塑剂混合后不久测量,以尽量减少老化对结果的影响。在本发明中,在共聚物与邻苯二甲酸二异壬酯混合后1小时内测量流变性。优选地,该胶凝温度也在该共聚物与邻苯二甲酸二异壬酯混合后1小时内测量。

[0106] 在本发明的这个第二方面的第二实施方案中,氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物:

[0107] A)具有20Pa.s或更高的根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性,和

[0108] B)具有76℃或更低的作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度,

[0109] 其中对通过将该共聚物与每百份100份的邻苯二甲酸二异壬酯混合形成的增塑溶胶测量该增塑溶胶流变性和胶凝温度。

[0110] 特别地,该实施方案的共聚物表现出高增塑溶胶流变性和低胶凝温度的有利组合。该实施方案特别涉及通过乳液聚合方法制得的共聚物,其中低胶凝温度和高增塑溶胶流变性都是合意的。(应当注意,较高粘度的PVC树脂是通过乳液共聚而不是微悬浮制得的,因此如本领域中通常的那样,使用比第一实施方案中对微悬浮等级的等效测量更高水平的增塑剂进行上述测量。尽管增塑剂水平更高,但增塑溶胶流变值高于第一实施方案中的值。)

[0111] 与微悬浮等级一样,已知对于乳液等级,与相应的氯乙烯均聚物相比,添加丙烯酸正丁酯可以降低胶凝温度。但是,当生产乳液等级时,在聚合开始时添加丙烯酸正丁酯可以引起增塑溶胶流变性的显著降低,这在此类等级中是不合意的。已经发现,通过本发明的方法添加丙烯酸正丁酯仍然导致胶凝温度的合意降低,但是对于胶凝温度的特定降低,增塑溶胶流变性的降低较小。这可以获得具有相似的胶凝温度和更高的增塑溶胶流变性的共聚物。(或者,可以调节丙烯酸正丁酯的添加以提供胶凝温度和增塑溶胶流变性的最佳平衡。)

[0112] 在该第二实施方案中,该共聚物可以包含至少3重量%但小于15重量%的丙烯酸正丁酯,例如至少3重量%但小于10重量%的丙烯酸正丁酯。优选地,在该第二实施方案中,该共聚物包含至少4重量%的丙烯酸正丁酯,如4至8重量%的丙烯酸正丁酯。

[0113] 优选地,在该第二实施方案中,根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性为25Pa.s或更大,如30Pa.s或更大、40Pa.s或更大或甚至50Pa.s或更大。根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710在23℃1.4s^{-1}下测得的增塑溶胶流变性通常为140Pa.s

或更小,例如100Pa.s或更小。

[0114] 优选地,在该第二实施方案中,作为达到10,000Pa.s的粘度时的温度测得的胶凝温度为75℃或更低,如74℃或更低或73℃或更低。在一些实施方案中,胶凝温度为72℃或更低。通常,该胶凝温度为至少50℃。更优选地,该胶凝温度为至少64℃,如至少68℃。

[0115] (为避免疑义,上述二者仍然在已经限定的通过将该共聚物与每百份100份的邻苯二甲酸二异壬酯混合形成的增塑溶胶上测得,并且如已经对第一实施方案所述,在将共聚物与邻苯二甲酸二异壬酯混合后1小时内测量流变性,并且优选胶凝温度。)

[0116] 第二实施方案的共聚物——对乳液等级而言是典型的——可以由具有在直径小于或等于1.5微米处具有峰的粒度分布的初级粒子形成,并且其中半高峰宽小于该峰的粒度的50%。通常,粒度分布的峰可以在小于或等于1微米、如小于或等于0.5微米、小于或等于0.4微米、和甚至小于或等于0.2微米的直径处。通常,粒度分布的峰可以在0.01微米或更大、如0.05微米或更大的直径处。

[0117] (相反,根据第一实施方案的共聚物/微悬浮共聚物在粒度分布中可以在高达5微米的直径处具有峰。它们通常具有峰宽较宽的粒度分布,即具有半高峰宽大于该峰的粒度的50%。)

[0118] 还发现第二实施方案的共聚物具有改善的光泽度。特别地,该第二实施方案的共聚物可具有根据ISO 2813测量的至少75GU(光泽度单位)的光泽度。优选地,该光泽度为至少80GU。在一些实施方案中,该光泽度可以为至少85GU。通常,该光泽度可以高达97GU。

[0119] 在适用于上述第一和第二实施方案的优选实施方案中,该共聚物可具有80℃或更低、如79℃或更低、或78℃或更低的通过差示扫描量热法(DSC)测得的玻璃化转变温度(Tg)。在一些实施方案中,Tg为75℃或更低。通常,Tg为至少64℃,如至少68℃、和最优选至少70℃。

[0120] 由于它们的性质的组合,通过本发明的第一方面制备的共聚物或根据本发明的第二方面的共聚物特别可用于许多常见的PVC应用。这包括作为铺地材料,如地板覆盖物和瓷砖、汽车底部涂层、粘合剂和密封剂材料以及人造皮革材料的用途。

[0121] 由此,在第三方面,提供了根据第一方面的方法制备的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物和/或是第二方面的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物作为铺地材料、汽车底部涂层、粘合剂和密封剂材料或人造皮革材料的用途。

[0122] 在第四方面,提供了一种PVC产品,其包含根据第一方面的方法制得的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,和/或是第二方面的氯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物,该PVC产品是铺地材料、汽车底部涂层、粘合剂和密封剂材料或人造皮革材料。

[0123] 在这些第三和第四方面的优选实施方案中,根据本发明的第二方面的第一实施方案的共聚物可用于铺地材料的一部分。

[0124] 在这些第三和第四方面的另一优选实施方案中,根据本发明的第二方面的第二实施方案的共聚物可用于汽车底部涂层材料的一部分。

[0125] 可以通过以下实施例说明本发明。

实施例

[0126] 测量方法

[0127] 在本实施例中使用以下方法。除非另行说明,当在本发明的权利要求或一般描述中找到相应的参数时,这时此类参数的值是使用这些方法将确定的那些值。

[0128] ■使用来自CPS Instruments Inc.的设备通过光沉降法测量聚合物胶乳的初级粒度分布。结果表示为每个峰顶部的尺寸(μm)和每个峰的比例(%)。

[0129] ■使用氘代氯仿($CDCl_3$)或氘代四氢呋喃(THF-d8)作为溶剂,由在Brucker 500MHz设备中获得的^1H核磁共振(NMR)的光谱计算聚合物中的单体百分比和丙烯酸酯百分比。

[0130] ■使用ISO 182-3中描述的程序评价热稳定性:基于在180℃下放出的氯化氢和任何酸性产物的检测。使用的设备是来自Metrohm的763PVC Thermomat。对0.5g PVC树脂进行测量。氮气流量为7L/h。热稳定性时间(以分钟表示)定义为在180℃的温度下脱氯化氢的反应以便在含有超纯水的测量池中产生50μS/cm的电导率所需的时间。

[0131] ■通过差示扫描量热法(DSC)测定玻璃化转变温度。使用的设备是来自Perkin Elmer的Pyris 1,其中氮气流量始终为30mL/min。将样品(20mg)在-5℃下稳定5分钟,然后以20℃/min加热至170℃,以20℃/min冷却至-5℃,在-5℃下保持15分钟,然后以20℃/min加热至170℃。在第二次加热过程中,根据标准方法测量玻璃化转变。

[0132] ■在与55或100phr的DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)混合以形成增塑溶胶后1小时内并随后根据ISO 3219和ISO/TC61/N4710使用Haake Rheostress 1旋转流变仪在23℃下在1.4和1000s^{-1}之间测量增塑溶胶流变性。(在对比例A-C和实施例1-6中使用55phr,并且在对比例D和E以及实施例7-8中使用100phr。)

[0133] ■使用来自TA instrument的ARES旋转流变仪获得增塑溶胶的胶凝曲线。实验由以1rad/s的恒定角频率以3℃/分钟从25℃至150℃的振荡温度斜坡组成。获得的曲线显示了复数粘度vs温度。作为胶凝的指示报告的值是达到10,000Pa.s的粘度时的温度。

[0134] ●根据ISO 2813测量PVC膜的光泽度。在膜的不与离型纸基底接触的一侧上测量光泽度。使用的设备是使用校准标准LZM 151(94.5GU的60°测量光泽度)的Dr Lange REFO 3和透明膜下的哑光黑板。

[0135] 对比例A-C和实施例1-6

[0136] 这些实施例说明了在微悬浮条件下的聚合。

[0137] 对比例A

[0138] 在该实施例中,氯乙烯在微悬浮条件下在不存在共聚单体的情况下聚合。

[0139] 特别地,在容量为15L且配有搅拌器和双夹套的预混器高压釜中,加入2.7kg的水、79.9g的十二烷基苯磺酸钠的298g/kg水溶液、4.15g的过氧化二月桂酰(99.4%)、5.2g的过氧二碳酸二肉豆蔻酯(95.4%)、8.9g的己二酸二辛酯(100%)和0.03g的丁基化羟基苯甲醚(100%),并在50rpm下混合在一起。

[0140] 在同样具有15L容量并配有搅拌器和双夹套的聚合反应器中,加入2.7kg的水、1.8g的碳酸钠(100%)、119.9g的十二烷基苯磺酸钠的298g/kg水溶液和645.8g的尺寸为130nm的小PVC种子的384.1g/kg水溶液,并在50rpm下混合在一起。

[0141] 将两个反应器连接在一起并对大气封闭,施加真空和随后的氮气吹扫的循环,最后施加真空并将预混器高压釜和聚合反应器的搅拌速度分别提高至250rpm和110rpm。随后,将1985g和2977g的氯乙烯分别装载到预混器高压釜和聚合反应器中。

[0142] 保持30分钟的搅拌步骤以确保所有原材料的混合。随后,将预混器高压釜搅拌速度降低至50rpm,并将预混器连接到预先置于真空下的2级高压均化器,并在将该混合物转移至聚合高压釜之前,将该混合物用120巴和40巴下的两级压力再循环5分钟。

[0143] 随后,为了冲洗预混器高压釜并确保转移所有试剂,将1L的水添加到预混器高压釜中,搅拌3分钟并转移到聚合高压釜中。

[0144] 在从预混器高压釜的转移完成后,将反应器温度升高以达到49℃的聚合温度(T_{pol})。一旦达到T_{pol},这限定了聚合的开始(t0)。

[0145] 在聚合过程中,在t0+2h00和t0+3h00处在高压釜中引入496g的氯乙烯的2次附加注入。

[0146] 进行反应,直到检测到压降(-1巴)。在该具体对比例中,在反应时间为7小时48分钟时观察到压降。

[0147] (可以注意到,在这些条件下,通常在反应时间超过7小时、并且通常在7和大约8小时之间观察到压降。尽管在连续添加丙烯酸正丁酯的一些实施例中观察到略高于8小时的反应时间,但在本文的微悬浮条件下进行的实施例中通常为这种情况。不希望受理论束缚,据信这是由于存在少量的聚合抑制剂,其添加到丙烯酸正丁酯中以保持储存稳定性,但其在使用中可以减慢反应速率。但是,在下面报道的所有实施例1-6中,反应时间均超过7小时,并在反应时间的超过75%内加入丙烯酸正丁酯。)

[0148] 在检测到压降后,将聚合介质的温度升高至80℃。随后可以排空(注入3.0g商用消泡剂)并从高压釜中汽提残余的氯乙烯。在汽提(25分钟)后,将高压釜冷却至室温并排空。

[0149] 测量胶乳的固含量(或胶乳密度)和pH。将胶乳通过筛孔尺寸为1mm的筛子过滤。将胶乳在喷雾干燥器上干燥,并根据标准程序筛分和研磨获得的树脂。对于喷雾干燥器,入口温度为160℃,且出口温度为60℃。随后将获得的树脂在Kolloplex 160Z(针磨机)中在最大强度(14000rpm)下研磨。

[0150] 获得的胶乳具有9.1的pH,48%的固含量,并由0.75μm(87.3%)和0.17μm(12.7%)的粒子构成。

[0151] 该树脂具有28.2分钟的热稳定性。增塑溶胶流变性示出了7.62Pa.s的η1.4。由胶凝曲线,在84.3℃下达到10kPa.s的粘度,而DSC示出了85.9℃的Tg。

[0152] 对比例B

[0153] 重复对比例A的程序,不同之处在于此外在该过程开始时(在第一步骤过程中,在连接到聚合反应器之前)将300.7g的丙烯酸正丁酯添加到预混器中。(仍然以如对比例A所述的分阶段方式加入氯乙烯。)

[0154] 获得的胶乳具有8.9的pH,46.6%的固含量,并由0.71μm(88.5%)和0.16μm(11.5%)的粒子构成。

[0155] 该树脂的丙烯酸正丁酯含量为3.8重量%。

[0156] 该树脂具有16.8分钟的热稳定性。增塑溶胶流变性示出了24.5Pa.s的η1.4。由胶凝曲线,在76℃下达到10kPa.s的粘度,而DSC示出了79.6℃的Tg。

[0157] 实施例1

[0158] 重复对比例B的程序,不同之处在于在t0和t0+7h00之间将300.7g的丙烯酸正丁酯连续引入聚合反应器而不是预混器。

[0159] 获得的胶乳具有8.4的pH,46.4％的固含量,并由0.70μm(88.1％)和0.16μm(11.9％)的粒子构成。

[0160] 该树脂具有22.2分钟的热稳定性。增塑溶胶流变性示出了14.6Pa.s的η1.4。由胶凝曲线,在71℃下达到10kPa.s的粘度,而DSC示出了77.9℃的Tg。

[0161] 这些实施例表明,与PVC均聚物相比,在预混器中(对比例B)或连续地(实施例1)添加丙烯酸正丁酯导致具有较低胶凝温度的产物(通过达到10kPa.s的粘度所需的温度的降低和通过Tg的降低来显示)。但是,这是以粘度提高为代价的。

[0162] 但是,实施例1的比较表明,与在初始聚合开始时或之前添加相比,根据本发明连续添加丙烯酸正丁酯导致进一步改善(进一步降低)的胶凝温度以及较低的粘度。

[0163] 对比例C

[0164] 重复对比例B的程序,不同之处在于:

[0165] i)在该过程开始时(在第一步骤过程中,在连接到聚合反应器之前)将330.8g的丙烯酸正丁酯添加到预混器中,

[0166] ii)不将PVC晶种添加到聚合反应器中,和

[0167] iii)使用不同的均化器。特别是使用胶体研磨均化器,并将混合物再循环5次,其在最大速度下操作。

[0168] 反应时间略短于该对比例C中预期的时间,为大约$6^{1}/_{2}$小时。(但是,如已经指出的那样,如在下列实施例2至6中预期的那样,超过7小时。)不希望受理论束缚,据信在该对比例中,抑制剂的消耗和丙烯酸正丁酯的反应可能在加热时段过程中已发生以便在t0之前达到聚合温度。

[0169] 获得的胶乳具有9的pH,49.8％的固含量,并由1.50μm的粒子构成。

[0170] 该树脂的丙烯酸正丁酯含量为4.3重量％。

[0171] 增塑溶胶流变性示出了16.2Pa.s的η1.4。由胶凝曲线,在77.4℃下达到10kPa.s的粘度。

[0172] 实施例2

[0173] 重复对比例C的程序,不同之处在于在t0和t0+7h00之间将330.8g的丙烯酸正丁酯连续引入聚合反应器而不是预混器。

[0174] 获得的胶乳具有8.6的pH,46.2％的固含量,并由1.57μm的粒子构成。

[0175] 增塑溶胶流变性示出了4.7Pa.s的η1.4。由胶凝曲线,在71℃下达到10kPa.s的粘度,而DSC示出了75.1℃的Tg。

[0176] 实施例2与对比例C的比较表明,与在初始聚合再次开始时或之前添加相比,根据本发明连续添加丙烯酸正丁酯导致改善的(降低的)胶凝温度以及较低的粘度(η1.4)。

[0177] 实施例3至6

[0178] 重复实施例2的程序,不同之处在于使用增加量的丙烯酸正丁酯(在每种情况下在t0和t0+7h00之间连续添加)。

[0179] 下面显示了对粘度的影响:

[0180]

实施例	聚合物中丙烯酸正丁酯的重量%	η1.4 (Pa.s)	胶凝温度 (℃)	Tg (℃)
3	6.4	4.0	71	75
4	7.2	6.7	66	73.4

[0181]

5	8.6	14.4	54	n.d.
6	9.8	23.4	58	69.8

[0182] 这些实施例表明,随着丙烯酸正丁酯含量的提高,胶凝温度和Tg进一步降低。

[0183] 通过根据本发明进行操作,这些结果也继续显示出低粘度(η1.4),尽管粘度随着丙烯酸正丁酯含量的提高而再次提高。

[0184] 对比例D和E,以及实施例7和8

[0185] 这些实施例示出了在乳液条件下的聚合。

[0186] 对比例D

[0187] 在该实施例中,氯乙烯在乳液条件下在不存在共聚单体的情况下聚合。

[0188] 在容量为25L并配有搅拌器和双夹套的聚合反应器中进行聚合。

[0189] 将11.99kg的水、28.4mL的五水硫酸铜的2g/L水溶液、79.3g的110g/L肉豆蔻酸酯溶液(NaOH/NH_4OH比)添加到反应器中,随后关闭反应器并将搅拌器设定为50rpm的搅拌速度。在最后施加真空之前,通过真空和氮气吹扫的循环吹扫反应器的空气。将搅拌速度提高至160rpm并装入7.9kg的氯乙烯。

[0190] 使用双夹套升高温度以达到52℃的聚合温度(T_{pol})。一旦达到T_{pol},以223g/L引入45.1mL的氨并随后在5分钟后以100g/L引入42.6mL的过硫酸铵以开始聚合。这构成了该实施例中的t0。

[0191] 在t0+0h20时,开始连续进料110g/L的肉豆蔻酸酯溶液(与开始时使用的相同)。其连续添加直到开始后t0+2h45分钟,对应于1257.9g的肉豆蔻酸酯溶液的总量。随后停止该过程,并且随后开始连续引入48g/kg的月桂基硫酸钠的水溶液并添加直到t0+4h00。加入的月桂基硫酸钠水溶液的总量为1056.3g。

[0192] 此外,在t0+1h30和t0+2h30时注入2次,每次789g的氯乙烯。

[0193] 一旦检测到压降(大约1巴),加入75.8mL的40g/L氢氧化钠溶液,并将反应器的温度升高至80℃。

[0194] 观察到压降/反应时间刚好超过4小时,这对于在这些条件下的反应是典型的。

[0195] 将反应器排空(注入4.7g的商用消泡剂)并在25分钟的一段时间内汽提未反应的氯乙烯(在加入2.5mL的223g/L氨溶液后)。在汽提后,将反应器冷却至室温并加入417mL的50g/kg碳酸钠溶液。

[0196] 排出胶乳并清洁反应器。

[0197] 该胶乳的固含量和pH分别为40.8%和10.5。将胶乳通过筛孔尺寸为1mm的筛子过滤。将胶乳在喷雾干燥器上干燥,并根据标准程序筛分和研磨获得的树脂。对于喷雾干燥器,入口温度为160℃,且出口温度为70℃。

[0198] DSC示出了79.9℃的Tg,并且该树脂具有69GU的光泽度。

[0199] 增塑溶胶流变性示出了92Pa.s的η1.4。而胶凝温度为79℃。

[0200] 对比例E

[0201] 重复对比例D的方法,不同之处在于,此外在该过程开始时添加489.2g的丙烯酸正丁酯与第一量的氯乙烯。(氯乙烯仍以如对比例D所述的分阶段方式添加。)反应时间为4小时。

[0202] 该胶乳的固含量和pH分别为36.2%和12.3。如对比例D中那样过滤、干燥和研磨胶乳。

[0203] 该树脂的丙烯酸正丁酯含量为4.6重量%。

[0204] DSC示出了75.9℃的Tg,并且该树脂具有85GU的光泽度。

[0205] 胶凝温度为64℃,但增塑溶胶流变性示出了仅6.7Pa.s的η1.4。

[0206] 实施例7

[0207] 重复对比例D的程序,不同之处在于在t0+0h30和t0+4h00之间向聚合反应器中连续引入295.5g的丙烯酸正丁酯(即初始同时首先引入肉豆蔻酸酯溶液,随后同时引入硫酸月桂酯水溶液)。反应时间为4小时35分钟。

[0208] 该胶乳的固含量和pH分别为40.9%和10.4。

[0209] 该树脂的丙烯酸正丁酯含量为3.8重量%。

[0210] DSC示出了72.1℃的Tg,并且该树脂具有89GU的光泽度。

[0211] 胶凝温度为67℃,且增塑溶胶流变性示出了20Pa.s的η1.4。

[0212] 因此,与对比例D相比,获得了类似的胶凝温度,但在高得多的增塑溶胶流变性下获得。还获得了较低的Tg。

[0213] 实施例8

[0214] 重复实施例7的程序,不同之处在于在t0+0h30和t0+4h00之间向聚合反应器中连续引入492.9g的丙烯酸正丁酯。反应时间为5小时19分钟。

[0215] 该胶乳的固含量和pH分别为39.0%和10.3。

[0216] 该树脂的丙烯酸正丁酯含量为4.9重量%。

[0217] DSC示出了70.5℃的Tg,并且该树脂具有92GU的光泽度。

[0218] 胶凝温度为63℃,且增塑溶胶流变性示出了52Pa.s的η1.4。

[0219] 因此,与对比例D相比,本发明的方法再次产生了类似的胶凝温度,但在高得多的增塑溶胶流变性下。还再次获得了较低的Tg。

[0220] 对比例F

[0221] 该对比例是另一个对比例,提供该对比例以示出在聚合的后期阶段仅添加丙烯酸正丁酯的效果。该聚合在微悬浮条件下进行。

[0222] 特别地,在容量为15L并配有搅拌器和双夹套的预混器高压釜中,加入1.5kg的水、112.3g的十二烷基苯磺酸钠的199.7g/kg水溶液、3.9g的过氧化二月桂酰、5.88g的过氧二碳酸二肉豆蔻酯、8.4g的己二酸二辛酯和0.03g的丁基化羟基苯甲醚并在50rpm下混合在一起。

[0223] 在容量为15L并配有搅拌器和双夹套的聚合反应器中,加入3.5kg的水、1.7g的碳酸钠和168.4g的十二烷基苯磺酸钠的199.7g/kg水溶液以及572.7g的微细PVC晶种的407.8g/kg水分散体,并在50rpm下混合在一起。

[0224] 将两个反应器连接在一起并对大气封闭,施加真空和随后的氮气吹扫的循环,最后施加真空并将预混器高压釜和聚合反应器的搅拌速度分别提高至250rpm和110rpm。随后,将2043.5g和3065.2g氯乙烯分别装载到预混器高压釜和聚合反应器中。

[0225] 保持30分钟的搅拌步骤以确保所有原材料的混合。随后,将预混器高压釜搅拌速度降低至50rpm,并将预混器连接到预先置于真空下的2级高压均化器,并将该混合物用120巴和40巴下的两级压力再循环5分钟,随后将该混合物转移至聚合高压釜。

[0226] 随后,为了冲洗预混器高压釜并确保转移所有试剂,将1L的水添加到预混器高压釜中,搅拌3分钟并转移到聚合高压釜中。

[0227] 在从预混器高压釜的转移完成后,通过双夹套将聚合高压釜温度升高以达到49℃的聚合温度(T_{pol})。一旦达到T_{pol},这限定了聚合的开始(t0)。

[0228] 由这些条件下的先前实验,估计在大约5小时发生氯乙烯的50%转化。由此,在该实验中,在引发后5小时开始添加丙烯酸正丁酯。更具体而言,在t0+5h00和t0+7h00之间连续引入312.5g的丙烯酸正丁酯(纯度为997.5g/kg)。在t0+2h00和t0+3h00处在高压釜中引入465g氯乙烯的2次注入。

[0229] 在8小时后,将聚合介质的温度升高至80℃。随后可以排空(注入2.8g商用消泡剂)并从高压釜中汽提残余的氯乙烯。在汽提(25分钟)后,将高压釜冷却至室温并排空。

[0230] 测量胶乳的固含量(或胶乳密度)和pH。将胶乳通过筛孔尺寸为1mm的筛子过滤。将胶乳在喷雾干燥器上干燥,并根据标准程序筛分和研磨获得的树脂。对于喷雾干燥器,入口温度为160℃,且出口温度为60℃。随后将获得的树脂在Kolloplex 160Z(针磨机)中在14000rpm下研磨。

[0231] 该胶乳具有11.1的pH,机械稳定性大于10分钟,以及固含量为43.2%,由0.54μm(75.2%)和0.18μm(24.8%)的粒子构成。

[0232] 该树脂具有26.4分钟的热稳定性,55phr的DINP增塑溶胶流变性示出了367Pa.s的η1.4。由胶凝曲线,在76.0℃下达到10kPa.s的粘度,而DSC示出了82.6℃的Tg。

[0233] 该树脂的丙烯酸正丁酯含量为3.9重量%。

[0234] 如从上文可以看出,丙烯酸正丁酯的“后添加”获得了具有非常高的粘度(η1.4)以及通常更高的胶凝温度和Tg(℃)的产物。