

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 14/06 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01125967.1

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250583C

[22] 申请日 2001.7.23 [21] 申请号 01125967.1

[30] 优先权

[32] 2000.7.26 [33] US [31] 60/220,752

[32] 2000.10.20 [33] FR [31] 0013497

[32] 2001.7.11 [33] US [31] 09/902,956

[71] 专利权人 阿托费纳公司

地址 法国皮托

共同专利权人 阿托费纳化学股份有限公司

[72] 发明人 C·勃纳迪 P·赫巴拉德

R·佩勒斯 K·马龙

M·诺索维茨 M·门多拉

P·卡拉斯 B·斯坦博科

J·F·楼

审查员 黄 瑞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

用于制造聚氯乙烯的改进的方法

[57] 摘要

在用于氯乙烯单独或与另一种乙烯基单体的混合物的水相悬浮聚合的本发明方法中，聚合引发剂包括至少一种选自过氧化二碳酸二烷基酯、过氧化一叔一链烷酸酯和二酚基过氧化物的化合物，并且使用单或二取代的羟胺作为终止聚合的试剂。由此得到的树脂表现出改进的颜色和热稳定性。

1. 一种水相悬浮聚合单独的氯乙烯或氯乙烯与小于50%的另一种乙烯基单体的混合物的方法，它包括下列步骤：

5 (1) 在聚合引发剂的存在下引发聚合，所述聚合引发剂包括至少一种选自过氧化二碳酸二烷基酯或过氧化-叔-链烷酸酯的化合物，所述烷基酯部分的每一个烷基具有1-16个碳原子；

(2) 在转化率达到60-90质量%时，向反应混合物中加入聚合调节剂或速止剂，所述聚合调节剂或速止剂是单烷基或二烷基取代的N羟胺，其每一烷基包括1-4个
10 碳原子。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于所述聚合调节剂或速止剂是二烷基羟胺，其中每一烷基包括1-4个碳原子。

3. 如权利要求2所述的方法，其特征在于所述速止剂是二乙基羟胺。

4. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于过氧化二碳酸二烷基酯的每一烷基
15 包括8个碳原子。

5. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述聚合引发剂是过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯。

6. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述聚合引发剂包括一种过氧化二碳酸二烷基酯和一种过氧化-叔-链烷酸酯。

20 7. 如权利要求6所述的方法，其特征在于所述过氧化-叔-链烷酸酯是过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟基丁基酯。

8. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述聚合引发剂是两种过氧化-叔-链烷酸酯的混合物。

25 9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于所述过氧化-叔-链烷酸酯是过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟基丁基酯。

用于制造聚氯乙烯的改进的方法

- 5 本申请要求于2000年7月26日申请的美国临时申请序列号No. 60/220752和于2000年10月20日申请的法国申请00.13497的权益。

技术领域

- 10 本申请涉及一种水相悬浮聚合方法，用于生产具有改进的颜色的聚合产物，尤其聚氯乙烯和聚偏二氟乙烯(PVDF)，该方法将N取代的羟胺速止剂与某种聚合引发剂结合使用。

背景技术

- 15 在聚氯乙烯的制造中，以最低成本获得最佳产量和质量在商业上是很重要的。引发剂和速止剂都是重要的因素。理想地，应当采用有效、廉价、无毒、不泛黄的速止剂和引发剂来生产聚氯乙烯(PVC)。

过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯和过氧化二碳酸二(仲丁基)酯(分别设计和销售为Lup 223和Lup 225)是适用且不昂贵的引发剂，但是生产的PVC颜色差。

- 20 氯乙烯水相悬浮聚合中最通常使用的速止剂是ATSC(丙酮缩氨基硫脲)、双酚A(4,4'-异亚丙基双酚)和Irganox[®] 245(2,4-二甲基-6-仲十六烷基酚)，单独或者与Irganox[®] 1076 [十八烷基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] 混合使用。Irganox[®] 1141(以下称为IGX 1141)是80重量份Irganox[®] 245和20重量份Irganox[®] 1076的商品化混合物。然而，这些速止剂都具有某些缺点：水溶解性差、终止聚合慢、毒性/后处理问题。

- 25 N,N-二乙基羟胺(DEHA)，一种代表性的取代的羟胺化合物，作为氯乙烯稳定剂，作为终止高速反应的“扼杀剂”，作为防垢剂，已经被用于PVC的生产，并且在引发之前少量加入，以改善PVC密度(有时称作“打晕”引发剂)或防止“预热”期间不希望的聚合。

- 30 已知工业上羟胺化合物还作为PVC速止剂；然而大多数测试表明DEHA会导致聚合物泛黄。

美国专利3,222,334(12/7/65)在说明书中公开了N,N-二烷基羟胺可以用来中止氯乙烯的乳液聚合。然而，未给出实施例，也未说明优点。该参考文献提出二烷

基羟胺具有“无毒和不脱色的特性”，但是这与使用各种橡胶有关，且区别划定在不脱色和颜色稳定性上，前者提出不包含颜色的形成，而后者暗示与颜色生成的过程有关。

5 世界专利申请WO98/51714公开了乙基羟胺作为链终止剂用于自由基聚合。然而，依其申述通过乙基羟胺“惊人的无挥发性”以及它的低腐蚀性和水溶性，要求保护其新颖性。虽然要求保护用于所有自由基聚合的应用，但是该专利仅讨论了橡胶的乳液聚合，所有实施例表明了与该方法相关的比较。

10 美国专利4,749,757包括将DEHA(以及其它阻聚剂)与PVA(一种悬浮剂)联用，通过维持反应器内低浓度(优选5-10ppm)以同时增加PVC的密度和孔隙率。然而，该申请没有公开DEHA作为PVC的速止剂。

在JP 02235912中，Kanolo等人描述了一种“DEHA、环戊二烯和连苯三酚的反应产物”，当将其应用于反应器壁时能防止污垢的形成。这涉及一个已知申请，其利用羟胺可作为涂料一部分的性能，赋予PVC反应器壁防垢性能。

15 现有技术还已知采用DEHA作为“扼杀剂”，以终止高速氯乙烯聚合。由于DEHA良好的溶解性以及由此在水中的快速分散能力，当例如发生断电和机械搅拌停止时，其在终止氯乙烯聚合方面是很有效的。

发明的内容

20 本发明中已经发现，取代的羟胺速止剂与某些有机引发剂结合能提供极好的聚合动力学和快速、有效的速止作用，以低成本得到高产量高质量的聚合物。

当合成由所述方法得到的氯乙烯树脂时，与未采用速止剂制得的树脂相比，有时会发现可改进产物的热稳定性和颜色。

本发明另一方面涉及通过向热稳定剂中加入取代的羟胺来改善挤出PVC的颜色。

25 本发明另一方面涉及能提供极好的聚合动力学和快速有效速止作用的方法，通过结合使用烷基取代的羟胺速止剂与过氧化二碳酸二烷基酯、过氧化-叔-链烷酸酯和二酰基过氧化物引发剂，以低成本获得高产量高质量的聚合物。

30 在本发明另一方面中，用于氯乙烯单独或与另一种乙烯基单体的混合物的水相悬浮聚合时，聚合引发剂包括至少一种选自过氧化二碳酸二烷基酯、过氧化-叔-链烷酸酯和二酰基过氧化物的化合物，并且将单或二烷基羟胺用作终止聚合的试剂，其中每一烷基包括1-4个碳原子。由此获得的树脂具有极好的白度。

本发明最后一方面涉及对增塑剂的改良的吸收，当采用单或二烷基羟胺进行

速止时会发生这一点。

因此,本发明提供一种水相悬浮聚合单独的氯乙烯或氯乙烯与小于50%的另一种乙烯基单体的混合物的方法,它包括下列步骤:

(1) 在聚合引发剂的存在下引发聚合,所述聚合引发剂包括至少一种选自过氧化二碳酸二烷基酯或过氧化-叔-链烷酸酯的化合物,所述烷基酯部分的每一个烷基具有1-16个碳原子;

(2) 在转化率达到60-90质量%时,向反应混合物中加入聚合调节剂或速止剂,所述聚合调节剂或速止剂是单烷基或二烷基取代的N羟胺,其每一烷基包括1-4个碳原子。

本发明还提供一种通过本发明方法获得的基于氯乙烯的聚合物和共聚物。

具体实施方式

现已发现,包括至少一种选自过氧化二碳酸二烷基酯、过氧化-叔-链烷酸酯和二酰基过氧化物的化合物的引发体系与由单或二烷基N取代的羟胺构成的聚合速止剂的结合,不仅使有效地终止聚合成为可能,而且能够同时获得PVC或共聚物树脂,得到的具有极好白度的材料。而且,与传统速止剂相比,单-或二烷基取代的羟胺在不加入稳定剂或溶剂的情况下,具有以工作浓度瞬间稀释于水中的优点。

因而本发明主题是一种用于氯乙烯单独或与小于50%的另一种乙烯基单体的混合物的水相悬浮聚合方法,其特征在于聚合引发剂包括至少一种选自过氧化二碳酸二烷基酯、过氧化-叔-链烷酸酯和二酰基过氧化物的化合物,其特征还在于聚合速止剂是一种单一或二烷基N取代的羟胺,其中每一烷基包括1-4个碳原子。

通常使用的油溶性引发体系由一种或多种能产生自由基的化合物构成,这些化合物引发单体组分的聚合。这些自由基通常由二酰基过氧化物的热分解、过氧化二碳酸二烷基酯的热分解或过氧化-叔-链烷酸酯的热分解而产生。工业实践上通过能够从引发体系释出的活泼氧的总含量来表示引入反应混合物中的引发剂的量。通常所用的活泼氧的总量是0.0005-0.01重量份/100重量份单体组分,优选0.0015-0.005重量份/100重量份单体组分。当使用在给定温度下具有不同半衰期的引发剂的混合物时,一种引发剂相对于另一种的比例可在1-99wt%范围内,优选10-90wt%。在相同温度下,引入反应介质中的引发剂越多,则反应越快。在相同聚合持续期间,聚合温度越高则反应介质中残留的引发剂越少。

在工业上分批进行的水相悬浮聚合方法中,达到预定转化率之后终止聚合以便于获得一种稳定均一的聚合物通常是所希望的。有时证明停止或减缓最终聚合相

的反应也是必须的，也就是说，当转化达到大于60%(质量)的数值时，停止或减缓最终聚合相的反应，以避免由器壁(夹套或冷凝器)进行简单热交换而难于控制的最终放热量。

5 在过氧化二碳酸二烷基酯中，每一烷基可以包括1—16个碳原子并且可以是线性、支化或环状的。作为这类过氧化二碳酸二烷基酯的非限定性的例子，可提及的是过氧化二碳酸二乙基酯，过氧化二碳酸二异丙基酯，过氧化二碳酸二正丙基酯，过氧化二碳酸二丁基酯，过氧化二碳酸联十六烷基酯，过氧化二碳酸联十四烷基酯，过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯或过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯。优选其中每一烷基包括6—16个碳原子的过氧化二碳酸酯，更特别地是过氧化二碳酸二
10 (2-乙基己基)酯。

本发明所用过氧化二碳酸二烷基酯分类入快速引发剂这一类。在大约56—67℃下它们通常具有1小时的半衰期，因而可以用于50—70℃温度下的氯乙烯的聚合。

15 作为过氧化-叔-链烷酸酯一类中非常快速的引发剂的非限定性的例子，可提及的是过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟丁基酯，过氧化新癸酸枯基酯，过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯和1,3-二(2-新癸酰基过氧化异丙基)苯。非常快速的过氧化-叔-链烷酸酯在大约53—61℃温度下通常具有1小时的半衰期。

可用于本发明的羟胺，包括N取代的化合物，包括但不限于以下结构：



20 其中R¹和R²可以相同或不同，并且选自：H，C₁-C₁₄烃，其中每一链可以是支化的、不饱和的或者具有用官能基取代的氢原子，该官能基例如—OH、—SO₃、苄基、氨基、—SH、酮类、羧基和其他此类官能基。两个R还可以是环状结构的一部分，例如在哌啶基氧代化合物中。这些之一与所列其他者的混合物或这些之一与其他已知的PVC速止剂如双酚A的混合物常常也是有利的。

25 本发明用作聚合速止剂的取代的羟胺是在60—90%质量转化率，优选70—80%质量转化率时引入的，也即当压力开始降落之时。要使用的单或二烷基羟胺的量在每100重量份单体组分0.0005—0.1重量份范围内，优选0.001—0.05重量份。

本发明的聚合速止剂优选选自二烷基羟胺，因为其水溶性、高效率以及工业上可利用性，所以更特别优选的二烷基羟胺是N,N-二乙基羟胺。

30 可用本发明方法制造的聚合物包括但不限于聚氯乙烯，聚偏氟乙烯，聚氟乙烯和聚四氟乙烯(PTFE)。

术语“水相悬浮聚合”应理解为意指，在至少一种油溶性引发剂的存在下，

通过机械方式被分散于含水介质中的包括至少一种悬浮剂的单体组分(氯乙烯单独或与另一种乙烯基单体的混合物)所进行的聚合。

5 单体组分中氯乙烯的比例为至少50wt%，优选大于80%。可在含水悬浮液中与氯乙烯共聚的乙烯基单体是公知的，并且作为非限定性例子可提及的是，乙烯基酯类，如乙酸乙烯酯，亚乙烯基卤化物，如偏二氯乙烯和偏二氟乙烯，丙烯酸酯类，如丙烯酸丁酯，以及甲基丙烯酸酯类，如甲基丙烯酸甲酯。

10 通常用于悬浮聚合的悬浮剂是已知的保护性胶体，例如水溶性聚合物，如聚乙烯醇、聚氧化乙烯，水溶性纤维素衍生物，如甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、明胶和乙酸乙烯酯/马来酸酐共聚物。这些悬浮剂可以单独使用或者以混合物的形式使用，每100重量份单体组分，悬浮剂的量通常为0.01—0.5重量份，优选0.04—0.2重量份。

通常使用用于缓冲含水介质的pH的体系。该体系，例如，对酸性pH的柠檬酸和对碱性pH的碳酸氢钠，每100重量份单体组分其用量为0.01—0.2重量份，优选0.02—0.1重量份。

15 氯乙烯的水相悬浮聚合或基于氯乙烯的单体组分的水相悬浮聚合通常在45—80°C下进行，优选50—70°C，这使得广泛使用选自过氧化二碳酸二烷基酯一类的引发剂成为可能。

20 然而，当所选聚合温度不是很高时(50—70°C)，可以证明在选定温度下使用具有不同半衰期的引发剂的混合物是有利的，例如包括过氧化二碳酸二烷基酯和选自非常快速的过氧化-叔-链烷酸酯一类的引发剂，或者选自过氧化-叔-链烷酸酯这一类的引发剂的混合物，该过氧化-叔-链烷酸酯包括快速的过氧化-叔-链烷酸酯和非常快速的过氧化-叔-链烷酸酯。

25 当所选聚合温度稍高(56-63°C)时，可以证明在选定温度下使用具有不同半衰期的引发剂的混合物是有利的，例如包括过氧化二碳酸二烷基酯和选自快速的过氧化-叔-链烷酸酯一类的引发剂，或者快速的过氧化-叔-链烷酸酯的混合物。

快速的过氧化-叔-链烷酸酯在61—71°C下通常具有1小时的半衰期，因而能用于50—70°C的氯乙烯聚合温度。作为快速的过氧化-叔-链烷酸酯的非限定性例子，可以提及的是过氧化新癸酸叔丁酯和过氧化新癸酸叔戊酯。

30 在相当高温(62—70°C)的情况下，可以证明在选定温度下使用具有不同半衰期的引发剂的混合物是有利的，例如包括过氧化二碳酸二烷基酯或快速的过氧化-叔-链烷酸酯和一种稍慢的选自二酰基过氧化物一类的引发剂，如过氧化二月桂酰。

本发明方法能以本身已知的方式来进行，其在于，例如，将保护性胶体溶于含水介质或单体组分中，将油溶性聚合引发剂分散于含水介质中或将它溶于单体组分中，以及溶解用于缓冲含水介质pH的体系。除去痕量的氧，以便于溶于水中的氧的残留量为0.0005—0.05重量份 / 100重量份水，优选0.001—0.02重量份 / 100重量份水。随后将单体组分引入反应器，然后搅拌反应混合物并将其加热至45—80℃温度，优选50—70℃。

在聚合期间，不必保持反应混合物压力和温度恒定。要么在聚合循环的起点要么在聚合循环的终点，程序升温使得加快引发剂分解速率和聚合速率成为可能。如果该温度和该压力保持恒定，则聚合物链分子量的多分散性将是1.8—2.5。整个聚合期间，采用程序温度梯度进行聚合的情形下，可观测到多分散性为1.8—3.5。

液态单体相耗尽，聚合进行至终点，这可以由单体液相 / 蒸汽平衡的改变得到反映。并可观测到压力下降。压力降落伊始，单体的质量转化率为65—75%。

一旦聚合完成，就从含水介质中分离所形成的聚合物，然后将其排出并干燥。通常它以颗粒形式存在，粒径为80—250微米的数量级。

在本发明优选的具体方案中，氯乙烯在悬浮液中聚合，例如本领域技术人员熟知的悬浮液，采用对条件和反应器而言最佳用量的过氧化二碳酸酯引发剂(或包括过氧化二碳酸酯和“快速”过酸酯的引发剂的混合物)，基于经验关系，在压力下降期间，通过计算量的烷基羟胺速止悬浮聚合。

在更优选的具体方案中过氧化物是过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯，烷基羟胺是N,N-二乙基羟胺(DEHA)。

在本发明中我们发现DEHA和二丁基羟胺均能与过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯反应，从而加快其断裂。而且，当DEHA被用作悬浮PVC的速止剂时，与未速止制得的PVC相比，有时能改善PVC的白度。还发现加入过量DEHA作为终止剂将导致聚合物黄色加深。这可能是由于羟胺的亲核特性。因而聚合物的质量取决于采用足够的羟胺来进行完全的速止和完全地除去残留引发剂又不会过量而引起变色。正确的用量取决于聚合条件，所用过氧化物引发剂的量以及过氧化物的特性。

本发明另一方面是向热稳定剂中加入作为增效剂的取代的羟胺，使用它以改进挤出PVC的颜色。在一系列试验中，DEHA作为复合配方的组分在挤出前加入到PVC树脂中。DEHA的比例在树脂的0—60ppm变化，当DEHA低于60ppm时，尤其是低于大约35ppm，结果显示颜色的协同降低。加入多于60ppm的DEHA时，可观测到拮抗作用。优选的范围是20—50ppm。

在本发明方法中，反应终点时取代的羟胺用作速止剂，由此获得较高的增塑

剂的吸收。

以下实施例是本发明的例证性解释但不是彻底完全的或限制本发明为所公开的精确方式。根据说明书和实施例可以进行许多其他的变化和修改。若未另外提及，所示份数和百分数均以重量表达。

5

实施例1(对照)

室温下搅拌中(250r/min)向30升装备有包括三个臂的叶轮搅拌器和夹套的反应器中引入14Kg软化水，2.52g柠檬酸，3.73g水解度为78摩尔%的聚乙烯醇，3.73g水解度为72摩尔%的聚乙烯醇，8.08g水解度为55摩尔%的聚乙烯醇的含水溶液(包
10 括39%活性物质)和13.63g包括40%活性物质(Luperox® 223 EN40)的过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯乳液。相对于随后将加入的氯乙烯单体(VCM)的重量，活氧的含量为28ppm。

关闭反应器之后，将其置于局部真空下(绝对压力6.66kPa)，该真空保持15分钟。随后搅拌增至330r/min，然后引入9KgVCM。

15 通过循环到达夹套中的冷却水调节加热，在30分钟内使聚合温度达到56.5℃。聚合介质达到56.5℃的这一刻被作为聚合的起点(时刻= t_0)并且将此刻的压力(P_0)作为参照。

聚合30分钟后(即时刻为 t_0+30 分钟)，以1.2Kg/h的恒定流率连续向反应器引入4Kg水，以改善热交换同时保持夹套恒定的换热面积，并且在VCM对PVC的转化率为60%之后降低含水悬浮液的粘度，该转化率通过反应器范围内的热平衡计算得出。
20

转化率为65-70%时由压力降落可反映出反应器内VCM气相耗尽。相对于 P_0 ，一旦压力下落1巴，就依靠注入夹套的冷却水通过快速冷却介质停止聚合。

相对于单体的起始重量，过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯的残留量大约为
25 90ppm。

随后通过回复到大气压力的传统技术(脱气)从反应介质中除去残余VCM，其后通过在13.33kPa真空下脱气和50℃(汽提)除去痕量VCM。

因而将得到的PVC树脂(K值=67)排出，采用加热至50℃的干燥气流在流化床中干燥6小时，并通过500·m筛目筛选。

30 对压型板上或WIPP(白度指数压型板)上该树脂的色彩指数评价如下：

在一个600ml的Brabender混合机中以50r/min混合150g树脂5分钟，在96℃下与12g溶液(1份邻苯二甲酸二辛酯溶于17份MOK)(由Ciba出售液体形式的基于锡的热

稳定溶液)混合。从混合机中移出共混物，依靠韦伯冲压设备，在接下来15分钟的最后时刻，将20g共混物置于模具中在184℃和300巴下压制2分钟，该模具直径为70mm，厚度为3mm，处于两块0.05mm厚的铝板之间。随后将所得板材在水中冷却45秒，然后在压制后的30—90分钟内，依靠Hunterlab D 25 M DP 9000装置测量其颜色，按照ASTM标准E313通过下式以WIPP表达：

$$WIPP = (L/100) (L-5.71b)$$

L和b值由装置提供。

实施例2

10 压力下落一达到0.3巴(也就是说， P_0 -0.3巴这一点)，相对于VCM的起始重量，按照分别为100、150、175、200和300ppm重量的DEHA的比例，在2分钟内向反应介质注入1.35%含水二乙基羟胺（DEHA）溶液。冷却之前保持反应介质56.5℃15分钟。除此之外如实施例1进行聚合。之后以与实施例1相同的方式进行脱气、汽提、排出、干燥和筛选，按照同样测试用WIPP来评价由此所得的PVC树脂。

15 1. 表1

引发剂—过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯

起始进料 (ppm)	聚合时间 (min)	所用DEHA 速止剂(ppm)	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
600	230	0	41	35
600	230	100	20	38
600	215	150	17	49
600	220	175	1	39
600	205	200	0	44
600	205	300	0	42

结果表明，通过使用DEHA作为速止剂改善了通过WIPP测得的PVC颜色，并表明改进作用依赖于所用DEHA的量。过量DEHA是不利的并且事实上可能反作用于颜色的改进。

20

实施例3—8(对比)

重复实施例2，但是采用已知用作速止剂的各种化合物的溶液代替含水DEHA溶液，即

—双酚A(BPA)，以35%甲醇溶液的形式使用，相对于VCM的起始重量，按照
25 370ppm重量的BPA的比例使用 (实施例3)，

—Irganox® 1141(IGX 1141)，以环氧化大豆油中8%溶液的形式提供，相对于

VCM的起始重量,按照620ppm重量的IGX 1141的比例使用(实施例4),

—丁基羟基苯甲醚(BHA),以3%甲醇溶液的形式使用,相对于VCM的起始重量,按照76ppm重量的BHA的比例使用(实施例5),

— α -甲基苯乙烯(α -MS),以2%甲醇溶液的形式使用,相对于VCM的起始重量,按照196ppm重量的 α -MSA的比例使用(实施例6),

—亚硝酸钠,以1%水溶液的形式使用,相对于VCM的起始重量,按照116ppm重量的 NaNO_2 的比例使用(实施例7)。

N-亚硝基苯基-羟胺的铵盐(Cupferon),以2.5%水溶液的形式使用,相对于VCM的起始重量,按照65ppm重量的Cupferon的比例使用(实施例8)。对比实施例3至8以及其结果概括于下表中。

实施例	本性	速止剂 重量用量	摩尔量	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
3	BPA	370ppm	15毫摩尔	0	46
4	IGX 1141	620ppm	15毫摩尔	3	47
5	BHA	76ppm	4毫摩尔	0	48
6	α -MS	198ppm	15毫摩尔	0	33
7	NaNO_2	116ppm	15毫摩尔	0	不透明
8	Cupferon	65ppm	4毫摩尔	0	不透明

BPA(实施例3),IGX 1141(实施例4)和BHA(实施例5)导致树脂白度指数接近于采用150ppmDEHA的实施例2。然而,这些速止剂具有水溶性不足的不便之处,因此需要以甲醇溶液形式使用, α -MS(实施例6)存在同样的不便而且导致不良白色指数。

亚硝酸钠和Cupferon(实施例7和8)是充分水溶性的,但是导致不透明的树脂。

实施例9(对照)

如实施例1进行聚合,但是将一半(30ppm)的过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯替换为以50%(质量)异十二烷溶液形式的350ppm过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟基丁基酯。

聚合持续时间与实施例1相同。过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟基丁基酯和过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯的残留量分别为7ppm和43ppm。

实施例10

压力下落一达到0.3巴(即, P_0 -0.3巴这一点),相对于VCM的起始重量,按照5

0ppm的DEHA的比例，在2分钟内向反应介质注入1.35%含水二乙基羟胺（DEHA）溶液，冷却之前保持反应介质56.5℃15分钟。除此之外如实施例9进行聚合。之后以与实施例1相同的方式进行脱气、汽提、排出、干燥、筛选和WIPP上的测试。

实施例9和10以及其结果概述于下表中。

实施例	所加DEHA	$\Delta P/\Delta t(\text{mbar/min})$	WIPP
9	无	34	45
10	50ppm	25	49

- 5 仅仅采用50ppm就可观测到作为聚合调节剂的DEHA的效果。树脂的白色指数得到改进。

实施例11(对照)

- 10 如实施例1进行聚合，但是采用以50%(质量) 异十二烷溶液形式的600ppm过氧化新癸酸叔丁酯代替600ppm过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯。

聚合持续时间与实施例1类似。过氧化新癸酸叔丁酯的残留量大约为180ppm。

实施例12

- 15 压力下落一达到0.3巴(即， P_0 -0.3巴这一点)，相对于VCM的起始重量，按照50ppm的DEHA的比例，在2分钟内向反应介质注入1.35%含水二乙基羟胺(DEHA)溶液，冷却之前保持反应介质56.5℃15分钟。除此之外如实施例11进行聚合。之后以与实施例1相同的方式进行脱气、汽提、排出、干燥、筛选和WIPP上的测试。

实施例11和12及其结果概述于下表中。

实施例	所加DEHA	$\Delta P/\Delta t(\text{mbar/min})$	WIPP
11	无	35	50
12	50ppm	25	50

- 20 仅仅采用50ppm就可观测到作为聚合调节剂的DEHA的效果。树脂的白色指数得到保持。

实施例13(对照)

如实施例11进行聚合，但是采用以50%(质量) 异十二烷溶液形式的350ppm过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟基丁基酯代替一半(300ppm)过氧化新癸酸叔丁酯。

- 25 聚合持续时间与实施例11相同。过氧化新癸酸1,1-二甲基-3-羟基丁基酯和过氧化新癸酸叔丁酯的残留量分别为7ppm和90ppm。

实施例14

压力下落一达到0.3巴(即, P_0 -0.3巴这一点), 相对于VCM的起始重量, 按照50ppm的DEHA的比例, 在2分钟内向反应介质注入1.35%含水二乙基羟胺(DEHA)溶液, 冷却之前保持反应介质56.5°C 15分钟, 除此之外如实施例13进行聚合。之后
5 以与实施例1相同的方式进行脱气、汽提、排出、干燥、筛选和WIPP上的测试。

实施例13和14及其结果概述于下表中。

实施例	所加DEHA	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
13	无	23	48
14	50ppm	16	48

仅仅采用50ppm就可观测到作为聚合调节剂的DEHA的效果。树脂的白色指数得到保持。