



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94113516.0

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08F114/06

[43]公开日 1996年1月3日

[22]申请日 94.12.27

[30]优先权

[32]93.12.27[33]JP[31]332397/93

[71]申请人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 益子诚一 梅田佳裕 须藤克人

中村市三郎

高桥明彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 魏金玺

C08F 2/00

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氯乙烯的聚合工艺

[57]摘要

本发明提供一种用于氯乙烯密闭式聚合的方法。按照本方法，在反复进行聚合的操作过程中使氧存在于涂布了防污剂的聚合器中。本发明的方法使得有可能完全显示出防污剂的效果。这又使得有可能使氯乙烯以密闭式进行聚合，从而导致生产率的提高。

# 权利要求书

1. 一种用于氯乙烯密闭式聚合的工艺，该工艺包括在反复进行聚合的操作过程中使氧存在于涂布了防污剂的聚合器中。

2. 按照权利要求1的工艺，其中使氧存在于聚合器中，从而保持防污效果。

3. 按照权利要求1的工艺，其中以聚合时加入的氯乙烯单体重量为基准计，当存在于聚合系统中的氧含量达到10-1000ppm时，聚合反应就被引发。

4. 按照权利要求1的工艺，其中在涂布防污剂之前、期间或之后使存在于聚合器气相中的氧浓度为300~10,000ppm(重量)。

5. 按照权利要求1的工艺，其中在完成聚合反应并排出浆料之后，不使聚合器敞开于大气就进行下一批聚合，而氯乙烯单体仍然留在聚合器内的气相中。

6. 按照权利要求1的工艺，其中所述防污剂是含有酚式羟基的化合物的一种缩合物。

7. 按照权利要求1的工艺，其中所述防污剂是一种含有酚式羟基的化合物的自缩合物。

8. 按照权利要求1的工艺，其中所述防污剂是由一种含有酚式羟基的化合物和一种醛形成的缩合物，或其改性产品。

9. 按照权利要求1的工艺，其中所述防污剂是由一种酚和一种醛所生成的原始缩合物与至少一种选自受阻酚、多元酚或含氮化合物的改性剂形成的共缩合物。

10. 按照权利要求1的工艺，其中所述防污剂是二羟基联苯和

一种醛的缩合物。

1 1 . 按照权利要求 1 的工艺，其中所述的防污剂是通过在强酸性催化剂的存在下，进一步使由至少一种酚和至少一种除甲醛以外的醛所生成的原始缩合物与至少一种受阻酚和至少一种多元酚反应而得到的一种改性的共缩合物。

1 2 . 按照权利要求 1 的工艺，其中氯乙烯单体是在含水介质中或在本体中聚合的；而防污剂是以液体涂料配方形式事先涂布到可能会与氯乙烯单体接触的聚合器表面上，以防止所生成的聚氯乙烯粘结到该表面上。所述流体涂料配方的pH应加以调节，使得该防污剂在涂布到所述表面之前和涂布到该表面上时的温度下处于溶解状态，但当加热该表面时就会产生沉积。

1 3 . 按照权利要求 1 2 的工艺，其中所述表面的温度在涂布液体涂料配方之后升高到40-100℃。

# 说明书

NO. 910005

## 氯乙烯的聚合工艺

本发明涉及氯乙烯的聚合工艺，更具体地说，涉及使用密闭式聚合器的氯乙烯聚合工艺。

聚氯乙烯是一种极有用的树脂，也是一种具有优异性能的商品树脂。聚氯乙烯一般是用水悬浮聚合法生产的，在常用的氯乙烯水悬浮聚合工艺中，所形成的聚合物相当牢固地粘到聚合器的壁表面上。因此，以前的做法一直是在聚合后从聚合器中取出内容物，打开聚合器，然后花费大量劳动来清洗内壁，而后再开始下一次聚合。为了防止聚合物粘结到聚合器壁上从而能避免环境污染且能提高生产率，近年来已经发展了一些方法，用于把一种防污剂涂布到聚合器壁上。这些方法使得有可能大大降低聚合器上粘结的聚合物数量，此外，还有可能防止聚合物牢固地粘到聚合器壁上。结果，现在已经有可能通过打开聚合器来清除聚合器壁上的粘性聚氯乙烯，然后，在氯乙烯聚合之后简单地用高压水洗涤聚合器，导致洗涤操作的显著合理化。

此外，也已开发了有效防污剂。它们现在已经使得有可能进行所谓密闭式的聚合，就是说，在氯乙烯聚合之后实际上无需打开聚合器就能用水洗涤聚合器内侧，此后即可进行下一次聚合操作。

然而，本发明者已经发现存在着这样的问题：用于防止聚合物粘到聚合器壁上的防污剂当用于密闭式聚合时其效果降低，尽管这种防污剂在通常情况下即当打开聚合器时一直是有效的。

因此，本发明的一个目标是克服上述问题，从而提供一种氯乙烯聚合工艺，该工艺即使在以所谓的密闭方式进行聚合时也能充分显示防污剂的效果。

为了达到上述目标，本发明者已进行了广泛研究。结果，已经令人惊讶地发现，在重复进行密闭式聚合时氧是重要的，从而导致本发明。

在本发明的一个方面，如此提供的是一种密闭式氯乙烯聚合工艺，其中包括在用以重复进行聚合的操作期间，在涂布了防污剂的聚合器中，让氧能够存在。

较好的是，可以在该聚合器中让氧存在到能达到防污效果的程度。

氯乙烯的水悬浮聚合可以用一种密闭式聚合器进行。聚合是通过加注原料例如作为悬浮介质的水，分散剂、聚合引发剂和氯乙烯单体然后将其加热来引发的。按照本发明，要让氧存在直至该聚合引发。较好的是把氧的浓度控制在以聚合时所注入的氯乙烯单体为基准按重量计为10-1000ppm。

较好的是，在涂布防污剂之前、期间或之后，在聚合器的气相中，可以让氧以300-10000ppm（按重量计）存在。

在这种情况下，较好的是，在把氧的浓度控制在以该聚合引发时所注入的氯乙烯单体为基准按重量计为10-1000ppm之后使氯乙烯单体聚合。

在上述工艺中，防污剂较好可以是一种有酚式羟基的化合物的缩合物，一种有酚式羟基的化合物的自缩合物，或者其改性产物。

本文中所使用的“密闭式”这一术语系指在聚合反应完成和浆状物出料之后，在聚合器内侧气相中仍有氯乙烯单体之时不使该聚合器

向大气开放就进行下一次聚合。下一次聚合只需通过洗脱聚合物中的任何剩余聚合物而无需打开该聚合器内部就能进行。这可以避免氯乙烯单体向大气中释放和/或可以使聚合器中氯乙烯单体的回收合理化。此处所使用的“不使……向大气开放”这一表达系指诸如操作人员不实施打开聚合器人孔或者用空气或氮气等惰性气体吹扫该系统内部等操作。

本发明者进行了可用于减少氯乙烯聚合时粘结到壁上的聚合物数量的防污剂的开发研究。这项导致充分有效的防污剂及其应用方法的开发且如EPC 0462284A1中所公开的研究，揭示了一种优异的方法。然后，本发明者进行了有关氯乙烯聚合工艺的进一步研究，以期通过应用这些优异方法实现密闭式氯乙烯聚合。利用上述优异防污剂及其应用方法进行的密闭式氯乙烯聚合表明，当每批氯乙烯聚合之后不打开聚合器而重复注入原料并使之聚合时，防污剂的固有效果降低。结果，必然知道，高质量聚合物的保持需要打开聚合器，还需要清除其壁上粘着的聚合物，导致可密闭式聚合的批数减少。

本发明者已进行了一项研究，以确定上述防污剂效果降低的原因。这项研究包括在密闭式聚合时注入少量氧气。现已令人惊讶地发现，密闭式聚合时少量氧气的存在对于使防污剂能显示其固有性能是重要的，从而导致本发明。

采用本发明工艺的氯乙烯聚合可以用一种类似于已知聚合工艺的方式进行，所不同的是以密闭方式使用聚合器并使氧能存在于该聚合器中。

这就是说，氯乙烯单体和（如有必要）一种能与该氯乙烯单体共聚的单体在水、分散剂和聚合引发剂的存在下加热与聚合。聚合之后，

放出所生成聚合物的含水浆状物，用水清洗聚合器中剩余的任何聚合物，然后再进行聚合。重复这一操作。

本发明工艺可以使用对提高生产率即本发明之目的行之有效的任何已知聚合器和设备。可以使用容积为 $20\sim 350\text{m}^3$ 、较好为 $40\sim 250\text{m}^3$ 的聚合器。推荐使用回流冷凝器来除去聚合热。

尽管按照本发明的工艺可以应用于本体聚合和悬浮聚合两种情况，但它对悬浮聚合特别有效。

悬浮聚合用水作为介质。这种聚合可以用水和氯乙烯单体按已知比例进行，例如，水/氯乙烯比为 $0.8\sim 1.5$ ，较好为 $0.85\sim 1.2$ ，更好的是 $0.9\sim 1.0$ 。

本发明工艺也可以应用于氯乙烯聚合或以氯乙烯为主要成分的共聚合或接枝聚合。

对于能与氯乙烯共聚的单体无任何特殊限制，只要它们是通常应用于与氯乙烯共聚者即可。此类可共聚单体的说明性实例包括乙烯酯如乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯；链烯如乙烯、丙烯、丁烯和异丁烯；乙烯基醚如异丁基·乙烯基醚、辛基·乙烯基醚、十二烷基·乙烯基醚和苯基·乙烯基醚；卤代链烯如偏二氯乙烯、氟乙烯、氯丙烯和溴乙烯；丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸十八烷酯；丙烯酸；甲基丙烯酸；马来酸；马来酐；富马酸；衣康酐；丙烯腈；和甲基丙烯腈。它们可以单独使用，也可以组合使用。然而，较好的是，以氯乙烯为基准，以不超过15%（重量）的总量使用其中一种或多种可共聚单体。

接枝聚合可以用已知接枝聚合工艺进行，其中将氯乙烯接枝聚合

到一种聚合物上。进行接枝聚合时使用的聚合物的实例包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，氯化聚乙烯、聚氨酯、丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (MBS)，丁二烯-丙烯腈- $(\alpha$ -甲基)苯乙烯共聚物 (ABS)，聚丙烯酸丁酯，丁基橡胶，聚苯乙烯，和苯乙烯-丁二烯共聚物。

在本发明中，使用一般用于氯乙烯聚合的聚合引发剂、尤其油溶性自由基引发剂作为聚合引发剂。说明性的可用聚合引发剂包括过碳酸酯，例如过二碳酸二异丙酯，过二碳酸二辛酯，过二碳酸二月桂酯，过二碳酸肉豆蔻酯，过二碳酸二鲸蜡酯，过二碳酸二叔丁酯，过二碳酸二(乙氧基乙酯)，过二碳酸二(甲氧基异丙酯)，过二碳酸二(甲氧基正丁酯)，过二碳酸二(3-甲氧基-3-甲基丁酯)，过二碳酸二(丁氧基乙酯)，过二碳酸二(2-异丙氧基乙酯)，过二碳酸二苄酯，过二碳酸二环己酯，和过二碳酸二叔丁基环己酯；过酸酯，例如过新癸酸叔丁酯，过新癸酸戊酯，过新癸酸叔辛酯，过新癸酸 $\alpha$ -枯酯，过新戊酸叔丁酯，过新戊酸戊酯，过新戊酸叔辛酯，过甲苯新戊酸 $\alpha$ -枯酯，过草酸己酯、过草酸二叔丁酯，乙酰环己基磺酰过氧化物，和过苯氧乙酸1,1,3,3-四甲基丁酯；和偶氮化合物，例如2,2'-偶氮二异丁腈，2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈，和2,2'-偶氮二-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈。如同通常做法，这些聚合引发剂可以组合使用。为了提供恒定聚合反应速度，建议组合使用其中两种或多种聚合引发剂，并通过泵将其注入聚合器中。这些聚合引发剂或者按原样或者呈含水乳液或悬浮液的形式或者呈溶于甲苯等溶剂中的形式使用。

在本发明工艺中，也可以使用通常用氯乙烯聚合的已知分散剂。



可用的说明性分散剂包括合成高分子化合物，例如全皂化或部分皂化的聚乙烯醇，甲基纤维素，乙基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羧甲基纤维素，聚乙烯基吡咯烷酮，和马来酐-乙酸乙酯共聚物；以及天然高分子物质，例如淀粉和明胶。可以使用其中两种或多种分散剂组合而成的已知分散剂。

具体地描述，本发明高堆积比重聚氯乙烯（PVC）的提供，可以诸如通过以占分散剂总量30~70%（重量）的数量使用皂化度为90%（摩尔）或以上的聚乙烯醇来实现。作为另一个实例，较小鱼眼的聚氯乙烯的提供，可通过以占分散剂总量30~60%（重量）的数量使用皂化度为40~50%（摩尔）且聚合度为200~300的聚乙烯醇来实现。

分散剂一般以每100份（重量）氯乙烯单体为0.02~0.2份（重量）、较好为0.04~0.18份（重量）、更好为0.06~0.15份（重量）的数量使用。

在本发明的工艺中，有必要把一种防污剂（以下简称为“涂布剂”）涂布到氯乙烯单体可能与之接触的聚合器等的壁上。已知防污剂可以用已知方法涂布。涂布剂的涂布较好在聚合之前进行。然而，绝对没有必要在每批聚合物料注入之前都涂布该涂布剂。

已知为氯乙烯防污剂的任何一种涂布剂均可使用。例如，可以使用一种有酚羟基的化合物的缩合物。具体地说，可以提到一种有酚羟基的化合物的自缩合物，一种有酚羟基的化合物的缩合物，或其改性产物。具体地说，这种有酚羟基的化合物的自缩合物的说明性实例包括美国专利4,080,173中公开的一元至多元苯酚化合物的自缩合物。这种有酚式羟基的化合物的缩合物可以是一种一元或多元苯酚与一种

醛的缩合物，一种在该缩合物制备时利用两种或多种一元和/或多元苯酚与两种或多种醛生成的缩合物，一种通过使一种非苯酚类化合物缩合得到的缩合物，或其改性产物。这些涂布剂的具体实例包括EPC 0462284A1 中公开的涂布剂，日本专利公报No. 59246/1985中公开的焦枞酚一醛缩合物，和日本专利公报No. 3841/1987中公开的苯酚自缩合物。尤其好的实例包括EPC 0462284A1的权利要求4~25和27中提到的涂布剂，第4页第48行至第9页第35行公开的涂布剂，特别是实例3、11、13和17中所述的涂布剂。

对于本发明工艺中的使用较好的涂布剂，是在碱性催化剂存在下苯酚与醛反应得到的可熔酚醛树脂型初始缩合物。更好的是用各种改性剂对这类初始缩合物改性而得到的改性产物。说明性苯酚包括一元苯酚，例如苯酚、甲酚和乙基苯酚；二元苯酚，例如间苯二酚和对苯二酚；双酚类，例如双酚A；及其有取代的衍生物。它们既可以单独使用也可以组合使用。说明性的醛包括含有CHO的有机化合物，例如甲醛、乙醛、糠醛、丙醛、丁醛、丙烯醛、丁烯醛、苯甲醛、苯乙醛、3-苯基丙醛和2-苯基丙醛。它们既可以单独使用也可以组合使用。尤其好是甲醛和乙醛。

改性剂的实例包括烷基苯酚和多元苯酚。

碱性催化剂的说明性实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氨和胺类，尤其好的是氢氧化钠。

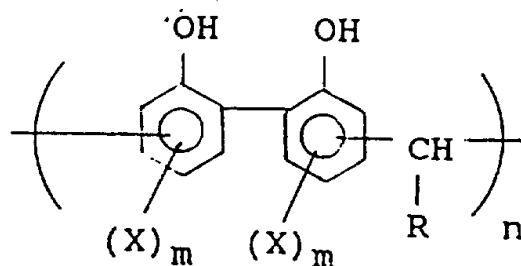
关于在进行该反应时各反应物的比例，醛可以以每摩尔苯酚计为1.1~3.0摩尔、较好为1.2~2.0摩尔的数量反应。碱性催化剂较好以每摩尔苯酚计为0.02~0.5摩尔的数量使用。该反应一般在70~150℃进行1~6小时。这种反应产物以下简称为“可熔酚醛树脂型缩合物”。

对于在本发明中使用较好的涂布剂是那些通过在一种酸性催化剂、尤其一种强酸性催化剂存在下使至少一种选自受阻酚、含氮化合物和多元苯酚的改性剂与上述酚醛缩合物进一步缩合得到的涂布剂。

可用于上述缩合的受阻酚系指一元和多元受阻酚，例如，邻仲丁基苯酚（OSBP）和2-叔丁基对苯二酚。虽然对于多元苯酚没有给予任何特别限制，但作为实例，可以提到儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、焦棊酚和间苯三酚。含氮化合物的实例包括硝基苯酚、硝基苯甲酸、硝基苯磺酸、氨基苯酚和氨基苯磺酸。酸性催化剂包括硫酸、盐酸、高氯酸、对甲苯磺酸、甲磺酸和三氟甲磺酸，特别好的是盐酸和对甲苯磺酸。

每种改性产物都可以通过在一种碱性催化剂存在下在70~150℃使多元苯酚与可熔酚醛树脂型缩合物反应1~6小时得到。此处，受阻酚、含氮化合物和/或多元苯酚可以每摩尔用于制备可熔酚醛树脂型缩合物的苯酚计为0.01~2.0摩尔，较好是0.02~0.8摩尔的数量使用。另一方面，酸性催化剂较好可以每摩尔用于制备可熔酚醛树脂型缩合物的苯酚计为0.02~0.5摩尔的数量使用，较好在0.05~0.3摩尔这一范围。

在本发明的工艺中，二羟基联苯与醛之间的反应产物也可以用作一种较好的防污剂，所述反应产物用以下通式代表：



式中 R 代表一个 C<sub>1-8</sub> 烷基、环烷基、芳基或芳烷基，X 代表一个羧基、烷基或环烷基，m 代表一个 0 ~ 2 的整数，n 是一个 2 ~ 500 的整数。

上述二羟基联苯的实例包括 2,2'-二羟基联苯，2,2'-二羟基-5,5'-二甲基联苯，2,2'-二羟基-4,4',5,5'-四甲基联苯，2,2'-二羟基-5,5'-二氯联苯，2,2'-二羟基-5,5'-二环己基联苯，2,2'-二羟基-5,5'-二叔丁基联苯，特别好的是 2,2'-二羟基联苯。

上述二羟基联苯与醛之间的反应是在上述酸性催化剂存在下进行的。醛与二羟基联苯的较好摩尔比是 1 或更小，较好是 0.5~1.0，更好的是 0.6~0.9。反应温度较好可以是 50~200℃，更好的是 100~150℃，一般较好的是在一种溶剂例如甲苯等芳烃、二氯乙烷或一氯苯等卤代烃、酮或醚的存在下进行反应。对于在本发明中的使用，二羟基联苯-醛反应产物较好可以有 500-100,000、更好的是 1,000-50,000 的分子量，以便更好地粘接到聚合器壁上。

上述防污剂一般溶于一种碱金属或碱土金属氢氧化物的 0.05~5% (重量) 水溶液中，给出 0.1~10% (重量)、较好 0.2~6.0% (重量) 的浓度。碱金属或碱土金属氢氧化物的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙。

这种涂布剂可以作为如上所述水溶液使用。然而，有可能这样来使用该涂布成分：需要时向该水溶液中加水以使之稀释，然后向其中添加一种酸来调节其 pH，从而使该涂布成分能沉积而达到隔离之目的。

该涂布剂的说明性涂布方法包括该涂布组合物的直涂 (mere coating) 或喷涂。尽管对其涂布方法未加以任何特别限制，但 EPC 0462284A1 的权利要求 1 至 3 任何一项中陈述的方法属于较好的

方法。然而，要注意的是，这种涂布剂可用本技术领域常用的任何一种方法涂布，而限于上述欧洲专利申请的涂布方法。

例如，这种涂布剂可以如日本专利公报 No. 843/1986 的实施例 1~3 中所公开的那样用一种喷雾器喷涂到聚合器内侧可能要接触到该单体的各个部件上。作为一个进一步备选方案，如 EPC 0462284A1 的实例 8 中所公开的，这种涂布剂可以溶液形式涂布，所述溶液的 pH 已被调整到该涂布剂在向一聚合器表面上涂布时在某一温度呈溶解形式但在加热时能沉积到该聚合器表面上的程度。当如以上所述那样涂布时，这种涂布剂的溶液是以薄膜形式进而均匀和牢固地涂布到该聚合器的壁上的，因而可以得到优异的防污效果。

按照本发明的工艺，有必要在聚合之前把一种涂布剂涂布到一个聚合器壁上。可用一种本身在技术上已知的方式涂布一种已知的防污剂。

本发明工艺的最好涂布方法详见 EPC 0462284A1 的权利要求 1~3 以及该专利公报第 4 页第 4~22 行。

更具体地说，这种涂布方法包括涂布一种涂布剂的溶液，所述溶液的 pH 已被调整得使该涂布剂在涂布到该聚合器壁上之前和之时在某一温度呈溶解状态但在加热时能沉积在该聚合器的加热壁上。这种涂布方法使得有可能均匀而牢固地把该涂布剂的溶液在该壁上涂布成薄膜，因而得到优异的防污效果。

上述涂布剂溶液中的涂布成分在较低 pH 沉积，也在较高温度沉积。因此，pH 被调整到比该涂布剂在室温沉积时的 pH 高 0.2~4.0、较好高 0.3~3.0 的水平。如果这样调整的 pH 只比该涂布剂在室温沉积时的 pH 高 0.2 或以下，则该涂布剂可能在其涂布之前静置时沉降。如果 pH 高

出4.0以上，则该涂布剂即使在该器壁加热时也不能沉积。因此，这样的低pH和高pH都是不可取的。

如以上已经叙述过的，该涂布剂一般是以溶于一种碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液中形式涂布的。因此，pH通常是通过加酸来调整的。调pH的酸的实例包括无机酸，例如盐酸、硫酸、磷酸和硝酸，以及有机酸，例如抗坏血酸、乙酸、柠檬酸和巯基丙酸。

在这种涂布剂溶液涂布到本发明中聚合器的器壁等部位上时，较好是把器壁加热到至少40℃但不高于100℃的温度。低于40℃的温度即使按以上所述调整pH也不能使该涂布剂沉积，因而不能产生其防污效果。另一方面，高于100℃的温度需要太多的加热时间，从而这样的高温是不实际的。因此，器壁温度较好是45~95℃，更好的是50~90℃。鉴于产品的质量，较好是在该涂布剂涂布与沉积之后用水洗涤聚合器内壁。

按照本发明的工艺，有必要使该涂布剂存在于聚合器的器壁等部位上。对于让涂布剂存在于那些地方的方法没有任何特别限制。它可以用通常方法进行，例如，把该涂布剂的溶液刷涂或喷涂到聚合器的器壁等部位上，或者用该涂布剂的溶液漂洗该聚合器。

器壁等部位上的涂层量，按该涂布剂的重量计，可以是0.005~10g/m<sup>2</sup>，较好是0.01~5g/m<sup>2</sup>。

按照本发明的工艺，氯乙烯是以密闭方式聚合的，即氯乙烯是在一个涂有防污剂的聚合器中进行的，且无需打开该聚合器就进行下一批聚合，随后重复以后各批的聚合。

这种氧可以通过把氧气添加到反应系统中来提供。无需说，较好可以使用空气。

氧可以在聚合完成和随后的所生成聚合物浆状物出料之后但在氯乙烯单体向该聚合器中加注完成之前添加。较好的是在防污剂涂布之前不久直至氯乙烯单体向聚合器中加注完成的一段时间内加氧。

在聚合引发时允许存在的氧气数量，以氯乙烯单体为基准，可以是10~1000ppm（重量），较好是15~300ppm（重量），更好的是15~100ppm（重量）。这个范围之所以较好，是因为能达到本发明的防污效果，且能得到在粒度分布、热稳定性等方面质量良好的聚合物。

在聚合器的气相中有300~10,000ppm（重量）氧气的存在下涂布防污剂，也是一个较好的实施方案。在这种情况下，聚合引发时氧的数量调整到以氯乙烯单体为基准的10~1000ppm（重量）、较好15~300ppm（重量）、更好15~100ppm（重量）。

有必要将氧的数量调整得使系统中的氧落入上述范围。它的控制要考虑氯乙烯单体、水中所含氧气的数量等因素。

以下将用实例更详细地说明本发明。然而，应当记住的是，本发明不限于以下说明的实例，也不受其限制。

在以下说明中，“份”的所有称谓均指按重量计的份，而“phm”的所有称谓均指每100份（重量）氯乙烯单体所注入的非氯乙烯单体的材料重量。

物理性能用下列方法测定：

（1）聚合系统中氧的数量

聚合系统中氧的数量是通过测定该系统的液相和气相中氧的体积与浓度来确定的。

（2）堆积比重：

按照JIS K6721所规定的方法进行。

### (3) 鱼眼：

将下列组合物彻底混合。把一台双辊碾片机加热到145℃，在其中以15和21转/分(rpm)的辊速将该组合物捏合5分钟。然后，把这样捏合的组合物从这台双辊碾片机中取出，呈通过0.3mm辊间距的薄片形式。此后，统计一个15×10cm的面积中存在的鱼眼数目。

#### 组合物

树脂	100g
DOP	60g
Cd-Ba稳定剂	5g

(“ADVASTABBC=1000J”，

商品名，TOA RIKI K.K.的产品)

碳	0.1g
---	------

### (4) 热稳定性试验：

按照JIS K6723规定的方法进行。

将2克从下述组合物在也在以下所示的碾片条件下得到的碾片置于一支JIS R3503试管(化学分析玻璃仪器；外径15mm，长度40mm)中。一片刚果红试纸浸泡规定的甘油[JIS K8295：甘油(试剂)]。把该试纸夹在两片滤纸之间吸去过量甘油之后，将试纸插入该试管中，并用纯化的棉花使之尽可能在中心位置保持直立，从而使试纸下端位于离试管底部100mm的位置。然后，把这样准备的试管直立浸入控制在 $180 \pm 3^\circ\text{C}$ 的油浴中，使该试管底部离开油浴液面70mm或以上。测定从试管浸入油浴直至试纸自由端变成鲜艳蓝色所需要的时间。



### 组合物

PVC ( 聚氯乙烯 )	100份
Pdst ( 硬脂酸铅 )	2.2份
Bast ( 硬脂酸钡 )	0.6份
TS ( 双碱式硫酸铅 )	0.5份

### 碾片条件

温度	155℃
厚度	0.7mm
捏合时间	7分钟

### 制备实例 1

#### ( 酚型防污剂 A 及其溶液 )

在一个由不锈钢制成的并装有回流冷凝器的1.5米<sup>3</sup>的反应容器中加入154.0 kg ( 1.64 kmol ) 苯酚、199.3 kg ( 2.46 kmol ) 37% 甲醛水溶液, 和2.62 kg ( 0.066 kmol ) 氢氧化钠。然后在搅拌下于30分钟内将该内含物加热至85℃。保持此温度, 令其反应2小时40分钟。如此制得的可熔酚醛树脂在85℃用Brookfield粘度计所测得的粘度为10.4厘泊 ( cps )。同时用亚硫酸钠法分析该树脂的甲醛残留量。经分析未检测到残留甲醛。用凝胶渗透色谱法测得该酚醛树脂的重均分子量 ( Mw ) 为410。

然后将上述反应产物冷却至50℃, 并向其中逐渐加入36.0 kg ( 0.328 kmol ) 间苯二酚作为改性剂。在搅拌下于30分钟内将所得到的混合物加热至85℃。保持此温度使该混合物继续进行缩合反应。当反应产物由Brookfield粘度计所测得的粘度升到1,000厘泊时, 降低反应混合物的温度, 接着加入氢氧化钠水溶液, 以终止反应, 如此

制得的缩合物的pH为11.1，Mw为1,550。

上面所得到的缩合物作为一种防污剂A配制成2.0%水溶液，其中NaOH浓度为0.4%，用柠檬酸将如此得到的碱性水溶液的pH调节到7.0，以得到一种防污剂A的溶液。

#### 制备实例 2

##### (酚型防污剂B及其溶液)

在一个由不锈钢制成的并装有回流冷凝器的1.5米<sup>3</sup>的反应容器中加入154.0 kg (1.64 kmol) 苯酚、199.3 kg (2.46 kmol) 37%甲醛水溶液，和2.62 kg (0.066 kmol) 氢氧化钠。然后在搅拌下于30分钟内将该内含物加热至85℃。保持此温度，令其反应2小时40分钟。如此制得的可熔酚醛树脂在85℃用Brookfield粘度计所测得的粘度为10.3厘泊(cps)。同时用亚硫酸钠法分析该树脂的甲醛残留量。经分析未检测到残留甲醛。用凝胶渗透色谱法测得该酚醛树脂的重均分子量(Mw)为400。

然后将上述反应产物冷却至50℃，并向其中逐渐加入6.1 kg (0.041 kmol) 邻仲丁基苯酚、30.0 kg (0.174 kmol) 2-氨基苯磺酸和36.0 kg (0.328 kmol) 间苯二酚作为改性剂。在搅拌下于30分钟内将所得到的混合物加热至75℃。保持此温度使该混合物继续进行反应。当反应产物由Brookfield粘度计所测得的粘度升到1,300厘泊时，降低反应混合物的温度，接着加入氢氧化钠水溶液，以终止反应，如此制得的缩合物的pH为11.2，Mw为1,740。

上面所得到的缩合物作为一种防污剂B配制成2.0%水溶液，其中NaOH浓度为0.4%，用柠檬酸将如此得到的碱性水溶液的pH调节到8.0，以得到一种防污剂B的溶液。

### 制备实例 3

#### (酚型防污剂 C 及其溶液)

在一个由不锈钢制成的并装有温度计和搅拌器的 $1.5\text{米}^3$ 的反应容器中加入 $154.0\text{ kg}$  ( $1.64\text{ kmol}$ ) 苯酚、 $81.2\text{ kg}$  水, 和 $6.56\text{ kg}$  ( $0.164\text{ kmol}$ ) 氢氧化钠。然后在搅拌下于 30 分钟内将该内含物加热至  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。使内含物在此温度下保持 10 分钟后在 45 分钟内以恒定速率加入 $135.2\text{ kg}$  ( $2.46\text{ kmol}$ )  $80\%$  乙醛水溶液。保持  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 令其反应 3 小时。然后使反应混合物冷却。当内部温度降到  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时加入 $6.1\text{ kg}$  ( $0.041\text{ kmol}$ ) OSBP、 $57.8\text{ kg}$  ( $0.459\text{ kmol}$ ) 焦枞酚和 $32.5\text{ kg}$  ( $0.180\text{ kmol}$ ) 纯度为 $95.6\%$ 的对甲苯磺酸。然后逐渐升温, 在  $85\text{ }^\circ\text{C}$  继续反应 4 小时。然后降低温度, 接着加入氢氧化钠水溶液以终止反应。

上面所得到的缩合物作为一种防污剂 C 配制成 $2.0\%$ 水溶液, 其中 NaOH 浓度为 $0.4\%$ , 用柠檬酸将如此得到的碱性水溶液的 pH 调节到 10.5, 以得到一种防污剂 C 的溶液。

#### 实例 1

用真空泵将内部容积为 $133\text{米}^3$  并装有回流冷凝器的聚合反应罐中的空气抽空。在氯乙烯单体加入到聚合反应罐中达到 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$  表压的内压后, 使热水循环通过夹套以便使聚合反应罐的内壁温度升高至  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。将制备实例 1 中配制的防污剂 A 的溶液喷涂在聚合反应罐的内壁上, 用水彻底冲洗聚合反应的内部。然后将压缩空气引入到聚合反应罐中, 使氧的比例以随后要加入的氯乙烯单体重量为基准计达到 $30\text{ppm}$ 。然后加入 $42.6$  吨去离子水。接着用泵加入作为分散剂的 $0.015\text{phm}$  (每 100 份氯乙烯单体的重量) 皂化率为  $80\%$  (摩尔)、

聚合度为2,000的PVA-A和0.045phm皂化率为70%（摩尔）、聚合度为700的PVA-B；45.6吨氯乙烯单体；和作为聚合引发剂的28kg（纯态为16.8kg）60%（重量）过二碳酸二辛酯水乳液（OPP水乳液）和19kg（纯态为7.6kg）40%（重量）过新癸酸 $\alpha$ -枯基酯水乳液（CuND水乳液）。根据实际测定的结果，聚合反应罐内氧的浓度为30ppm（重量）。

将反应温度升至57.5℃以引发聚合反应。经4小时零10分钟后，用泵加入酚醛防污剂的水悬浮液，并从聚合反应罐中排放出浆液。然后将该浆液送进氯乙烯单体抽提塔。PVC浆料以饼块形式取出，然后干燥得到成品PVC。测定这样所得到的PVC的物理性能（堆积比重，粒度分布、鱼眼和热稳定性）。

排放出PVC浆液后的聚合反应罐用水洗涤，不打开人孔盖，内压调节到0.1kg/cm<sup>2</sup>表压，让热水循环通过夹套以便使聚合反应罐的内壁温度升至80℃。喷涂防污剂A的溶液，接着加入第二批反应的物料。以密闭式连续进行聚合的结果列于表1中。

在本实例中，第一批反应是从聚合反应罐曾敞开于大气的状态下进行的。但是，总的来说，正如从本实例第二批中所观察到的，在前一批反应完成后不用打开聚合反应罐（不暴露于大气）就可使聚合反应继续进行。

这里所使用的术语“不用空气吹扫”是指聚合反应是连续的，即在完成第一批反应后不使聚合反应罐敞开于大气中。

### 实例2-3

每个实例均按实例1方式进行聚合，所不同的是改变氧与氯乙烯单体的比例。实验结果列于表1。

### 对比实例 1

按实例 1 方式进行聚合，所不同的是压缩空气有意不引入到聚合反应罐中，而且氧气也不加入到聚合反应罐内的氯乙烯单体中。结果列于表 1。

### 实例 4

按实例 1 方式进行聚合，所不同的是用 0.05phm 皂化率为 98%（摩尔）、聚合度为 2,000 的 PVA-C、0.05phm 皂化率为 80%（摩尔）、聚合度为 2,000 的 PVC-A 和 0.1phm 表面张力为 48 达因/厘米（以 1% 重量水溶液形式测定）的羟丙基甲基纤维素（HPMC）作为分散剂，并且改变氧与氯乙烯单体的比例。聚合结果列于表 1。顺便说说，当不加氧时观察到物理性质，如堆积比重和热稳定性，降低。

### 实例 5

按实例 1 方式进行聚合，所不同的是使用制备实例 2 中配制的防污剂 B 的溶液。结果示于表 1。

### 对比实例 2

按实例 1 方式进行聚合，所不同的是使用制备实例 2 中配制的防污剂 B 的溶液，压缩空气有意不在聚合之前引入到聚合反应罐中，而且在聚合反应罐内的氯乙烯聚合物中不加入氧。结果列于表 1。

### 实例 6

用真空泵将内部容积为 133 米<sup>3</sup>、并装有回流冷凝器的聚合反应罐中的空气抽空。在氯乙烯单体加入到聚合反应罐中达到 0.1kg/cm<sup>2</sup> 表压的内压后，将压缩空气引入到聚合反应罐中，使聚合反应罐中氧的浓度达到 3,300ppm（重量）。然后使热水循环通过夹套以便使聚合反应器的内壁温度升高至 65℃。将制备实例 3 中配制的防污剂 C 的

水溶液喷涂在聚合反应罐的内壁上，用水彻底冲洗聚合反应的内部。然后加入42.6吨去离子水，接着用泵加入0.015phm PVA-A、0.045phm PVA-B、45.6吨氯乙烯单体、28kg OPP水乳液和19kg CuND水乳液。根据实际测定的结果，此阶段聚合反应罐内氧的浓度以氯乙烯单体为基准是28ppm。

将反应温度升至57.5℃以引发聚合反应。经4小时零10分钟后，用泵加入酚醛防污剂的水悬浮液，并从聚合反应罐中排放出浆液。然后将该浆液送进氯乙烯单体抽提塔。PVC浆料以滤饼形式取出，然后干燥得到成品PVC。测定这样所得到的PVC的物理性能。

排放出PVC浆液后的聚合反应罐用水洗涤，不打开人孔盖，内压调节到0.1kg/cm<sup>2</sup>表压，将压缩空气引入到聚合反应罐中，让热水循环通过夹套以便使聚合反应罐的内壁温度升至65℃。喷涂防污剂C的水溶液，接着加入第二批反应的物料，以密闭式连续进行聚合的结果列于表1。

### 对比实例3

按实例6的方式进行聚合，所不同的是使用制备实例3中配制的防污剂C的溶液，并有意不在聚合之前将压缩空气引入到聚合反应罐中，同时也不调节聚合反应罐内氧与氯乙烯单体的比例。结果列于表1。

表 1

	实例						对比实例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
	引入						不引入		
压缩空气	A	A	A	A	A	C	A	B	C
防污剂类型	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6
去离子水	(吨)	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6	42.6
VCM	(吨)	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6
PVA-A	(phm)	0.015	0.015	0.015	0.05	0.015	0.015	0.015	0.015
PVA-B	(phm)	0.045	0.045	0.045	-	0.045	0.045	0.045	0.045
PVA-C	(phm)	-	-	-	0.05	-	-	-	-
HPMC	(phm)	-	-	-	0.01	-	-	-	-
OPP 水乳液	(kg)	28	28	28	28	28	28	28	28
CuND 水乳液	(kg)	19	19	19	19	19	19	19	19
开始聚合时聚合器中的氧浓度	(ppm)	30	75	95	35	40	5	3	3

表 1 (续)

	实例						对比实例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
连续聚合的批数	40	40	40	40	40	40	5	5	5
规模 (千克/天) (千克/天)	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	3.7	3.5	2.0
堆积比重 BD (g/ml)	0.530	0.533	0.535	0.560	0.535	0.534	0.528	0.527	0.529
粘度分布, 60目 (%)	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
鱼眼数目	0	1	0	0	1	1	1	2	1
热稳定性 (分)	148	145	141	149	147	145	145	141	148

注: 在各实例中列出了最后一批的数据。