

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

亞烈克斯·威格曼/WEGMANN, Alex

住居所地址：(中文/英文)

瑞士 4123 歐斯威爾城 賓林格街 38 號

Binnigerstrasse 38, 4123 Allschwil, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士/SWITZERLAND

發明人 3

姓 名：(中文/英文)

湯姆士·華內馬克/WANNEMACHER, Thomas

住居所地址：(中文/英文)

德國 64283 達姆斯塔特城 奈德-瑞斯塔特街 34 號

Nieder-Ramstädter-Strasse 34, 64283 Darmstadt, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

發明人 4

姓 名：(中文/英文)

戴特瑞克·布勞恩/BRAUN, Dietrich

住居所地址：(中文/英文)

德國 64291 達姆斯塔特城 賈寇-裘格街 56 號

Jakob-Jung-Strasse 56, 64291 Darmstadt, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利；2002.05.01；02405355.5

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 發明所屬之技術領域

本發明係關於一種在穩定硝醯自由基及酚系抗氧化劑的存在下進行氯乙烯聚合反應或共聚合反應鏈終止之方法及組成物。本發明另一方面在於穩定硝醯自由基與酚系抗氧化劑一起作為氯乙烯聚合或共聚合反應之鏈終止混合物的用途。本發明又一方面在於高級位阻硝醯自由基單獨作為氯乙烯聚合之鏈終止劑的用途。

### 先前技術

聚氯乙烯（PVC）在所有已製造之聚合物中保有獨特的地位。它相當便宜，且係用於非常廣大範圍的應用中，以致其靈活運用性幾乎無可限量。依據其分子量、添加劑及穩定劑而定，其應用範圍可從硬質管材與型材，到非常柔軟、透明和撓性的薄膜。

PVC 可藉三種不同方法製自氯乙烯單體（VCM）。最為廣泛使用的是懸浮型聚合反應，其佔了大約 75%。在攪動反應器中，利用保護性膠體將氯乙烯液滴分散於水中。使用油溶性引發劑使聚合反應在液滴內發生。產物為直徑 100-150 微米之多孔性顆粒形式。另一種方法是乳化途徑，其中利用攪動及強效界面活性劑將單體分散於水中，而聚合反應係在水相中利用水溶性引發劑進行。聚合產物為直徑 0.1-2.0 微米之 PVC 粒子水性乳膠分散液形式。這些產物係經噴霧乾燥形成更大的附聚物，將其磨碎之後，再分散於溶劑與增塑劑得到塑料溶膠，而用於各種不同的塗

佈與浸漬應用中。第三種途徑是本體或整體聚合。如名稱所示，此聚合作用係於無水情況下在氯乙烯（VCM）中進行。PVC 製造的回顧係例述於聚合物科學與工程百科（Encyclopedia of Polymer Science and Engineering）第二版，第 17 卷，第 295-376 頁中。

關於氯乙烯聚合反應，極多的氯乙烯係由懸浮型聚合反應製備。在該方法中，氯乙烯單體及引發劑係在適當壓力及溫度下藉由攪拌分散成水相。利用懸浮劑，例如甲基或乙基纖維素、明膠、聚乙烯醇或其他水溶性聚合物，使懸浮液在聚合反應期間穩定。將呈淤漿形式之聚合物細粒從反應器排出，離心或過濾去除水。最後將聚合物徹底清洗及乾燥去除微量懸浮液穩定劑及反應介質。

接近聚合反應週期終點時，系統內壓力開始下降，接著聚合速率突然出現高峰。過了高峰後，速率開始急遽下降，聚合物珠粒因為自由單體被吸收於聚合物內而變得孔較少。此顆粒特徵的改變，包括多孔性及顆粒大小分佈二者，對於製造商而言是不利的，因為效能與製造經濟效益降低。因此，粒化多孔表面對於提高塑化劑吸收以形成供各種擠壓或壓延操作之乾摻合物而言是需要的。為了避免這類負面影響，製造商會在單體完全轉化之前終止聚合反應。雖然 70-90% 的轉化率反映出一般的終止點，但是製造商的經驗將對何時終止聚合反應以得到高品質聚合物做出最好的決定。

已經有各種不同技術用來終止聚合反應。純機械方式

包括將聚合物淤漿排入淨空的汽提槽及快速降低溫度與壓力，以有效地終止聚合反應。

也有人採用各種化學方法。諸多用以終止乙烯基聚合反應之傳統化學方法在化學文獻及出版品中有詳細介紹。最近所提出的方法包括添加終止劑或鏈終止劑來停止自由基增長，去除未反應之單體及處理已轉化之淤漿以獲得乾的聚氯乙烯。因此，曾經將諸如 $\alpha$ -甲基苯乙烯、雙酚 A 及各種位阻酚抗氧化劑等化合物在預定時間點加入反應混合物以達鏈終止之目的。這些化合物之中，2,6-二-第三丁基-4-甲基酚，亦即 BHT，一直是最常在預定終止點時被加入聚合反應系統中當作鏈終止劑。各種其他在苯環 2-及 6-位上具第三丁基取代基之位阻酚也可以用來達到該目的。然而，表現結果比用這些位阻酚所預期的差，這些物質當以高達約 250ppm 之濃度添加時效果很小。BHT 亦表現出這種限制，在較低但較合意的濃度範圍時無法提供有效鏈終止作用。

美國專利第 4,229,598 號揭露另一種以位阻酚為主之 PVC 鏈終止組成物。該組成物係藉由取自酚氣相甲基化產物之餾份進行烷基化反應而得。烷基化的餾份為甲苯基酸的特定混合物，其產生單純甲基-第三丁基酚類之對應混合物。然而，這些混合物必須藉由相當複雜且麻煩的程序製得。

美國專利第 5,880,230 號揭露穩定硝鹽自由基，尤其是四甲基吡啶化合物單獨作為乙烯基聚合，特別是苯乙烯

丁二烯聚合反應之鏈終止劑的用途。

#### 發明內容

有鑑於此，本發明之主要目的在於改良氯乙烯聚合反應以增加鏈終止步驟之效率。

令人驚訝地發現，酚系抗氧化劑與穩定硝醯自由基的組合使用可以在氯乙烯聚合的鏈終止作用效果獲得意外的增加。

本發明之一方面因此在於一種氯乙烯聚合的鏈終止方法，包括將下列加入反應系統中：

- a) 穩定硝醯自由基及
- b) 酚系抗氧化劑。

#### 實施方式

穩定硝醯自由基（成分 a）及酚系抗氧化劑（成分 b）較佳係在單體轉化率從 50% 到 97%，更佳從 60% 到 95%，最佳從 70% 到 90% 之後加入。

較佳的方法是其中聚合反應係以懸浮聚合進行者。

懸浮聚合方法基本上是一種在數百萬個小“反應器”（液滴）中進行的本體聚合方法。液體氯乙烯在其自生蒸氣壓下，在反應器（壓熱器）中藉由劇烈攪拌而分散於水中。這造成平均大小在例如 30-40 微米間之液滴形成，其係經穩定化以防被一或多個保護性膠體（成粒劑）聚結。其他基本成分為單體可溶之自由基引發劑。通常這種基本配方，亦稱為處方，可含有 100 份氯乙烯、90-130 份水、0.05-0.15 份保護性膠體及 0.03-0.08 份自由基引發劑。為

達最適形態，必須使用其他添加劑，比如氧、緩衝溶液、第二或三級成粒劑、鏈轉移劑或增鏈劑、共單體及抗氧化劑。

典型保護性膠體為纖維素醚衍生物、部分水解之聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇。纖維素醚之實例為羥丙基甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素或甲基纖維素。

典型自由基引發劑為過氧化二醯，如過氧化二月桂醯；過氧化二碳酸酯，如過氧化二碳酸二環己酯或過氧化二碳酸雙十六烷酯；過氧化烷基酯，如過氧新戊酸第三丁酯或過新癸酸 $\alpha$ -枯酯；及偶氮引發劑，如偶氮二異丁腈。最好是選擇在聚合溫度下半生期為 1-10 小時，較佳 2-5 小時之引發劑。

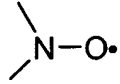
穩定硝醯自由基的添加量較佳佔最初氯乙烯重量的 0.001 至 1 重量%，更佳為 0.005 至 0.5 重量%，最佳為 0.01 至 0.1 重量%。

酚系抗氧化劑的添加量較佳佔最初氯乙烯重量的 0.001 至 1 重量%，更佳為 0.005 至 0.5 重量%，最佳為 0.01 至 0.1 重量%。

酚系抗氧化劑對穩定硝醯自由基的比例較佳為 20 : 1 至 1 : 20，更佳為 10 : 1 至 1 : 10，最佳為 5 : 1 至 1 : 5。

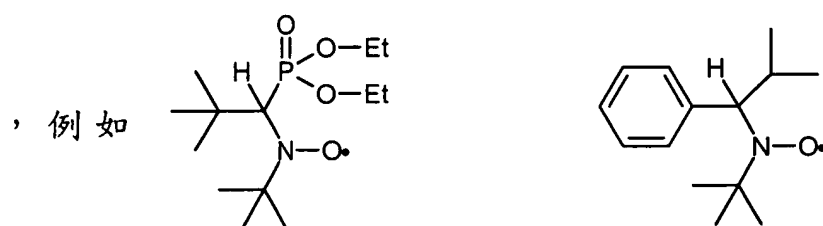
反應溫度較佳在 40°C 和 95°C 之間，壓力則在 5 和 30 巴之間。

已經知道適當的穩定硝醯自由基且在許多公開資料中被揭露為適用於穩定自由基所媒介之聚合方法。

舉例而言，具有結構單元  的穩定自由基係揭露於 EP-A-621 878。

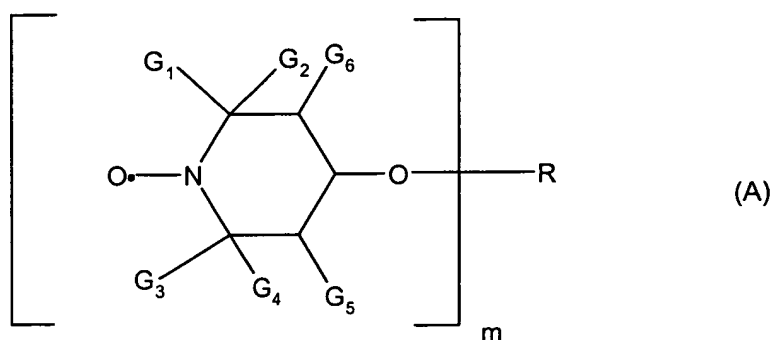
舉例而言，WO 98/30601 揭露以咪唑啉酮為基底之特定硝醯基。此外，WO 98/44008 揭露以嗎啉酮、哌啉酮及哌啉二酮為基底之特定硝醯基。

此外，WO 96/24620 及 WO 00/53640 揭露其他的實例



其他適當的化合物及其製法，舉例來說，係揭露於美國專利第 4,581,429 號、美國專利第 5,721,320、美國專利第 5,627,248 號或 WO 98/13392 中。

較佳的化合物為化學式 A、B 或 O 所示者：



R 是含磷酸的二價基團或二價甲矽烷基；

如果 m 是 3，則 R 是脂族、環脂族或芳族三羧酸之三價基團；

如果 m 是 4，則 R 是脂族、環脂族或芳族四羧酸的四價基團；

p 是 1；

$R_1$  是  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_5$ - $C_7$  環烷基或苯甲醯基；

$R_2$  是  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_5$ - $C_7$  環烷基或化學式  $-CO-Z$  所示之基團，其中 Z 是氫、甲基或苯基。

特佳的是化學式 A、B 或 O 所示之化合物，其中

$G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$  是甲基而  $G_5$  和  $G_6$  是氫，或者  $G_1$  和  $G_3$  是甲基而  $G_2$  和  $G_4$  是乙基、 $G_5$  是甲基且  $G_6$  是氫；

如果 m 是 1，則 R 是：氫，未被中斷之  $C_1$ - $C_{18}$  烷基或被一或多個氧原子中斷之  $C_2$ - $C_{18}$  烷基，氟乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸、具 3 至 5 個碳原子之  $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸或具 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸等的單價基團；

如果 m 是 2，則 R 是： $C_2$ - $C_{12}$  伸烷基， $C_4$ - $C_{12}$  伸烯基，伸二甲苯基，具 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸、具 8-14 個碳原子之環脂族或芳族二羧酸或具 8-14 個碳原子之脂族、環脂族或芳族二胺基甲酸等的二價基團；

p 是 1；

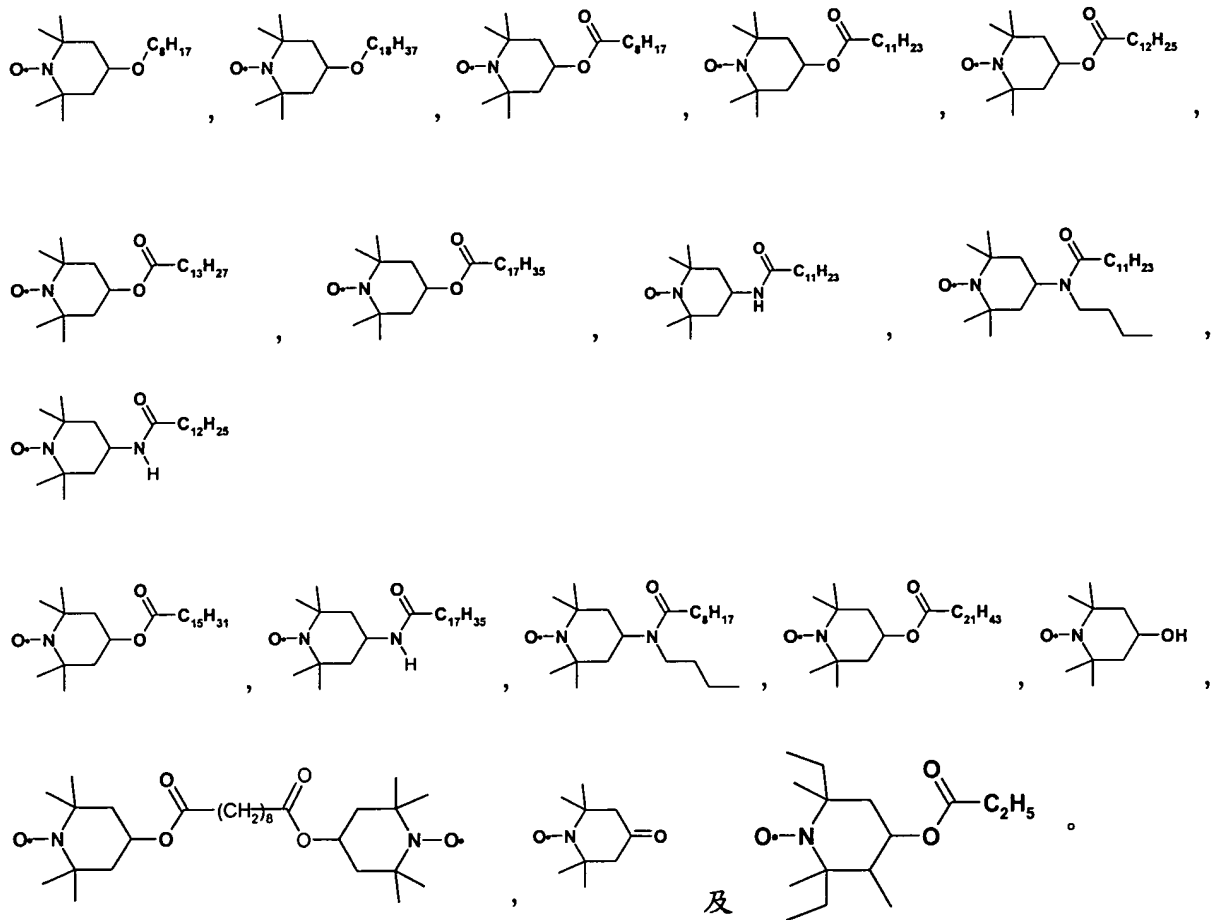
$R_1$  是  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_5$ - $C_7$  環烷基或苯甲醯基；

$R_2$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_5$ - $C_7$  環烷基或化學式  $-CO-Z$  所示

之基團，其中 Z 是氫、甲基或苯基。

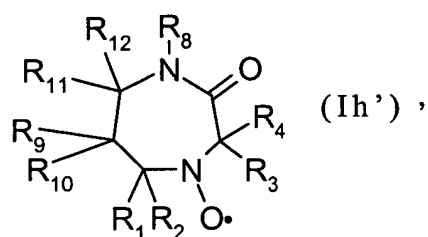
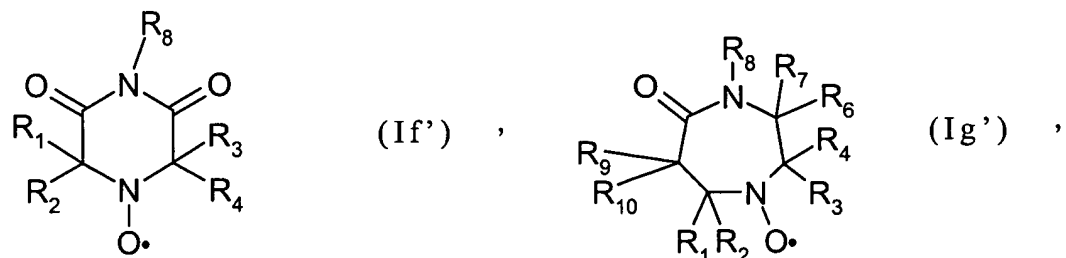
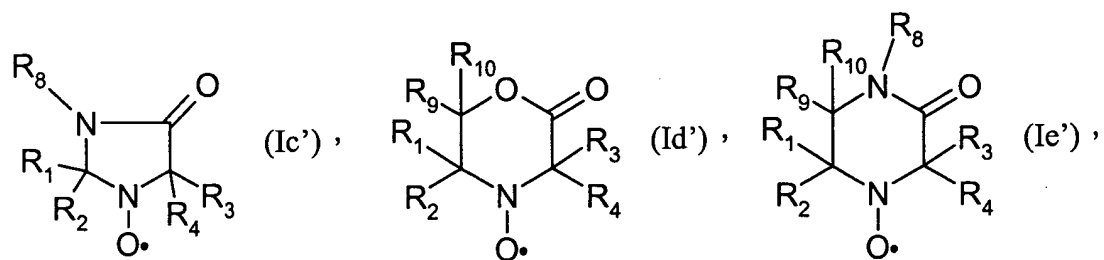
最佳的是根據化學式 A 者。

特定的實例為：



特別適合的化合物，例如以上所述者，部分為市售品或可由已知方法從對應的四甲基哌啶製得。經高級烷基取代之哌啶及其製法舉例來說係敘述於 GB 2 335 190 及 GB 2 361 235。

另一組較佳硝鹽自由基為具有化學式 (Ic')、(Id')、(Ie')、(If')、(Ig') 或 (Ih') 者：



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  係互不相關地為  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_3$ - $C_{18}$  烯基、 $C_3$ - $C_{18}$  炔基，經 OH、鹵素或基團  $-O-C(O)-R_5$  取代之  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_3$ - $C_{18}$  烯基、 $C_3$ - $C_{18}$  炔基，經至少一個 O 原子及/或  $NR_5$  基團中斷之  $C_2$ - $C_{18}$  烷基， $C_3$ - $C_{12}$  環烷基或  $C_6$ - $C_{10}$  芳基，或者， $R_1$  與  $R_2$  及/或  $R_3$  與  $R_4$  同所連接之碳原子一起構成  $C_3$ - $C_{12}$  環烷基；

$R_5$ 、 $R_6$  和  $R_7$  係各自為氫、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基或  $C_6$ - $C_{10}$  芳基；

$R_8$  為氫、OH、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_3$ - $C_{18}$  烯基、 $C_3$ - $C_{18}$  炔基，經一或多個 OH、鹵素或基團  $-O-C(O)-R_5$  取代之  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_3$ - $C_{18}$  烯基、 $C_3$ - $C_{18}$  炔基，經至少一個 O 原子及/或  $NR_5$  基團中斷之  $C_2$ - $C_{18}$  烷基， $C_3$ - $C_{12}$  環烷基或  $C_6$ - $C_{10}$  芳基、 $C_7$ - $C_9$  苯烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  雜芳基、 $-C(O)-C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $-O-C_1$ - $C_{18}$  烷基或  $-COOC_1$ - $C_{18}$  烷基；及

$R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  係各自為氫、苯基或  $C_1$ - $C_{18}$  烷基。

較佳的是，在化學式 (Ic')、(Id')、(Ie')、(If')、(Ig') 或 (Ih') 中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中至少有二者為乙基、丙基或丁基，而其餘為甲基；或者

$R_1$  與  $R_2$  或  $R_3$  與  $R_4$  同所連接之碳原子一起構成  $C_5$ - $C_6$  環烷基，而其餘取代基之一為乙基、丙基或丁基。

上述化合物及其製備係描述於 GB 2342649 中。

又另一組較佳的化合物為其中穩定硝醯自由基具有一個結合至對氮原子為  $\alpha$ -位之碳原子上的氫原子者。實例及其製備係列舉於 WO 00/53640 中。

當使用硝醯醚時，較佳的是在裂解後導致上述所提硝醯自由基者。

本發明可使用的酚系抗氧化劑為此技藝中已知在使用及處理期間作為聚合物的熱穩定劑者。

## 1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化單酚類，例如：2,6-二-第三丁基-4-甲基酚，2-第三丁基-4,6-二甲基酚，2,6-二-第三丁基-4-乙基酚，2,6-二-第三丁基-4-正丁基酚，2,6-二-第三丁基-4-異丁基酚，2,6-二環戊基-4-甲基酚，2-( $\alpha$ -甲基環己基)-4,6-二甲基酚，2,6-二-十八烷基-4-甲基酚，2,4,6-三環己基酚，2,6-二-第三丁基-4-甲氧基甲基酚；直鏈或側鏈分支的壬基酚類，例如：2,6-二-壬基-4-甲基酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)酚，2,4-二-甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)酚，2,4-

基苄基)丙二酸酯。

1.9. 芳族羥基苄基化合物，例如：1,3,5-參-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯，1,4-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯，2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)酚。

1.10. 三吡化合物類，例如：2,4-雙(辛基巰基)-6-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三吡，2-辛基巰基-4,6-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三吡，2-辛基巰基-4,6-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三吡，2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯氧基)-1,2,3-三吡，異氰尿酸 1,3,5-參-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)酯，異氰尿酸 1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)酯，2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基乙基)-1,3,5-三吡，1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-六氫-1,3,5-三吡，異氰尿酸 1,3,5-參(3,5-二環己基-4-羥基苄基)酯。

1.11. 苄基磷酸酯類，例如：二甲基-2,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸酯，二乙基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸酯，雙十八烷基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸酯，雙十八烷基-5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苄基磷酸酯，3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸單乙酯的鈣鹽。

1.12. 醯基胺基酚類，例如：4-羥基月桂醯替苯胺，4-羥基硬脂醯替苯胺，N-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)胺基甲酸辛酯。

1.13.  $\beta$ -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸與單或多元醇的

酯類，例如與甲醇、乙醇、正辛醇、異辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙三醇、季戊四醇、異氰尿酸參(羥基乙基)酯、N,N'-雙(羥基乙基)草醯胺、3-硫雜十一烷醇、3-硫雜十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥基甲基-1-磷雜-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷所成者。

1.14.  $\beta$ -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸與單或多元醇的酯類，例如與甲醇、乙醇、正辛醇、異辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙三醇、季戊四醇、異氰尿酸參(羥基乙基)酯、N,N'-雙(羥基乙基)草醯胺、3-硫雜十一烷醇、3-硫雜十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥基甲基-1-磷雜-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷所成者。

1.15.  $\beta$ -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸與單或多元醇的酯類，例如與甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙三醇、季戊四醇、異氰尿酸參(羥基乙基)酯、N,N'-雙(羥基乙基)草醯胺、3-硫雜十一烷醇、3-硫雜十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥基甲基-1-磷雜-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷所成者。

1.16. 3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基乙酸與單或多元醇的酯類，例如與甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-

合物。

亦較佳的是 US 5 098 945 中所敘述之酚類。

硝醯基（成分 a）和酚系抗氧化劑（成分 b）可一起加入或依序以純的形式加入聚合反應混合物中。或者，它們可溶解於適當的有機溶劑或乳化或分散於水中，然後再加入反應混合物中。

本發明另一方面是一種包含下列成分之組成物：

- a) 穩定硝醯自由基，
- b) 酚系抗氧化劑，及
- c) 氯乙烯單體。

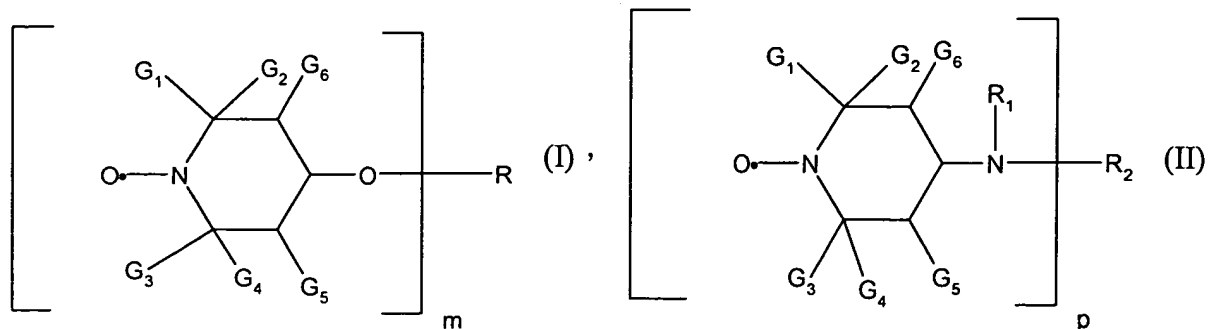
本發明之又一方面為

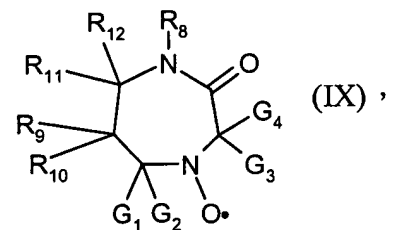
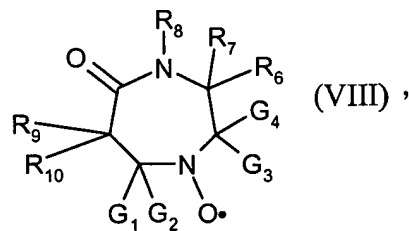
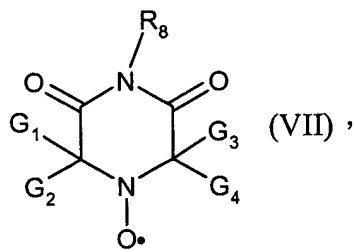
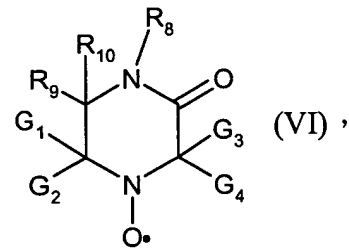
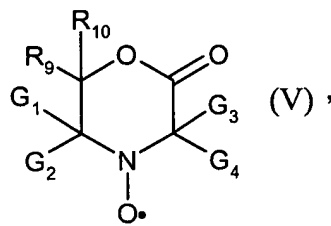
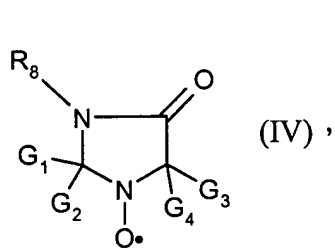
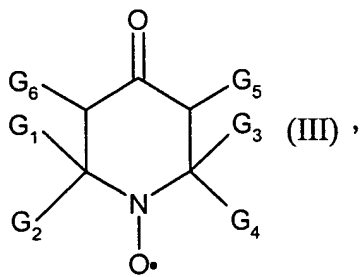
- a) 穩定硝醯自由基和
- b) 酚系抗氧化劑

作為氯乙烯聚合反應中鏈終止混合物之用途。

定義及較佳選擇已經說明如上，並且亦使用於本發明其他方面。

本發明之又另一方面為一種氯乙烯聚合的鏈終止方法，包括將化學式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 之穩定硝醯自由基加入反應系統：





其中：

$G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$  各自為 1 至 4 個碳原子的烷基，或者  $G_1$  與  $G_2$  或  $G_3$  與  $G_4$ ，或  $G_1$  與  $G_2$  及  $G_3$  與  $G_4$  一起為伸戊基，前提是若  $G_1$ - $G_4$  是  $C_1$ - $C_4$  烷基，則其中至少一者是乙基、丙基或丁基；

$G_5$ 、 $G_6$  各自為氫或  $C_1$ - $C_4$  烷基；

如果  $m$  是 1，則  $R$  是：氫，未被中斷之  $C_1$ - $C_{18}$  烷基或被一或多個氧原子中斷之  $C_2$ - $C_{18}$  烷基，氰乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸、具 3 至 5 個碳原子之  $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸或具 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸等的單價基團；

烷基取代基如乙基、丙基或丁基來增加氮原子周圍的位阻。這種使用具有高位阻之硝醯基單獨作鏈終止用的原則在先前技藝中迄今未被揭露。如實施例 5 所例示者，鏈終止活性極佳。

在本發明之一特定具體實施例中，該方法係以化學式 (I) 到 (IX) 之化合物進行，其中  $G_1$  和  $G_3$  是甲基、 $G_2$  和  $G_4$  是乙基、 $G_5$  是甲基及  $G_6$  是氫；或者， $G_1$  和  $G_2$  是乙基、 $G_3$  和  $G_4$  是甲基；而  $G_5$  和  $G_6$  是氫。

較佳而言，穩定硝醯自由基是化學式 (I)、(II) 或 (III) 所示者。

亦為本發明課題的是式 (I)、(II) 或 (III) 之穩定硝醯自由基作為氯乙烯聚合方法中之鏈終止劑的用途。

根據本發明所製備之聚氯乙烯可用已知方式轉換成所要的形狀。此類型的方法舉例來說有：研磨、壓延、擠出、注射模塑、燒結或紡絲，此外還有擠壓吹塑或藉塑料溶膠處理轉換。其亦可被轉換成泡沫體。

根據本發明所製備之聚氯乙烯特別適合半剛性與撓性配方。特別是金屬絲護套與電纜絕緣層的撓性配方形式，此係為特佳者。以半剛性配方形式而言，其特別適於裝飾膜、泡沫體、農用片材、管材、密封型材及事務用薄膜。

以剛性配方形式而言，其特別適於中空物件（瓶子）、包裝薄膜（熱成形薄膜）、吹塑薄膜、防衝墊薄膜（汽車）、管材、泡沫體、重質型材（窗框）、輕質牆型材、建築型材、副材、配件、事務用薄膜及設備罩殼（電腦和

家庭用品)。

聚氯乙炔作為塑料溶膠使用的實例有：人造革、地板覆蓋物、織物塗層、覆牆材料、螺管塗層及汽車底封層。

下列實施例係舉例說明本發明。

#### 實施例 1 - 4 及比較實施例 1-4

##### 一般實驗敘述

聚合反應係根據懸浮方法以批次操作進行。體積為 1000 毫升的雙套層壓力反應器係在 58°C 至 70°C 溫度下以 1000 rpm 之攪拌器速度操作。壓力視聚合反應所用的溫度而定，總計為 9-12 巴。以數位方式記錄壓力 (Buechi, bds.sc)，同時也記錄反應器內的溫度。

將下列處方加入反應器中：

200 毫升 H<sub>2</sub>O 經脫礦質且脫氣

75 克氯乙炔 3.7，99.97% 經穩定化 (供應商：Messer Griesheim)

300 毫克聚氯乙炔 (mowiol 8-88®，供應商：Clariant)

佔氯乙炔 0.1 莫耳%之乙基-3,3-二(第三丁基過氧)丁酸酯，75% 於異癸烷中 (Luperox 233M®，供應商：Atofina)

此外，添加劑 (硝醯基和抗氧化劑) 係以所述量在反應開始時加入 (表 1，實施例 1-2 及比較實施例 1-4) 或在某個聚合時間點 (如表 2 所示，實施例 3-4) 加入。

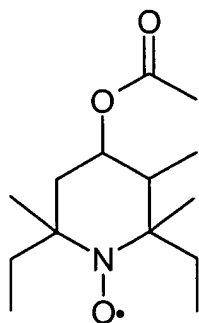
在 7 小時的反應時間之後，將所得的聚合物過濾分離

將所得之粗製聚合物以水沖洗、過濾、用乙醇沖洗、在 40°C 真空下乾燥直到重量不變。

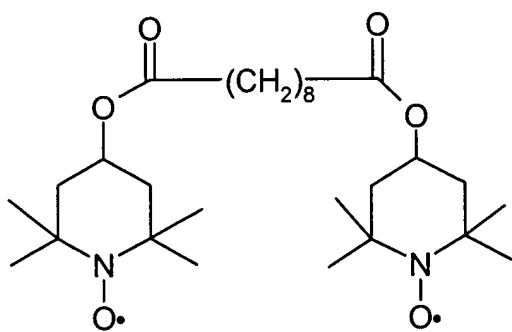
利用 GPC 測定分子量(3 支管柱，PL 聚合物實驗室)，以窄分佈之聚苯乙烯標準品校正。

所用的化合物：

Irganox 1141®：80% 2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚與 20% β-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷酯的摻合物



硝醯基 1 (分別根據 GB 2 335 190 和 2361236 製得)：



Prostab 5415®, 得自汽巴特用化學品

結果列於表 1 及 2。

表 1

實施例	聚合反應溫度 [°C]	添加劑	壓力差 (巴)	產率 (%)	$M_w/M_n$
比較實施例1	58	250 ppm Irganox 1141	7.2	80	34000/85000
比較實施例2	58	250 ppm Prostab 5415	4.3	80	40000/117000
實施例1	58	125 ppm Irganox 1141 + 125 ppm Prostab 5415	3.5	72	40000/101000
比較實施例3	70	-	10.5	84	29000/93000
比較實施例4	70	250 ppm Irganox 1141	8.5	90	30000/67000
實施例2	70	125 ppm I. 1141 + 125 ppm 硝醃基1	6.9	78	33000/69000

表 2

實施例	聚合反應溫度 [°C]	添加劑	在聚合反應開始 後加入添加劑的 時間 (分鐘)	壓力差 (巴)	產率 (%)
實施例3	70	125 ppm Irganox 1141+ 125 ppm Prostab 5415	140	1.4	85
實施例4	70	125 ppm Irganox 1141+ 125 ppm Prostab 5415	400	0.4	80

### 實施例 5

與上述實驗說明有所差異，本反應係在 5 升實驗室反應器裡進行。在壓力降開始（在 3 小時反應時間之後）時即加入 300 ppm 硝醃基 1，在另 1 小時的反應時間後，將所得之聚合物過濾分離。

將所得之粗製聚合物用水沖洗、過濾、用乙醇沖洗、在 40°C 真空下乾燥直到重量不變。

表 3

實施例	聚合反應溫度 [°C]	添加劑	壓力差 (巴)	產率[%]
實施例 5	58	300 ppm 硝醃基 1	0	88

表格之說明：

氣態氣乙烯在封閉系統，例如壓熱器裡的聚合反應，使得單體會隨著時間消耗掉。單體的消耗同時會根據單體可用數量而使系統內的最初壓力降低。因此，可以利用測量反應容器內的壓力來監測單體消耗及聚合過程。一旦聚合反應被延遲或終止時，壓力變化將明顯較慢或壓力將到達一固定值。因此，為評估添加劑的鏈終止活性，在指定的聚合時間之後於所限定條件下測量壓力是足夠的。在弱鏈終止劑的存在下，聚合反應將不受影響地進行，單體消耗很高且實驗起點與終點之間的壓力差很大。在有效鏈終止劑的存在下，聚合反應會被延遲或終止，而且進一步消耗單體。因此，所得壓力差會很低。

在現有實施例中，鏈終止劑的效率係由低的壓力差證實。本發明的組合清楚地顯示出協同效應。

### 伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種在穩定硝醯自由基與酚系抗氧化劑存在下進行氯乙烯聚合反應或共聚合反應鏈終止之方法及組成物。本發明另一目的在於穩定硝醯自由基與酚系抗氧化劑一起作為氯乙烯聚合或共聚合反應之鏈終止混合物的用途。本發明又一目的在於高級位阻硝醯自由基單獨作為氯乙烯聚合之鏈終止劑的用途。

### 陸、英文發明摘要：

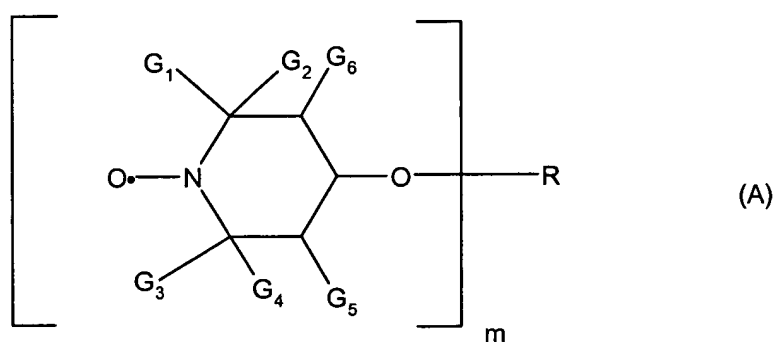
The present invention relates to a process and composition for the chain stopping of vinyl chloride polymerization or copolymerization in the presence of a stable free nitroxyl radical and a phenolic antioxidant. A further subject of the invention is the use of a stable free nitroxyl radical together with a phenolic antioxidant as a chain stopping mixture for the vinyl chloride polymerization or copolymerization. A further aspect of the invention is the use of higher sterically hindered nitroxyl radicals alone as chain stopping agents for the vinyl chloride polymerization.

**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第( 無 )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



96年7月19日修(更)正替換頁

公告本

**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92109869

※ 申請日期：92.4.29

※IPC 分類：C08F 2/38, 14/06

**壹、發明名稱：**(中文/英文)

PVC 聚合之鏈終止方法

Process For Chain Stopping of PVC Polymerization

**貳、申請人：**(共 1 人)**姓名或名稱：**(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

**代表人：**(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林/WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾/QUERFELD, PETRA

**住居所或營業所地址：**(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

**國 籍：**(中文/英文)

瑞士/SWITZERLAND

**參、發明人：**(共 4 人)**發明人 1****姓 名：**(中文/英文)

魯道夫·普費德能/PFAENDNER, Rudolf

**住居所地址：**(中文/英文)

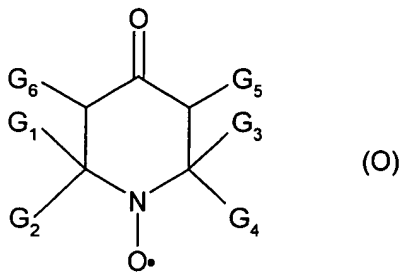
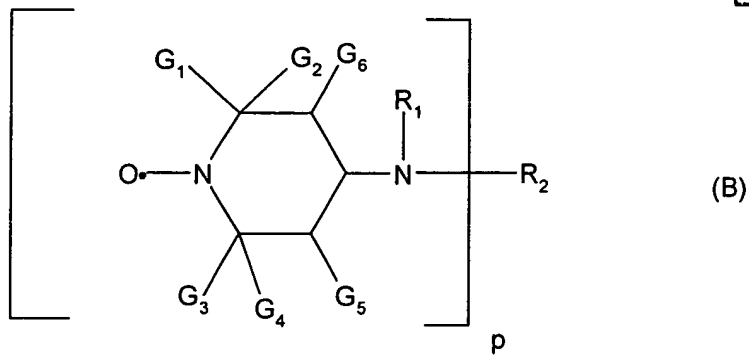
德國 64668 瑞巴克城 莎克街 3 號

Sackgasse 3, 64668 Rimbach, Germany

**國 籍：**(中文/英文)

德國/Germany

98年5月3日修正替換頁



其中

$G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$  各自為 1 至 4 個碳原子的烷基，或者， $G_1$  與  $G_2$  或  $G_3$  與  $G_4$ ，或  $G_1$  與  $G_2$  和  $G_3$  與  $G_4$  一起為伸戊基；

如果  $m$  是 1，則  $R$  是：氫，未被中斷之  $C_1$ - $C_{18}$  烷基或被一或多個氧原子中斷之  $C_2$ - $C_{18}$  烷基，氰乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸、具 3 至 5 個碳原子之  $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸或具 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸等的單價基團；或者  $R$  是胺基甲酸或含磷酸之單價基團或單價甲矽烷基；

如果  $m$  是 2，則  $R$  是： $C_2$ - $C_{12}$  伸烷基， $C_4$ - $C_{12}$  伸烯基，伸二甲苯基，具 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸、具 8-14 個碳原子之環脂族或芳族二羧酸或具 8-14 個碳原子之脂族、環脂族或芳族二胺基甲酸等的二價基團；或者

9.8.5.13 修正  
補充

二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚及其混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚類，例如：2,4-二辛基硫代甲基-6-第三丁基酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚，2,6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基酚。

1.3. 對苯二酚類及烷基化對苯二酚類，例如：2,6-二-第三丁基-4-甲氧基酚，2,5-二-第三丁基對苯二酚，2,5-二-第三戊基對苯二酚，2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚，2,6-二-第三丁基對苯二酚，2,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲醚，3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲醚，硬脂酸 3,5-二-第三丁基-4-羥基苯酯，己二酸雙-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)酯。

1.4. 生育酚類，例如： $\alpha$ -生育酚， $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚， $\delta$ -生育酚及其混合物(維生素 E)。

1.5. 羥基化硫代二苯基醚類，例如：2,2'-硫代雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，2,2'-硫代雙(4-辛基酚)，4,4'-硫代雙(6-第三丁基-3-甲基酚)，4,4'-硫代雙(6-第三丁基-2-甲基酚)，4,4'-硫代雙-(3,6-二-第二戊基酚)，4,4'-雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物。

1.6. 亞烷基雙酚類，例如：2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-乙基酚)，2,2'-亞甲基雙[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基環己基)酚]，2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基酚)，2,2'-亞甲基雙(6-壬基-4-甲基酚)，2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三丁基酚)，2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三丁基-酚)，2,2'-亞乙基雙(6-第三丁基-4-異丁基酚)，2,2'-亞甲基雙[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基酚]，2,2'-亞甲基雙[6-( $\alpha,\alpha$ -二甲

8.5.13 修正  
補充

基苄基)-4-壬基酚]，4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三丁基酚)，4,4'-亞甲基雙(6-第三丁基-2-甲基酚)，1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苄基)丁烷，2,6-雙(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苄基)-4-甲基酚，1,1,3-參(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苄基)丁烷，1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基-苄基)-3-正十二烷基巰丁烷，雙[3,3-雙(3'-第三丁基-4'-羥基苄基)丁酸]乙二醇酯，雙(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基-苄基)二環戊二烯，對苯二甲酸雙[2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苄基)-6-第三丁基-4-甲基苄基]酯，1,1-雙-(3,5-二甲基-2-羥基苄基)丁烷，2,2-雙-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙烷，2,2-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苄基)-4-正十二烷基巰基丁烷，1,1,5,5-四-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苄基)戊烷。

1.7. O-、N-及 S-苄基化合物類，例如：3,5,3',5'-四-第三丁基-4,4'-二羥基二苄基醚，巰基乙酸十八烷基-4-羥基-3,5-二甲基苄酯，巰基乙酸十三烷基-4-羥基-3,5-二-第三丁基苄酯，參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)胺，二硫代對苯二甲酸雙(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)酯，雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)硫化物，巰基乙酸異辛基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苄酯。

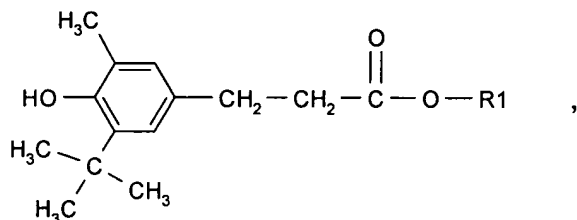
1.8. 羥基苄基化丙二酸酯類，例如：雙十八烷基-2,2-雙-(3,5-二-第三丁基-2-羥基苄基)-丙二酸酯，雙十八烷基-2-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)-丙二酸酯，雙十二烷基巰基乙基-2,2-雙-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙二酸酯，雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]-2,2-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥

8.5.13 修正

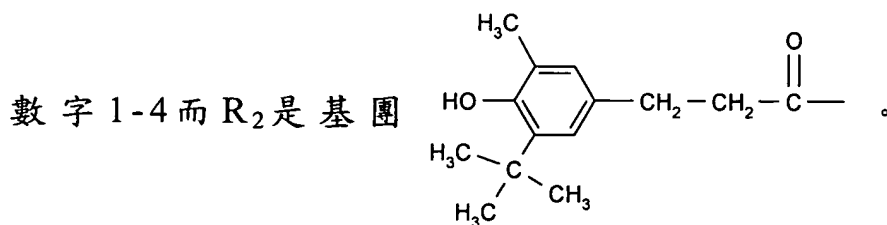
壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代三乙二醇、二乙二醇、三乙三醇、季戊四醇、異氰尿酸參(羥基乙基)酯、N,N'-雙(羥基乙基)草醯胺、3-硫雜十一烷醇、3-硫雜十五烷醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥基甲基-1-磷雜-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷所成者。

1.17.  $\beta$ -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸的醯胺類，例如：  
 N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)六亞甲基二醯胺，N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)三亞甲基二醯胺，N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)醯肼，N,N'-雙[2-(3-[3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基]丙醯氧基)乙基]草醯胺(Uniroyal 生產的 Naugard<sup>®</sup>XL-1)。

較佳者為化學式I的酚系抗氧化劑：



其中  $R_1$  是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基或基團  $-(CH_2-CH_2-O)_n-R_2$ ，其中  $n$  是



最佳的是  $\beta$ -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸與三乙二醇、Irganox 245<sup>®</sup>及 Irganox 1141<sup>®</sup>的反應產物，80% 2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚與 20%  $\beta$ -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯(汽巴特用化學品)的摻

8.5.13  
 日  
 橫

或者 R 是胺基甲酸或含磷酸之單價基團或單價甲矽烷基；

如果 m 是 2，則 R 是： $C_2-C_{12}$  伸烷基， $C_4-C_{12}$  伸烯基，伸二甲苯基，具 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸、具 8-14 個碳原子之環脂族或芳族二羧酸或具 8-14 個碳原子之脂族、環脂族或芳族二胺基甲酸等的二價基團；或者

R 是含磷酸的二價基團或二價甲矽烷基；

如果 m 是 3，則 R 是脂族、環脂族或芳族三羧酸的三價基團；

如果 m 是 4，則 R 是脂族、環脂族或芳族四羧酸的四價基團；

p 是 1；

$R_1$  是  $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_5-C_7$  環烷基或苯甲醯基；

$R_2$  是  $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_5-C_7$  環烷基或化學式  $-CO-Z$  所示之基團，其中 Z 是氫、甲基或苯基。

$R_5$ 、 $R_6$  及  $R_7$  各自為氫、 $C_1-C_{18}$  烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基；

$R_8$  是氫、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_3-C_{18}$  烯基、 $C_3-C_{18}$  炔基，經一或多個 OH、鹵素或基團  $-O-C(O)-R_5$  取代之  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_3-C_{18}$  烯基、 $C_3-C_{18}$  炔基，經至少一個 O 原子及/或  $NR_5$  基團中斷之  $C_2-C_{18}$  烷基， $C_3-C_{12}$  環烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基、 $C_7-C_9$  苯烷基、 $C_5-C_{10}$  雜芳基、 $-C(O)-C_1-C_{18}$  烷基、 $-O-C_1-C_{18}$  烷基或  $-COOC_1-C_{18}$  烷基；及

$R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  係各自為氫、苯基或  $C_1-C_{18}$  烷基。

化學式 (I) 至 (IX) 之化合物特徵在於利用至少一個高級

## 公告本

3/6/29  
補充

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種氯乙烯聚合之鏈終止方法，包括在反應系統中添加下列成分：

- a) 穩定硝醯自由基及
- b) 酚系抗氧化劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中穩定硝醯自由基（成分 a）及酚系抗氧化劑（成分 b）係在單體轉化率達 50% 至 97% 之後加入。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合反應係以懸浮聚合進行。

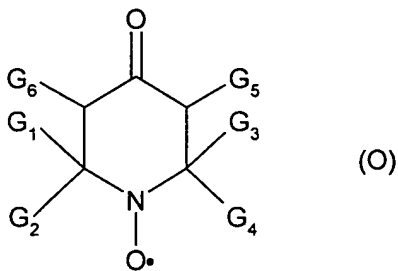
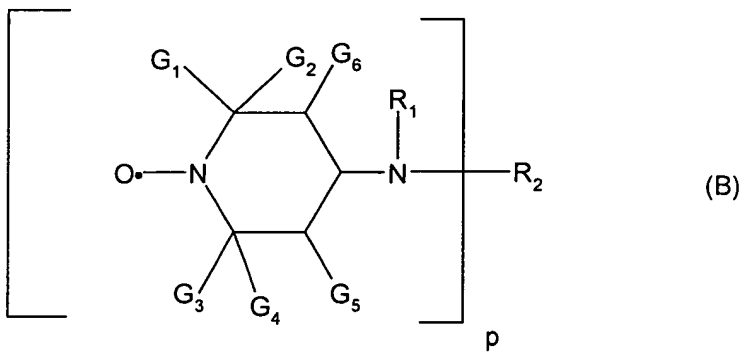
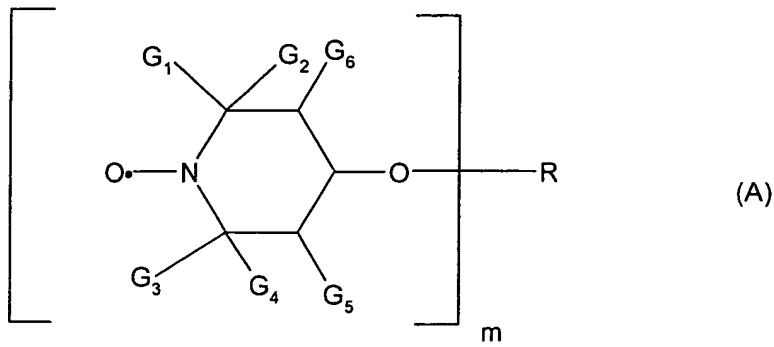
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中穩定硝醯自由基的添加量係佔最初氯乙烯重量的 0.001 至 1 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酚系抗氧化劑的添加量係佔最初氯乙烯重量的 0.001 至 1 重量%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酚系抗氧化劑對穩定硝醯自由基之比例為 20:1 至 1:20。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應溫度係在 40°C 與 95°C 之間，而壓力係在 5 與 30 巴之間。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中硝醯自由基（成分 a）具有化學式 A、B 或 O：



其中

$G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$  各自為 1 至 4 個碳原子的烷基，或者， $G_1$  與  $G_2$  或  $G_3$  與  $G_4$ ，或  $G_1$  與  $G_2$  和  $G_3$  與  $G_4$  一起為伸戊基；

$G_5$ 、 $G_6$  各自為氫或  $C_1$ - $C_4$  烷基；

如果  $m$  是 1，則  $R$  為氫，未被中斷之  $C_1$ - $C_{18}$  烷基或被一或多個氧原子中斷之  $C_2$ - $C_{18}$  烷基，氰乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸、具 3 至 5 個碳原子之  $\alpha, \beta$ -不飽和羧

酸或具 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸等的單價基團；或者 R 是胺基甲酸或含磷酸之單價基團或單價甲矽烷基；

如果 m 是 2，則 R 為 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 伸烷基，C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 伸烯基，伸二甲苯基，具 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸、具 8-14 個碳原子之環脂族或芳族二羧酸或具 8-14 個碳原子之脂族、環脂族或芳族二胺基甲酸等的二價基團；或者

R 是含磷酸的二價基團或二價甲矽烷基；

如果 m 是 3，則 R 是脂族、環脂族或芳族三羧酸之三價基團；

如果 m 是 4，則 R 是脂族、環脂族或芳族四羧酸的四價基團；

p 是 1；

R<sub>1</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基或苯甲醯基；

R<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基或化學式 -CO-Z 所示之基團，其中 Z 是氫、甲基或苯基。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中硝醯自由基（成分 a)）具有化學式 A、B 或 O，其中

G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>、G<sub>4</sub> 是甲基而 G<sub>5</sub> 和 G<sub>6</sub> 是氫，或者，G<sub>1</sub> 和 G<sub>3</sub> 是甲基而 G<sub>2</sub> 和 G<sub>4</sub> 是乙基，G<sub>5</sub> 是甲基且 G<sub>6</sub> 是氫；

如果 m 是 1，則 R 為氫，未被中斷之 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或被一或多個氧原子中斷之 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，氰乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸、具 3 至 5 個碳原子之 α,β-不飽和羧酸或具 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸等的單價基團；

如果  $m$  是 2，則  $R$  為  $C_2-C_{12}$  伸烷基， $C_4-C_{12}$  伸烯基，伸二甲苯基，具 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸、具 8-14 個碳原子之環脂族或芳族二羧酸或具 8-14 個碳原子之脂族、環脂族或芳族二胺基甲酸等的二價基團；

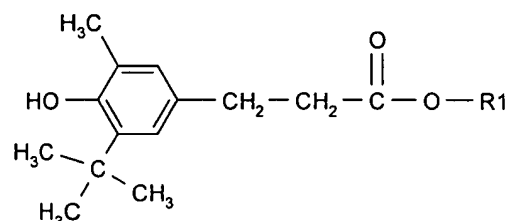
$p$  是 1；

$R_1$  是  $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_5-C_7$  環烷基或苯甲醯基；

$R_2$  是  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_5-C_7$  環烷基或化學式  $-CO-Z$  所示之基團，其中  $Z$  是氫、甲基或苯基。

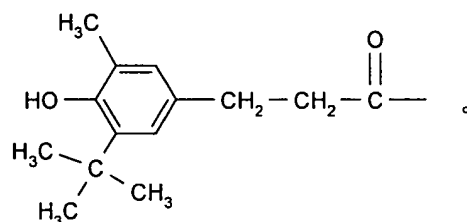
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酚系抗氧化

劑（成分 b）具有化學式 I：



，其中  $R_1$  是  $C_1-C_{20}$  烷基或基團  $-(CH_2-CH_2-O)_nR_2$ ，其中  $n$

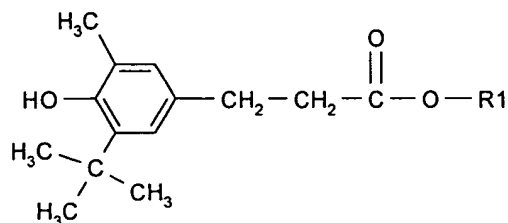
是數字 1-4，而  $R_2$  是基團



11. 一種組成物，其包含：

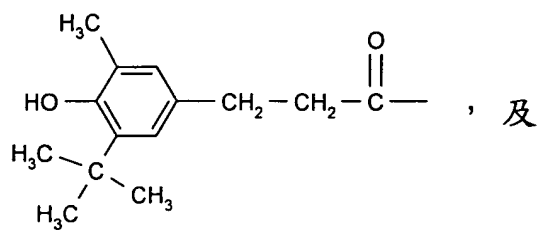
a) 穩定硝醯自由基，

b) 酚系抗氧化劑，其具有化學式 I：



，其中  $R_1$  是  $C_1-C_{20}$  烷基或基

團  $-(CH_2-CH_2-O)_nR_2$ ，其中  $n$  是數字 1-4，而  $R_2$  是基團



c) 氯乙炔。

12. 一種 a) 穩定硝醯基自由基與 b) 酚系抗氧化劑的用途，其係作為氯乙炔聚合方法中之鏈終止混合物。

**拾壹、圖式：**

(無)