



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：92108378

※ 申請日期：95. 4. 11.

※IPC 分類：C08F2/16

壹、發明名稱：(中文/英文)

在聚合反應期間有機起始劑及保護性膠體之共計量

CO-METERING OF ORGANIC INITIATORS AND PROTECTIVE
COLLOIDS DURING POLYMERIZATION REACTIONS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商艾克索諾貝爾公司

AKZO NOBEL N.V.

代表人：(中文/英文)

1. P. C. 夏克威克

P. C. SCHALKWIJK

2. P. H. 凡 戴爾森

P. H. VAN DEURSEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭亞罕市韋伯路 76 號

VELPERWEG 76, NL-6824 BM ARNHEM, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 4 人)**姓 名：(中文/英文)**

1. 漢斯 威斯特梅茲

HANS WESTMIJZE

2. 柯恩 安東昆利司 凡杜佛

KOEN ANTOON KORNELIS VANDUFFEL

3. 蘭伯特 梅蘭布魯哥

LAMBERTUS MEULENBRUGGE

4. 安德瑞 皮特 凡 史文登

ANDREAS PETRUS VAN SWIETEN

住居所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭巴斯曼市伯保倫巷 1 號

BURG. BOREELLAAN 1, 7437 BB BATHMAN, THE
NETHERLANDS

2. 荷蘭度文多市史第文賀夫路 18 號

STEVINHOF 18, 7424 AH DEVENTER, THE NETHERLANDS

3. 荷蘭威司特佛度市喬曼路 11 號

DE GEMEINT 11, 6931 HZ WESTERVOORT, THE
NETHERLANDS

4. 荷蘭威普市瑞納街 6 號

REINALDSTRAAT 6, 6883 HM VELP, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.4.均荷蘭 THE NETHERLANDS

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：

1. 歐洲專利機構; 2002 年 4 月 12 日 ; 02076430.4
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 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：

【技術領域】

本發明係關於一種聚合—或更多種單體之方法，其中在反應溫度將一或更多種有機起始劑計量至聚合混合物中。

【先前技術】

此方法係由 DE-OS-1 570 963 專利得知，其中將起始劑計量至聚合反應器中。使用之起始劑為有機過氧化物，如過氧二碳酸酯。過氧二碳酸酯通常在 54°C 之聚合溫度具有範圍為 3.5 至 4.5 小時之相當長半生期。

比較 DE-OS-1 570 963 專利之方法，在使用 WO 00/17245 專利時聚合速率改良，其中在過氧化物具有 0.05 至 1.0 小時之半生期之溫度，將有機過氧化物計量至聚合反應器中。藉由選擇適當之過氧化物及適當之計量條件，可將聚合熱控制在固定程度，造成高聚合物產率、非常有效之過氧化物使用、及聚合後之低樹脂中殘餘過氧化物含量。未公開之美國專利申請案 60/342,434 揭示一種可有比 WO 00/17245 專利更短之聚合時間之方法。其中教示在過氧化物具有 0.0001 至 0.05 小時之半生期之溫度，將有機過氧化物計量至聚合反應器中。此方法可有更佳之聚合時期熱控制、改良之反應器空間—時間產率、及更低之樹脂中殘餘過氧化物。

然而，在這些反應中發現起始劑效率通常不足，造成相當高之起始劑劑量程度及高含量之不欲分解產物。視分解產物之本性而定，樹脂之味道及/或顏色可能令人無法接

受。亦已知一般具有小於250道耳頓之分子量之殘餘分解產物可能造成起霧(分解產物自樹脂蒸發且在另一個表面上冷凝)，其為不希望的。

在EP 718314專利中揭示用於聚合丙烯酸與甲基丙烯酸單體之二步驟方法，其中在第一步驟中混合4至15重量%範圍之大量保護性膠體且加熱，然後將溶液冷卻及加入單體混合物。在第二步驟中，在有機起始劑存在下將得到之混合物再度加熱。所需之高量保護性膠體造成非常複雜之方法，及用於製造(甲基)丙烯酸聚合物之長反應器時間(約7小時)。

【發明內容】

本發明之目的為提供一種使用低量保護性膠體及較短反應時間之改良及簡單之方法，其克服先行技藝方法之缺點同時生成具所需性質之樹脂，如PVC樹脂之多孔性。

本發明之方法為一種其中在反應溫度將一或更多種有機起始劑總量之至少一部份計量至聚合混合物中，及其中將一或更多種保護性膠體總量之至少一部份計量之方法。

藉由將起始劑與保護性膠體均計量，起始劑之效率改良，而比上列技藝增加聚合速率及縮短聚合時間。此外發現壓力下降速率增加，其更進一步改良可得之反應器空間一時間產率。此外，經由選擇適當之保護性膠體及將保護性膠體及/或過氧化物計量之方式，可增強及較佳地控制聚合物之多孔性。進一步之優點為降低魚眼含量。

其中在聚合反應開始時將全部過氧化物裝入反應混合物

中，及其中將保護性膠體計量至混合物中之方法係由美國專利 5,376,747 得知。此方法目標為製造具有有效降低之魚眼數量而無熱安定性損失之氯乙烯為主聚合物。其並未教示將過氧化物計量以得到較高之聚合速率，亦未敘述更為增強該速率之保護性膠體與過氧化物之共計量。

非結合理論可解釋本發明之作業原理。聚合速率係與起始劑之起始速率 (k_{init}) 有關，其與效率係數 (f) 及分解速率 (k_d) 成正比。分解速率與起始劑之半生期成反比，其與溫度相關活化係數 ($e^{-E_a/RT}$) 成正比。藉由將具有較短半生期之快速起始劑計量可增加聚合速率 (因較高之分解速率 k_d) 對熟悉此技藝者為顯而易知的。據信保護性膠體之計量影響效率係數 f ，特別是對於這些快速起始劑。因此，將起始劑及保護性膠體均計量對聚合速率具有協同增效，而且將其增至比僅改變起始劑或僅保護性膠體大之程度。

依照本發明之方法極適合用於聚合包含氯乙烯單體 (VCM) 之單體混合物。較佳為，依照本發明之方法涉及包含以所有單體重量計為至少 50 重量 % (% w/w) 之 VCM 之單體混合物之聚合。可使用之單體為習知型式且包括氯亞乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯腈、苯乙烯、與 (甲基) 丙烯酸酯。更佳為，至少 80 % w/w 之欲聚合單體係由 VCM 製成，而在最佳方法中，此單體本質上包括 VCM。如此技藝所已知，此方法之聚合溫度主要地決定所得樹脂之分子量。

【實施方式】

一或更多種保護性膠體可用於本發明之方法中。適當保護性膠體之實例為如聚乙烯醇(PVAs)之保護性膠體，例如，其可為具有至少40%，更佳為60%，而且最佳為62%之水解程度，及最多90%，更佳為85%，而且最佳為80%之水解程度之(部份地)皂化聚乙酸乙烯酯。例如，如果使用兩種PVAs，則兩種PVAs可具有類似之水解程度。亦可預見兩種PVAs具有不同之水解程度。第一PVA可具有上述之水解程度。第二PVA可具有至少10%，更佳為20%，而且最佳為30%之水解程度，及最多80%，更佳為70%，而且最佳為60%之水解程度。如果使用超過一種PVA，則所示水解程度通常為所使用產物之重量平均水解程度。雖然該PVA為用於依照本發明方法之較佳保護性膠體，亦可使用其他之習知保護性膠體，如纖維素、水溶性聚合物、油溶性乳化劑、或水溶性乳化劑。此纖維素之實例為甲基纖維素、乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、與羥丙基甲基纖維素。水溶性聚合物之實例為聚丙烯酸、明膠、苯乙烯順丁烯二酸共聚物、與聚乙基吡咯啉酮。油溶性乳化劑為，例如，葡萄糖聚糖單月桂酸酯、葡萄糖聚糖三油酸酯、葡萄糖聚糖單硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、與環氧乙烷－環氧丙烷嵌段共聚物。水溶性乳化劑之實例為聚環氧乙烷葡萄糖聚糖單月桂酸酯、聚環氧乙烷甘油油酸酯、與月桂酸鈉。亦可預見使用二或更多種以上保護性膠體之組合。

保護性膠體可為純形式或在適當溶劑中稀釋，其在PVA之情形較佳為水或水與醇之混合物。水溶液可含至少0.5重

量%，更佳為至少1重量%，而且最佳為至少2重量%之PVA，及最多10%，更佳為最多5重量%，而且最佳為最多4重量%之PVA。

用於依照本發明方法之保護性膠體之量在習知上用於聚合方法之較低範圍內。一般而言，此範圍具有以所使用之欲聚合單體重量計為0.01% w/w，而且更佳為0.02% w/w之保護性膠體之下限，及1% w/w，較佳為0.3% w/w，而且最佳為0.15% w/w之保護性膠體之上限。

在依照本發明之方法中，可使用一或更多種起始劑。這些起始劑可為適合用於聚合方法之任何種類之有機過氧化物，如過氧基二碳酸酯與過氧化乙醯基—環己基—磺醯基。更佳起始劑為快速起始劑，如具有0.0001至1小時之半生期之有機過氧化物。甚至更佳為具有範圍為0.0001至0.5小時之半生期之過氧化物。

用於本發明方法之有機過氧化物之較佳實例為1,1,3,3-四甲基丁基過氧基甲氧基乙酸酯、第三丁基過氧基甲氧基乙酸酯、第三戊基過氧基甲氧基乙酸酯、第三丁基過氧基乙氧基乙酸酯、過氧化二異丁醯基(Trigonox® 187)、過氧化己醯基三甲基乙醯基、過氧化2-乙基丁醯基—異壬醯基、過氧化異丁醯基—月桂醯基、過氧化異丁醯基—異壬醯基、貳(第三丁基過氧基)草酸酯、環十二碳基第三丁基過氧基草酸酯、2,2-貳-2-乙基己醯基過氧基-4-甲基戊烷、2,2-貳-2-乙基丁醯基過氧基-4-甲基戊烷、2,2-貳-(2,2-二甲基丙醯基過氧基)-4-甲基戊烷、1-(2-乙基己醯基過氧

基)-1,3-二甲基丁基-1-過氧基三甲基乙酸酯(Trigonox® 267)或2,4,4-三甲基戊基-2-過氧基新癸酸酯(Trigonox® 423)、過氧基新癸酸第三戊酯(Trigonox® 123)、過氧基新癸酸第三丁酯(Trigonox® 23)、苯(間,對)二(2-異丙基-2-過氧基新癸酸酯)、2-甲基-4-羥基戊烷-2-過氧基新癸酸酯、過氧基新癸酸 α -異丙苯酯(Trigonox® 99),及過氧基二碳酸酯,如二第二丁基過氧基二碳酸酯(Trigonox® SBP)、二(4-第三丁基環己基)過氧基二碳酸酯(Perkadox® 16)與二(2-乙基己基)過氧基二碳酸酯(Trigonox® EHP)。

亦可使用在聚合物溫度具有範圍為0.0001至1小時之半生期之其他有機過氧化物。過氧化物是否適當及具有所需半生期可在單氯苯中由習知熱分解研究決定,如此技藝所已知(例如,參見得自Akzo Nobel之手冊"Initiators for high polymers",代碼10013921001)。

在本發明之方法中,在將反應器內容物加熱至所需聚合溫度之聚合階段時(所謂之冷開始法),使用快速起始劑並非非常有效。然而,如果需要,在此階段可使用一或更多種快速及/或較習知起始劑。如果使用習知起始劑,則較佳為在所有用於此方法之單體之轉化(或聚合程度)低於80%,較佳為低於50%,更佳為低於30%,甚至更佳為低於10%,而且最佳為低於2%時,在加熱步驟前或恰在之後將此起始劑引入反應混合物中。

如果在或接近聚合溫度調配反應混合物(所謂之溫開始法),則無需在開始時加入特定量之起始劑而其餘隨時間計

量。然而，亦在溫起始法中，在反應混合物形成後立即加入至多 60% w/w，更佳為至多 40% w/w，甚至更佳為至多 25% w/w，甚至更佳為至多 10% w/w，甚至更佳為至多 4% w/w，甚至更佳為至多 2% w/w，而且最佳為至多 1% w/w 之所有起始劑，其餘隨時間計量，為有益的。如果特定量之聚合起始劑(自由基捕捉物種)存在於反應混合物中，則此步驟特佳。如果存在此自由基清除劑，例如，因為其隨一般作為安定劑之單體引入，則起初計量之起始劑與該安定劑反應，如此防止聚合反應延後開始。

用於依照本發明方法之起始劑(或多種起始劑)之量在習知上用於聚合方法之範圍內。一般而言，此範圍具有以所使用欲聚合之單體重量計為 0.01% w/w 起始劑之下限，而且更佳為 0.02% w/w，及 1% w/w 起始劑之上限，較佳為 0.3% w/w；最佳為 0.2% w/w。

起始劑係以純形式，或較佳為稀釋溶液或分散液(如懸浮液或乳液)之形式計量至反應器中。一或更多種適當溶劑可用以稀釋起始劑。較佳為，此溶劑易在聚合方法後將聚合物加工之步驟時去除，如醇，或者其具有可接受將其留置作為最終聚合物中殘基之本性，如在溶劑為最終樹脂所需塑性劑之情形。此外，此溶劑不負面地影響溶於其中之起始劑之熱安定性為有利的，但未必需要，其可由分析該溶劑中之起始劑之半生期溫度而證明。此溶劑之實例為異十二碳烷。如果將起始劑分散液計量，則分散液可為起始劑本身或起始劑溶液，較佳為在該適當溶劑中。較佳為，分

散液為水性分散液。較佳為，起始劑係以至少0.1% w/w，更佳為0.5% w/w，而且最佳為2% w/w，及最多75% w/w，更佳為最多60% w/w，甚至更佳為最多50% w/w，甚至更佳為最多25% w/w，而且最佳為15% w/w之濃度計量。較稀之起始劑溶液或分散液確保起始劑與聚合混合物快速混合，如此導致較有效之起始劑使用，其對於所使用之快速起始劑為重要的。

在聚合反應期間，可在聚合溫度同時或以交錯方式或無序循序地分別將快速起始劑與保護性膠體加入。在冷開始或溫開始法時期，一部份之保護性膠體可在加入起始劑之前加入反應混合物。如此確保欲聚合之單體適當地分散於反應混合物中。此部份可為保護性膠體總量之至少1%，較佳為至少5%，而且最佳為至少10%，及最多50%，較佳為最多30%，而且最佳為最多20%。然後如下所述加入其餘之部份。

部份之起始劑與保護性膠體可在至少2個，較佳為至少4個，更佳為至少10個，而且最佳為至少20個時段，以交錯方式或無序循序地分別地加入反應器中。起始劑之量可為相同或可隨各份或隨起始劑份數而不同。其可不同使得各後續(數量)之起始劑部份如所需含較多(或較少)之起始劑。各膠體部份內之保護性膠體量可為相同或以類似起始劑部份之方式個別地或分組不同。

快速起始劑及保護性膠體之計量亦可同時進行，而且其可經其中聚合用於方法中之所有單體之至少20%，較佳為

至少40%，更佳為至少60%之時間，間斷地或連續地完成。如果選擇間斷操作，則在聚合溫度有至少2個，較佳為至少4個，更佳為至少10個，而且最佳為至少20個將起始劑及保護性膠體計量之時段。如果需要，可組合間斷及連續操作，使得將起始劑及/或保護性膠體間斷地計量特定(較長或較短)時間。最佳為，在已聚合至少1%，較佳為至少5%，更佳為至少10%，甚至更佳為至少20%，最佳為至少30%之單體後，將起始劑及保護性膠體連續地及/或間斷地計量，及在計量期間聚合至少10%，較佳為至少20%，更佳為至少30%，而且最佳為至少50%之用於此方法之所有單體。

起始劑及保護性膠體之量在各份或間斷地計量之數個部份中可為相同或可不同(亦為彼此相對)。其可改變使得各後續起始劑部份如所需含較多(或較少)之起始劑。在將起始劑及保護性膠體連續地計量時，在計量期間其量可固定或其可逐漸增加(或降低)；亦在此情形，起始劑及保護性膠體之量可彼此不同，在此方法中兩種成分之一可保持為固定量。視情況地但較不需要，將調配之起始劑及/或保護性膠體組合水及/或單體，例如，以抵消聚合混合物體積之減少，或利於起始劑轉移至欲聚合之單體。

較佳為，在任何適當之反應器入口進行起始劑與PVA之計量。此入口可如所需位於反應混合物表面之上或之下。起始劑及/或保護性膠體可經兩個個別之入口分別地加入反應器中，或者其可預先混合及經一個入口進入反應器中。如果在聚合方法期間加入水，例如，補償由於聚合反

應造成之反應器內容物收縮，則使用將水計量之管線將起始劑及/或保護性膠體計量亦為有利的。亦可預見反應器包含多個位於該反應器週邊不同部份之入口，以確保反應混合物中較佳、較快及較均勻之起始劑及/或保護性膠體混合。如果反應器進一步包含回流冷凝器，則意圖經回流冷凝器經一或更多個入口將保護性膠體加入反應混合物中。

此聚合方法可如其中反應混合物主要為單體之團塊法，或如其中反應混合物一般為單體於水中之(微)懸浮液之更佳懸浮液法，或如其中單體一般在水中乳化之乳液或微乳液法而進行。在這些方法中可使用可用之添加劑。例如，如果單體係以水中懸浮液之形式存在，則可存在如界面活性劑、防污劑、pH緩衝劑等之可用添加劑。視所需聚合物之型式而定，各上述方法可能較佳。由於需要低量之保護性膠體，依照本發明之方法特別適合用於微懸浮液或懸浮液法。最佳為，其為懸浮液聚合法。

該團塊及較佳之懸浮液法可分批或在連續反應器中進行。在分批方法中，單體之聚合係在一個反應器中開始及結束，然後自反應器移除所得聚合物且隔離。此聚合方法亦可在連續反應器中進行，進入反應器之單體量在離開反應器前保留在反應器中特定之時間，即，停留時間。選擇停留時間使其夠長，而使進入反應器之單體量之至少1%，較佳為至少5%，而且最佳為至少10%，及最多99%，較佳為最多96%，更佳為最多90%，而且最佳為最多85%在離開反應器前聚合。將所得聚合物至少部份地自反應器移除或

自流出之流體，繼而隔離。在移除聚合物時，將新的單體部份加入反應器，以至少部份地補償移除單體之聚合量。以此方式，比分批方法進一步改良空間－時間產率。

依照本發明之方法可在4小時內，較佳為在3小時內，更佳為在2小時內，而且最佳為在1小時內實行聚合反應。聚合時間可定義為單體仍以顯著之聚合速率聚合之期間。在壓力下降後觀察到反應器中壓力固定之情形，聚合時間至少部份地包含此固定壓力時間。在連續方法中，壓力不下降或僅稍微下降，使得事實上反應器始終具有固定壓力。在此情形，所形成聚合物相對每小時全部加入單體之百分比(w/w)、或每小時轉化之單體相對每小時全部加入單體之百分比(w/w)產生聚合速率之良好指標。該聚合時間視所使用起始劑之量與型式、保護性膠體之量與型式、將保護性膠體及起始劑計量之方式、反應溫度等而定。選擇正確參數可使該時間最短，如此進一步改良反應器空間－時間產率。

在聚合後，如此技藝一般所見將所得(共)聚合物加工。例如，使依照本發明藉懸浮液聚合得到之聚合物接受一般之乾燥及篩選步驟。所得樹脂較佳為特徵在於其恰在60°C乾燥1小時及篩選後，含少於50 ppm之殘留起始劑，更佳為少於40 ppm，而且最佳為少於25 ppm之起始劑。發現樹脂呈優良熱安定性，如依照ISO 182-2 (1990E)以Matrastat® PSD260測試烤箱所測量。改良之熱安定性證明樹脂在接受熔化處理步驟，例如，形成成形物件時，幾乎不變色。

以下提出證明在PVC懸浮液聚合時期在過氧化物之連續計量中，PVA共計量之意料外效果之非限制性實例。實例並未最適化。

實驗

在標準懸浮液聚合實驗中，將裝有阻板、三葉攪拌器、壓力信號轉換器、氯乙烯(VCM)進料管線、及氮沖洗管線之控溫1-公升不銹鋼Buchi反應器裝以：425克之去礦質水、去礦質水中5%溶液之Alcotex® B72(聚乙酸乙酯/醇)，其量及計量步驟(溫開始及連續過氧化物計量)如表1與2所述，而且使用氮加壓至15巴。如果未觀察到漏氣，則將反應器排氣且以氮加壓至至多5巴三次以清洗實際上所有之空氣。其次將反應器排氣且裝以250克得自Akzo Nobel Salt & Basics之VCM，繼而在30-60分鐘內將反應器加熱至聚合溫度。起始劑及保護性膠體量與計量步驟亦如表1與2所述。在反應器中壓力下降2-3巴或4.5小時之反應時間後，視何者先，持續聚合又半小時而不將起始劑及/或保護性膠體量計量，然後將反應器冷卻至20-25°C，排氣，及清除實際上所有之殘餘VCM。在過濾、清洗、及乾燥(使用流體化床在60°C 1小時)後得到聚合物。直到反應器中壓力下降之時間為固定壓力時間(CPT)。使用以上之實驗設定，CPT相差5分鐘視為顯著。

測量在聚合方法期間形成之熱且將形成之熱冷卻。在特定時間產生越多熱，則越難以控制反應混合物之溫度。低熱峰及高聚合物產率較佳，因為可得反應器之空間—時間

產率之最適值。

實例

使用兩種起始劑，即，Trigonox® 187與Trigonox® 267。各個別起始劑之計量步驟及聚合結果報告於表1與2。

在到達聚合溫度後，經所述之期間將每百萬份VCM(以0.8% w/w 甲醇溶液而計量)之表列Trigonox® 187(或Trigonox® 267)部份計量。在第一次計量後，將計量速度降至較低之程度(參見表列之量及時間)。在PVA共計量之情形，混合Trigonox® 187(或Trigonox® 267)與PVA溶液於水中之溶液且連續地攪拌。

表1：依照連續計量步驟在57°C使用Trigonox® 187之VCM懸浮液聚合之結果。

	實例1	比較例
	將過氧化物與PVA溶液連續計量	將過氧化物連續計量
PVA 使用量	在加熱前加入200 ppm，繼而在220分鐘內隨過氧化物一起將800 ppm計量	在2分鐘聚合時間內加入1,000 ppm
過氧化 物使用量	對VCM為1,000 ppm	對VCM為1,000 ppm
過氧化物 計量部份	經12分鐘加入330 ppm過氧化物，繼而經220分鐘加入670 ppm	經12分鐘加入330 ppm過氧化物，繼而經245分鐘加入670 ppm
固定壓 力時間	195分鐘	215分鐘

壓力下降速率	4.5巴/小時	4巴/小時
聚合時間	4.5小時	4.8小時
PVC產率	86%	87%

表 2：依照連續過氧化物計量步驟在 57°C 使用 Trigonox® 267 之 VCM 懸浮液聚合之結果。

	實例2	比較例
	將過氧化物與PVA溶液連續計量	將過氧化物連續計量
PVA使用量	在加熱前加入200 ppm， 繼而在120分鐘內隨過氧化物一起將800 ppm計量	在2分鐘聚合時間內加入1,000 ppm
過氧化物使用量	對VCM為1,600 ppm	對VCM為1,600 ppm
過氧化物計量部份	經15分鐘加入480 ppm過氧化物，繼而經120分鐘加入1,120 ppm	經15分鐘加入480 ppm過氧化物，繼而經120分鐘加入1,120 ppm
固定壓力時間	115分鐘	120分鐘
壓力下降速率	3巴/小時	2巴/小時
聚合時間	3.2小時	3.5小時
PVC產率	87%	83%
PVC多孔性 (DOP吸收)	21.9%	15.2%

實例 1 與 2 顯示，將過氧化物與 PVA 共計量造成顯著較短

之CPT，表示較快之聚合速率造成較短之聚合時間及較快之壓力下降。事實上，在將過氧化物與PVA共計量時，可使用較少之過氧化物得到類似之反應器空間－時間產率(PVC產率)。表2進一步顯示共計量導致所得聚合物之顯著改良之多孔性。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種其中將起始劑及保護性膠體均計量至聚合混合物中之方法。此計量方式可改良對聚合速率之控制及改良反應器空間－時間產率，而且此方法使聚合物具相當高之多孔性。

陸、英文發明摘要：

The invention pertains to a process wherein initiators and protective colloids are both metered to a polymerization mixture. This manner of metering allows for improved control of the polymerization rate and an improved reactor space-time yield, and the process will render a polymer with a relatively high porosity.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()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：

98年9月17日修(正)正本

拾、申請專利範圍：

1. 一種將包含至少一種單體之聚合混合物聚合之方法，其中在聚合溫度將至少一種有機起始劑及以欲聚合之單體重量計為 0.01-1 重量 % 之保護性膠體計量至聚合混合物中。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種單體為氯乙烯。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中保護性膠體為聚乙二醇。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中保護性膠體為具 40 至 90 % 間之水解程度之皂化聚乙酸乙烯酯。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中有機起始劑在聚合溫度具有 0.0001 小時至 1 小時。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中有機起始劑在聚合溫度具有 0.0001 小時至 0.5 小時之半生期。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將起始劑及保護性膠體至少部份地同時計量。
8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中起始劑及保護性膠體之計量受到控制，使得使用到反應器之最大冷卻力。
9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在用於聚合之所有單體之至少 20 % 聚合之期間內，將至少部份之起始劑及至少部份之保護性膠體間斷地及 / 或連續地計量。
10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在已聚合至少

1%之單體後，將至少部份之起始劑及保護性膠體間斷地及/或連續地計量，及其中在計量期間，聚合用於此方法中之所有單體之至少10%。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中在已聚合至少5%之單體後，將至少部份之起始劑及保護性膠體間斷地及/或連續地計量。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中在已聚合至少10%之單體後，將至少部份之起始劑及保護性膠體間斷地及/或連續地計量。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在已聚合至少20%之單體後，將至少部份之起始劑及保護性膠體間斷地及/或連續地計量。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在已聚合至少30%之單體後，將至少部份之起始劑及保護性膠體間斷地及/或連續地計量。

15. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中在計量期間，聚合用於此方法中之所有單體之至少20%。

16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中在計量期間，聚合用於此方法中之所有單體之至少30%。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中在計量期間，聚合用於此方法中之所有單體之至少50%。

18. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中分批方法之聚合時間或連續方法之停留時間比4小時短。