

發明專利說明書 200424217

(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：92115675

※ 申請日期：92-06-10

※IPC 分類：C08F 2/32

壹、發明名稱：(中文/英文)

使用特定引發系統所增加的聚合作用反應器產量

INCREASED POLYMERIZATION REACTOR OUTPUT BY USING A
SPECIFIC INITIATING SYSTEM

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 威斯特米擇

HANS WESTMIJZE

2. 蘭伯祖思 靡蘭博拉基

LAMBERTUS MEULENBRUGGE

3. 恐 安吐 樞泥里思 范獨費爾

KOEN ANTOON KORNELIS VANDUFFEL

4. 安祖亞思 皮特拉思 范 思唯登

ANDREAS PETRUS VAN SWIETEN

住居所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭巴思蒙市波哥巴麗蘭路 1 號

BURG. BOREELLAAN 1, 7437 BB BATHMEN,
THE NETHERLANDS

2. 荷蘭威斯特佛特市戴哲盟印街 11 號

DE GEMEINT 11, 6931 HZ WESTERVOORT,
THE NETHERLANDS

3. 荷蘭丹佛特市史帝文赫夫 18 號

STEVINHOF 18, 7424 AH DEVENTER, THE NETHERLANDS

4. 荷蘭維爾波市雷印阿耳得路 6 號

REINALDSTRAAT 6, 6883 HM VELP, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

1.-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；2003 年 05 月 01 日；03076390.8

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. 歐洲專利機構；2003 年 05 月 01 日；03076390.8

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】

本發明有關一種以具特定冷卻容量之反應器中聚合一或多種單體之方法，其中該冷卻容量限制了該反應器之空間時間產量。

【先前技術】

DE-OS-1 570 963揭示將起始劑視情況與溶劑混合加入欲經由水蒸氣聚合之混合物中。此專利申請暗中舉例之有機過氧化物為過氧基二碳酸酯及乙醯基-環己基-磺醯基-過氧化物(ACSP)。此DE-OS-1 570 963之專利發現可解決工業上之數種問題。然而，該方法仍有聚合反應加熱高峰控制不足之問題且由於冷卻容量反應而使空間時間產量小於反應器之最佳空間時間產量。據此，需要不具有該等缺點之不同方法。

類似地，EP-A-0 096 365揭示在聚合反應期間如何以三部份添加過氧化物。又，其報導控制隨後產生之熱具有困難性。

JP-A-07082304揭示一種其中在聚合反應起始時使用第一種過氧化物之方法。隨後在該方法中，當使用回流冷凝管作為額外冷卻裝置時，於該反應器中添加第二種過氧化物以更有效率地利用冷凝器之該額外冷卻容量。由於第一種過氧化物仍以習知量使用因此僅可使用限制量之第二種過氧化物。藉由該添加第二種過氧化物，使得聚合反應時間自其中僅使用第一種過氧化物之習知方法之5小時又3分

鐘降低至其中又使用第二種過氧化物之方法之4小時又17分鐘。雖然比習知技藝有明顯改良，所獲得之時間仍被認為低於所需者。即使預期可獲得較高之時間空間產量。

再者，習知技藝之上述方法非常不適合增加極大聚合反應器之空間時間產量，尤其是至少15米³，更特別是至少20米³之容量者，其中安全邊際係維持成避免聚合反應內容物"過速(running away)"，意指由於過量熱發展，使反應器內容物加熱至高於其設定之溫度，引起更多習知過氧化物分解，其引起聚合反應速率進一步增加，因此發生自我加速至達反應器內容物欲停止或傾倒之點或使反應器破裂。

【發明內容】

本發明有關一種其中可解決該等問題之新穎方法。更詳言之，已發現藉由選擇適當量之在聚合反應開始時加入之起始劑及隨後添加之起始劑之適當添加條件，可獲得其中聚合反應速率可極良好控制且因此聚合反應之熱可維持在最大冷卻容量、獲得最佳反應器空間時間產量、極有效率之過氧化物利用率及聚合後樹脂中極低殘留過氧化物量之聚合反應。再者，在聚合反應開始時加入較少習知第一種起始劑，發現該第一種起始劑在單體上之分布獲得改良。尤其對懸浮及乳液聚合反應製程而言，發現可獲得較低缺陷如魚眼之聚合物顆粒，該缺陷被認為係因單體滴液中過氧化物濃度太高所引起。此效果可藉同時計量起始劑及保護性膠體兩者而增大。此外，經由選擇適當保護性膠體及計量保護性膠體及/或過氧化物之方式可增進聚合物之孔

隙度且獲得較佳控制。

與在聚合反應起始時添加所有起始劑之以最大速率進行之方法相較，此新穎方法特徵為在聚合反應開始時添加至多90莫耳%之該起始劑(或起始劑混合物)，且在聚合反應製程期間於聚合混合物中添加第二種起始劑，其量為在至少部分其於聚合反應製程期間可利用最大冷卻容量之量，該第二種起始劑之穩定溫度比開始時添加之第一種起始劑之溫度低且在聚合溫度之半生期自0.0001小時至1.0小時。藉由控制過氧化物添加速率、改良反應器空間時間產量及極經濟之起始劑使用而可精確地控制聚合反應速率及相關之聚合反應熱產生(且據此亦可控制聚合反應溫度)。若在聚合開始時添加之起始劑量小心地選擇，又發現可明顯減少或移除過速之安全性邊際，其為習知方法中所需者，且製程可在聚合反應熱非常接近或甚至暫時超過該冷卻容量之速率下進行，而不會觀察到過速現象。依據本發明方法，反應混合物之確實溫度不達到比所需聚合溫度高 8°C 以上之溫度。較好，聚合反應混合物之過沖(overshoot)溫度小於 5°C ，更好小於 3°C ，甚至更佳小於 1°C 。最好，聚合混合物之確實溫度維持在所需溫度。

聚合反應起始時添加之起始劑量必須為在最大冷卻容量之相同製程中所用之該起始劑之最大量之至多90重量%(%w/w)。較好為該最大量之至多80% w/w，更好至多70% w/w，且最好至多65% w/w。製程期間，第一種起始劑之量愈低，聚合反應速率控制愈佳(且據此控制聚合反應熱)。本

文所用之"最大冷卻容量"係利用其習知意義，為當1)該反應混合物之溫度等於最大可容許聚合溫度(一般接近預設之聚合溫度)及2)該冷卻容量在正常聚合條件下係在其最大量時(一般為其中冷卻介質在正常聚合條件下在其最低溫時以最大速率流動之狀況)，可自聚合反應混合物移除最大量熱。

使用之第二種起始劑量較好至少0.01重量%(% w/w)，更好至少0.015% w/w，且最好至少0.02% w/w，所有均基於製程中聚合之單體重量為主。

需注意WO 00/17245揭示一種其中起始劑在基本上所有起始劑之半生期自0.05至1.0小時之溫度下添加至聚合反應器之方法。在未預先公告之申請案PCT/EP02/14516中，使用在聚合溫度之半生期自0.0001小時至0.050小時之極快速有機起始劑，以獲得改良之聚合反應速率控制、較高之聚合速率、獲得增加之聚合反應器之空間時間產量，並導致製程可獲得具有極低殘留起始劑量之聚合物。然而，該等方法發現需要使用大量之快速或極快速過氧化物，因為起始劑效率低於在開始時加入之習知過氧化物。而本發明，所用之快速或極快速過氧化物量低於WO 00/17245及PCT/EP02/14516所揭示者。又，與WO 00/17245及PCT/EP02/14516之相同聚合時間相較，發現本發明方法所需之活性氧總量可降低。因此，本發明方法更經濟且可產生較少起始物之分解產物之聚合物，因此可獲得具有改良之特殊感覺性質，尤其是味道。又，已知分子量小於250道爾吞之殘留

分解產物可引起不期望之模糊(該分解之產物自樹脂蒸發並冷凝在其他表面)。又觀察到本發明方法可獲得起始劑在單體上之較佳分布，尤其當聚合反應為分散液聚合反應如乳液或懸浮液聚合反應時，可獲得具有改良性質之聚合物。尤其聚合物之分子量及/或分子量分布及/或魚眼數量(源自單體滴液存在有太高過氧化物濃度時之聚合反應)可獲得改良。

本發明極適合用以聚合包括氯乙烯單體(VCM)之單體混合物。較好，本發明方法包含使包括至少50重量%(% w/w) VCM之單體混合物聚合，該量係以所有單體之重量計。可用之輔單體為習知種類且包含偏氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丙烯腈、苯乙烯及(甲基)丙烯酸酯。更好，至少80% w/w之欲聚合單體係由VCM所構成，而最佳方法中，該單體基本上由VCM所構成。如本技藝所知，此方法之聚合溫度大程度地可決定所得樹脂之分子量。

需了解"添加"一詞係用以描述在聚合條件下將起始劑添加至聚合反應混合物中之步驟。聚合反應期間內可間續地進行該添加，意指於反應混合物中添加至少兩部分之起始劑，或其可連續添加，意指某段期間內起始劑連續添加至反應混合物中，或該等技術之任何組合。此技術之組合實例包含例如其中先連續添加起始劑，接著停止添加，且接著又再度連續添加之方法。若選擇間續操作，則在起始物添加之聚合溫度下至少有2種、較好至少4種、更好至少10種及最好至少20種單體。最好，自聚合反應開始時連續及/

或間續添加過氧化物，較好在單體已聚合至少5%時，較不好聚合至少10%，甚至更不好聚合至少20%後添加，且添加期間製程中所用之所有單體之至少2、較好至少5、更好至少10%、更好至少20%、更好至少40%且最好至少60%被聚合。

本發明方法中，可使用一或多種起始劑，較好起始劑係選自有機過氧化物，但其亦可選自習知偶氮起始劑。本發明方法中可用之過氧化物較佳實例如下：

- 在35-70°C，較好40-65°C之聚合反應為1,1,3,3-四甲基丁基過氧基甲氧基乙酸酯、或己醯基三甲基乙醯基過氧化物；
- 在40-85°C，較好45-80°C之聚合反應為二異丁醯基過氧化物、雙(第三丁基過氧基)草酸酯或2,2-雙(2,2-二甲基丙醯基過氧基)-4-甲基戊烷；
- 在53-99°C，較好60-95°C之聚合反應為 α -枯基過氧基新癸酸酯、2-(2,2-二甲基丙醯基過氧基)-2-(2-乙基己醯基過氧基)-4-甲基戊烷或2,4,4-三甲基戊基-2-過氧基新癸酸酯；及
- 在62-107°C，較好75-100°C之聚合反應為第三戊基、第三丁基過氧基新癸酸酯或過氧基二碳酸酯。

亦可使用其他過氧化物。其半生期可藉在單氯苯中之習知熱分解研究而測定，其為本技藝悉知者(參見例如得自Akzo諾貝爾公司之小冊"高聚合物之起始劑"之編號10737)

。本文所用之聚合溫度一詞使用習知涵義且代表其中主要

單體聚合期間之平均溫度。有疑義時，其為非最先且非最後5%單體聚合之聚合期間內之平均溫度。

較好，聚合開始時，意指高達10%單體已聚合時，較好當高達5%單體已聚合時，更好達2%單體已聚合時，甚至更好達約1%單體已聚合，最好為實質上並無單體尚未被聚合時，添加之起始劑半生期(在聚合溫度下於單氯苯中測量時)自約0.1小時至10.0小時。更好，實質上所用之所有過氧化物之半生期為0.2至5.0小時，甚至更好0.4至2.0小時，最好0.5至1.0小時。第一種起始劑可為起始劑之混合物，但混合物中起始劑之重量平均半生期在0.1-10小時範圍。

需注意當使用"聚合溫度"一詞時，其為所有單體中大部分(亦即大於50% w/w，較好大於60% w/w，最好大於75% w/w之單體可聚合)可聚合之溫度。已知聚合溫度設定點可隨時間改變。對氯乙烯聚合之已知聚合溫度變化包含當聚合開始時企圖較高之溫度及/或因壓降而需要之較高溫，兩者均用以增加反應器產量。若採用聚合溫度變化，則聚合溫度被視為經時之平均溫度。本發明方法中亦須注意開始時及壓降階段期間之聚合溫度設定點可高於平均聚合溫度設定點。

較好聚合期間添加之第二種起始劑之半生期(在聚合溫度下於單氯苯中測量時)自約0.0001小時至1.0小時。更好，實質上所用之所有過氧化物之半生期為0.0005至0.8小時，甚至更好0.001至0.5小時，最好0.005至0.35小時。第二種起始劑可為氧化還原起始劑系統。此例中，本發明可添加還

原劑、氧化劑或兩者。對此氧化還原系統而言，該氧化還原系統之半生期為當系統之所有成分存在時所測量之半生期。但，鑒於氧化還原系統典型上含重金屬及/或不期望之還原劑，因此本發明之起始劑較好不為氧化還原起始系統。該第二種起始劑可為單一起始劑或數種起始劑之混合物。若使用混合物，該混合物之所有起始劑需滿足半生期需求。若使用第二種起始劑之混合物，則較好混合物之所有起始劑比第一種起始劑更不具溫度穩定。若第一種起始劑為起始劑之混合物，則較好第二種起始劑比該混合物中所有起始劑更不具溫度穩定。若第一種及第二種起始劑均由起始劑混合物所構成，則較好第二種混合物之最熱穩定之起始劑比第一種混合物之最不穩定起始劑更不安定。

較佳具體例中，本發明有關其中聚合混合物在低於反應(聚合)溫度之溫度調配且隨後加熱達所需反應溫度之方法。此開始時冷卻之方法中，第一種起始劑在上述定義之開始時添加。但此方法在加熱上升期間亦可添加些許更具反應性之起始劑，因為其可推動反應混合物溫度上升。較好，在加熱上升期開始時，以聚合期間所用之第二種起始物總重量為準，存在有0-60重量%(% w/w)，更好5-40% w/w，最好5-20% w/w之過氧化物，而其餘起始劑則在至少1、較好2且更好2-4小時內添加，視聚合反應時間而定。更好，剩餘過氧化物係自反應混合物溫度控制在所需反應溫度之期間內添加。開始時組合使用第一種起始劑及少量第二種起始劑可快速加熱且開始聚合，因為該等起始劑在聚合

混合物加熱期間已(部分)分解。當聚合混合物達到聚合溫度時，剩餘過氧化物可添加至混合物中以控制進一步之聚合速率。較好，該添加係連續，較好以可變速率，因為此可最精確控制聚合速率及恆定之聚合熱輸出。第一種及第二種起始劑組合確保最高之起始劑效率及空間時間反應器產量。

另一較佳具體例中，反應混合物在或接近聚合溫度下調配。此方法中(後文稱文開始時溫熱之方法)，開始時未必須添加某量之第二種起始劑，而剩餘則隨時間添加。然而，此開始時溫熱之方法中，在形成反應混合物後可立即添加達30% w/w，較好達20% w/w，最好達10% w/w之第二種起始劑，其餘則隨時間添加。若使用此程序，則第二種起始劑較好作為最後成分添加。當反應混合物中存在有某量之聚合起始劑(自由基捕捉物種)，此程序尤其佳。若存在此自由基清除劑，例如因為其隨其中一般使用安定劑之單體一起導入，因此最初添加之過氧化物將與該清除劑反應，因而避免聚合反應起始延遲。

再者較佳為聚合溫度到達後此方法中存在兩步驟。第一步驟中持續達90分鐘，較好達60分鐘，且更好達45分鐘且最小持續時間為1分鐘，較好5分鐘，更好10分鐘期間，添加所有第二種起始劑之1至60% w/w，較好5至40% w/w，使得所需冷卻容量，較好為最大容量，更好由安全觀點可接受之最大冷卻容量可在此添加步驟結束時達成。接著，第二步驟中，添加第二種起始劑(隨時間添加)以可符合所需冷

卻容量，較好為最大容量，更好由安全觀點可接受之最大冷卻容量之方式控制聚合反應。典型上，此意指至少部分之該第二步驟包含在10% w/w以上，較好25% w/w以上且更好40% w/w以上之欲聚合單體轉化時添加起始劑。

本發明方法中所用之第一種及第二種起始劑總量在習知用於聚合反應方法之範圍。一般，使用欲聚合單體重量之0.01至1% w/w起始劑，更好0.01-0.5% w/w。

添加至反應器之第二種起始劑一部分可為純態，或較好為稀溶液或分散液(如懸浮液或乳液)態。可使用一或多種適宜溶劑以稀釋起始劑。較好，此溶液在聚合反應後處理聚合物之步驟期間易於移除(如醇)，或其性質上為殘留在最終聚合物中時為可接受者。再者，有利地是(但未必需要)此溶劑對溶於其中之起始劑熱安定性無不良影響，其可藉分析起始劑在該溶劑中之半生期溫度而證實。適宜溶劑實例為異十二碳烷。若添加起始劑分散液，則分散液可為起始劑本身或起始劑溶液(較好在該適宜溶劑中)。較好，該分散液為水分散液。較好，該起始劑以0.1至60% w/w，更好0.5至25% w/w且最好2至15% w/w之濃度添加。更稀之起始劑溶液或分散液確保快速混合該過氧化物及聚合混合物，其導致更有效率地利用過氧化物。其亦可使第二種起始劑與保護性膠體一起添加。為了改良聚合方法之時間空間產量，在壓力下降開始後之方法期間及/或壓力下降期間添加至少部分之第二種起始劑，其中該壓力下降係由於單體耗竭之故。"壓力下降開始後及/或壓力下降期間"一詞意指聚合

反應器壓力降低期間之時間，包含確實觀察到壓力下降前之30分鐘，較好20分鐘，更好10分鐘且最好5分鐘。最好，當壓力低於相同溫度早期所觀察到之壓力時開始添加起始劑。壓力下降開始後及/或壓力下降期間之添加係添加在聚合溫度時之半生期小於1小時之第二種起始劑，因為在所形成之聚合物中留有相對小殘留量之起始劑。為了降低殘留量，較好添加在聚合溫度具有半生期小於0.05小時之極快速第二種起始劑。然而，亦可利用較慢之起始劑。此例中較好可添加可中和或破壞任何隨後步驟中殘留起始劑之清除劑至聚合物中起始劑殘留量為可接受之程度。當使用快速及/或極快速過氧化物時，亦期望添加清除劑。

較好，在反應器之任何適當入口可進行添加。若聚合方法過程中添加水，例如為了補償反應器內容物因聚合反應而縮小，宜使用管線經由此添加水及添加起始劑。需注意若起始劑形成過快，則可將該起始劑之原料添加至管子或支撐容器中，由其中該起始劑接著饋入聚合混合物中。或者(但較不期望)，為其中原料添加至聚合混合物之方法。所有例中，較好於進料管加入攪拌設備及/或熱交換器以使效率最佳。

需注意，由於使用更安定之第一種起始劑，使本發明方法進行至在2小時期間內聚合所有單體之80%或以上之方式較不佳。此短聚合時間將使殘留之第一種起始劑量太高。

該聚合方法可為其中反應混合物主要為單體之塊狀方法或其中反應混合物一般為單體在水中之懸浮液之懸浮液方

法或其中單體一般於水中乳化之乳液或微乳液方法。較好，本方法為塊狀、懸浮液或乳液方法。最好其為懸浮液聚合方法。該等方法中，必須使用一般添加劑。例如，若單體以在水中之懸浮液態存在，則可存在一般添加劑如界面活性劑、保護性膠體、防污劑、pH-緩衝劑等。視所需之聚合物種類而定，各上述方法可能較佳。

本發明方法中可使用一或多種保護性膠體。適宜保護性膠體實例為保護性膠體如聚乙烯醇(PVAs)，其可為例如水解度至少40%，更好至少60%且最好62%且水解度至多90%，更好85%且最好80%之(部分)皂化之聚乙酸乙烯酯。例如若利用兩種PVAs，則兩種PVAs可具有類似水解度。亦可想像兩種PVAs具有不同水解度。第一種PVA可具有上述之水解度。第二種PVA可具有至少10%，更好20%且最好30%之水解度，且至多80%，更好70%且最好60%之水解度。若使用一種以上之PVA，則所示水解度一般為所用產物之重量平均水解度。雖然該PVA對本發明方法為較佳之保護性膠體，其亦可使用其他習知保護性膠體，如纖維素、水可溶聚合物、油可溶乳化劑或水可溶乳化劑。此纖維素實例為甲基纖維素、乙基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素及羥丙基甲基纖維素。水可溶聚合物實例為聚丙烯酸、苯乙烯順丁烯二酸共聚物、及聚乙烯吡咯酮。油可溶乳化劑為例如山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、酐由三硬脂酸酯及環氧乙烷-環氧丙烷嵌段共聚物。水可溶乳化劑實例為聚氧乙烯山梨糖醇

酞單月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯及月桂酸鈉。亦可利用兩種或多種上述保護性膠體之組合。

該保護性膠體可以純態使用或稀釋於適當溶劑中，其在PVA之例中較好溶劑為水或水與醇之混合物。水溶液可含至少0.05重量%之PVA，更好至少0.5重量%，且最好至少1重量%，且至多40重量%之PVA，更好至多20重量%，且最好至多10重量%。若需要，確實混合至反應混合物中之溶液中PVA量甚至可降低，例如當上述之保護性膠體水溶液與饋入反應混合物中之額外水一起饋入反應器中。

本發明方法中欲使用之保護性膠體量在比習知聚合方法所用者更低之範圍。典型上，此範圍下限為0.01% w/w之保護性膠體且更好0.02% w/w，及上限為1% w/w保護性膠體，較好0.3% w/w且最好0.15% w/w，係以欲聚合之單體重量為準。當所謂同時添加保護性膠體與起始劑時，意指不僅包含其中起始劑與保護性膠體同時或一起添加之方法，亦包含其中起始劑與保護性膠體以交替方式或已隨機順序依序在聚合溫度下添加之方法(各添加至少2次)。又本發明方法中包含在壓力下降之前添加至少部分膠體。

聚合後，所得(共)聚物(或樹脂)將如本技藝所知般一般操作。藉本發明之懸浮聚合所得之聚合物例如將進行一般乾燥及過篩步驟。所得樹脂較好特徵為在60°C乾燥1小時並過篩後立即測量，含有小於50 ppm之殘留過氧化物，更好小於40 ppm且最好小於25 ppm過氧化物。該樹脂經發現展現優異之熱安定性，係依據ISO 182-2(1990E)以Metrastst®

PSD260測試烘箱中測量。該改良之熱安定性證明當進行熱加工步驟如形成成型物件時該樹脂不易脫色。

【實施方式】

實例

依據標準懸浮聚合方法使用10升Buchi反應器進行實驗，該反應器配置有一個調節板、在三個水平之三個平板攪拌器、壓力傳導器、氯乙烯(VCM)進料管、氮氣吹入管、過氧化物饋入管及過氧化物注入點。該反應器中饋入4700克脫礦水、40.2克5% Alcotex® B72(聚乙酸乙烯酯/醇)之脫礦水溶液、及以氮氣加壓至15巴。若未觀察到滲漏，則反應器在75毫巴排空5分鐘以移除空氣，且隨後饋入2870克VCM(如Akzo諾貝爾鹽鹼公司)，接著使反應器在30-60分鐘內加熱至57°C之所需聚合溫度。到達穩定溫度後，藉注入點在1分鐘內添加最初過氧化物，聚合方法期間該過氧化物饋入管無論如何都需要。以在0.5-0.65小時內達到最大速率(亦即33%/小時)之方式經由饋入管添加(極)快速過氧化物。該冷卻容量限制至相當於最大聚合速率約33%/小時之值(參考實驗之最大值)。當壓力下降達2巴時，藉使反應器冷卻並使反應器脫氣而停止聚合。藉排空移除殘留物後，過濾獲得聚合物，洗滌及乾燥。當製程期間添加第二種起始劑之水性分散液時，添加之預期體積自開始時所添加之水量扣除，因而水總量將與反應結束時相同(更多或更少)。

實驗1及2及比較例A及B

使用上述設定之實驗，使用習知起始劑(Trigonox® EHP

ex Akzo諾貝爾)作為第一種起始劑。比較例A中，此起始劑作為唯一起始劑且發現使用656 ppm為可用之最大量，因而反應混合物維持在57°C之所需反應溫度。比較例B中，此最大量之最初起始劑與額外量之第二種起始劑混合。

實例1及2中，使用小於最大量之第一種起始劑與第二種起始劑(Trigonox® 187 ex Akzo諾貝爾)之水性分散液組合。所觀察之最大溫度與57°C之預設溫度間之差異以T增加表示於表中。所得聚合物量表示為對單體之產量(產率)。該表又列出所得聚合物之些許性質。Psd為平均聚合物粒徑及DOP為聚合物孔隙度之指數。直至壓降之時間(CPT)及直至壓力已降至比壓降開始時之壓力低2巴之值之時間亦表示為聚合速率之指數。

實驗	Tx EHP (ppm)	Tx 187 (ppm)	T增加 (°C)	產率 (%)	Psd (微米)	DOP (%)	CPT (分鐘)	至-2巴之時間 (分鐘)
A	656	0	0	83.4	155.3	25.9	197	226
B	656	310	6.0	89.1	154.8	24.8	139	170
1	500	410	0.8	86	153.6	25.5	146	177
2	400	450	0	86.3	161.1	25.5	154	184

由該等結果發現當與習知方法比較時，可達到更快速之聚合速率而未觀察到反應混合物溫度空轉。

伍、中文發明摘要：

本發明有關一種聚合一或多種單體之方法，其中使用至多80% w/w最大可接受性之第一種起始劑，且第二種起始劑至少在聚合反應起始之後加入，其量為使得本質上可利用到聚合反應器之完全冷卻容量，導致可製造聚合物(尤其是包括聚合氯乙烯)之成本效益方法。

陸、英文發明摘要：

The invention pertains to a process to polymerize one or more monomers wherein at most 80%w/w of the maximum acceptable amount of a first initiator is used and a second initiator is dosed at least after the start of the polymerization, in an amount such that essentially the full cooling capacity of the polymerization reactor is used, resulting in a cost efficient process to make polymers, particularly polymers comprising polymerized vinyl chloride.

拾、申請專利範圍：

1. 一種使一或多種單體聚合之方法，其中使用至多90莫耳%安全可用量之第一種起始劑，且比該第一種起始劑更不具溫度穩定性之第二種起始劑在聚合開始後至少部分添加，其係以可變速率添加，量為使得實質上利用聚合反應器之全部冷卻容量。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單體包括氯乙烯。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該方法為懸浮聚合方法。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第二種起始劑係在壓力下降開始後及/或壓力下降期間間續及/或連續添加。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該保護性膠體係在聚合方法期間添加。
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一種起始劑在聚合溫度之半生期為0.1小時至10小時，及較不具溫度穩定性之起始劑之半生期為0.0001小時至1.0小時。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所用第二種起始劑之量至少0.01重量%，以聚合之單體重量計。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中第一種及第二種起始劑為0.01至1% w/w，以聚合之單體重量計。
9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中聚合混合物體積為15米³或以上。

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：