

發明專利說明書

200301262

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91136799 ※IPC分類：C08F 14/20

※申請日期：

壹、發明名稱

(中文) 於氯乙烯單體聚合反應壓力降期間之有機引發劑的添加

(英文) ADDITION OF ORGANIC INITATORS DURING THE PRESSURE DROP
IN VINYL CHLORIDE MONOMER POLYMERIZATION REACTIONS

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**)

姓名：(中文) 拉柏托斯 美蘭布魯吉

(英文) LAMBERTUS MEULENBRUGGE

住居所地址：(中文) 荷蘭威斯特佛特市迪吉美特街 11 號

(英文) DE GEMEINT 11, 6931 HZ WESTERVOORT,
THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**)

姓名或名稱：(中文) 荷蘭商艾克索諾貝爾公司

(英文) AKZO NOBEL N. V.

住居所或營業所地址：(中文) 荷蘭亞罕市韋伯路 76 號

(英文) VELPERWEG 76, 6824 BM ARNHEM,
THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

代表人：(中文) 1. P.C. 夏克威克 2. P.H. 凡 戴爾森

(英文) 1. P.C. SCHALKWIJK 2. P.H. van DEURSEN

發明人 2

姓名：(中文) 可恩 安東 可奈利斯

(英文) KOEN ANTOON KORNELIS VANDUFFEL

住居所地址：(中文) 荷蘭迪芬特市史特芬哈夫街 18 號

(英文) STEVINHOF 18, 7424 AH DEVENTER.

THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

發明人 3

姓名：(中文) 漢斯 威斯米茲

(英文) HANS WESTMIJZE

住居所地址：(中文) 荷蘭巴斯曼市柏格柏利蘭街 1 號

(英文) BURG. BOREELLAAN 1, 7437 BB BATHMEN.

THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

捌、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：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2001 年 12 月 21 日；60/342,434

2. 歐洲專利機構；2002 年 06 月 18 日；02077471.7

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2001 年 12 月 21 日；60/342,434

2. 歐洲專利機構；2002 年 06 月 18 日；02077471.7

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 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】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

本發明係關於一種方法在其中使用一或多種單體以聚合一種含一或多種單體之混合物，這些單體之一是氯乙烯單體(VCM)。

如精於此技藝者所知，可以以多種不同的方法進行該方法。通常希望縮短總聚合時間。此可以藉縮短在該聚合反應器中恆定壓力之期間達成，或在該反應器中壓力開下降後降低完成該聚合反應所需之時間達成。一種方法其中降壓之時間縮短之一側是US 5,908,905，其中描述一種方法其是以比供該聚合反應之預設定溫度較高的溫度完成。然而如此的溫度增高可能造成聚合物變色。最重要者，其具影響形成之聚合物之分子量之缺點。US 5,739,222描述另一種方法，其中當該反應器之內部壓力下降時，饋送另一部分單體至該反應器。此程序會顯著影響該聚合物粒子之物理性質。US 4,015,065描述一種方法其中於降壓時加入一種聚合引發劑至該形成之聚合物，同時該聚合物是接受無線電頻率介電加熱。使用此方法目的是在自該鹵乙烯聚合物移除或部分移除大量存在之鹵乙烯單體。使用無線電頻率介電加熱是較不受歡迎，由於其消耗大量能源及影響產製之聚合物之性質，諸如熱穩定性及色澤。

本發明之目的是提供一種改進之方法其克服先前技藝

方法之缺點。更特定言之，用意在提供一種方法其中藉縮短該降壓時間降低該總聚合時間。

本發明之方法是一種如描述於技術範圍中之方法，及其中當在該聚合反應器中該壓力是由於該氯乙烯單體之耗盡下降時，於該反應溫度加入一或多種引發劑至聚合混合物中，附帶條件是在該另加的有機引發劑之存在下該形成之聚合物是不接受無線電頻率介電加熱。

在VCM聚合期間，該壓力初始是與該反應混合物之溫度成比例。這是由於在該聚合反應器中該壓力主要是由在該反應混合物中之VCM之蒸氣壓所決定。在接近聚合反應之末端時，該VCM是耗竭。於某一時刻液相VCM不復存在及在該反應器中壓力開始下降至低於原於該溫度所見之壓力。在壓力下降之後及/或在壓力下降期間VCM仍存在於氣相中，但典型上越來越多是被吸收於水及該反應混合物之聚合物相中。於該時間聚合率慣例上降低及該反應器之冷卻容量未能作最佳使用。

本發明者已確認這些問題，及已發現倘若在該初始壓力下降之後及/或在該壓力下降期間，藉添加一或多種引發劑以增進聚合率得以使用該反應器之有效冷卻容量。合宜是，在該反應器中壓力下降時刻或之後加入該引發劑。在該時刻之前加入該引發劑是較不可取，由於其可能導致脫序的反應，其通常是伴同壓力之不受歡迎的及危險性的上升。除更有效率使用該冷卻容量以外，由於較高壓力下降

率，總聚合時間縮短，由是縮短該反應器壓力下降之期間。尚有，改進該反應器空間-時間產率。

“該壓力下降開始之後及/或該壓力下降期間”意指在該聚合反應器中壓力下降期間之時間，包括在實際觀察到該壓力下降前30分鐘，宜是20分鐘，更宜是10分鐘，及最宜是5分鐘。最宜是，當該壓力成為低於較前於該相同溫度所觀察到之壓力，加入該引發劑。

該引發劑可以是供用於該聚合方法中之任何種類之有機過氧化物，諸如過氧碳酸酯及過氧化乙醯基-環己基磺醯基。因此，該另加的引發劑，可以是與在該壓力下降之前用於該聚合中者相同或不同。更可取的另加的引發劑是快速引發劑諸如於該聚合溫度具半衰期自0.0001至1小時之有機過氧化物。甚且更可取者是於該聚合溫度具半衰期範圍自0.0001至0.5小時之過氧化物。最可取者是極快速過氧化物於該聚合溫度具半衰期自0.0001至0.05小時。用於本發明之方法中之可取的過氧化物之例是乙酸1,1,3,3-四甲丁基過氧甲氧酯，乙酸第三-丁基過氧甲氧酯，乙酸第三-丁基過氧乙氧酯，過氧化二異丁醯(Trigonox® 187)，過氧化己醯新戊醯，過氧化2-乙丁醯基-異壬醯基，過氧化異丁醯基-月桂醯基，過氧化異丁醯-異壬醯，草酸雙(第三-丁基過氧)酯，草酸環十二基-第三-丁基過氧酯，2,2-雙-2-乙己醯基過氧-4-甲丙烷，2,2-雙-2-乙丁醯基過氧-4-甲戊烷，2,2-雙(2,2-二甲丙醯基過氧)-4-甲戊烷，1-過氧新戊酸1-(2-乙己醯基過氧)-1,3-二甲基丁酯(Trigonox® 267)或2-過

氧新十二酸 2,4,4-三乙基戊酯 (Trigonox® 423)，過氧新十二酸第三-戊酯 (Trigonox® 123)，過氧新十二酸第三-丁酯 (Trigonox® 23)，苯(間,對)二(2-異丙-2-過氧-新十二酸酯)，2-甲基-4-羥戊烷-2-過氧新十二酸酯，過氧新十二酸 α -茴香素酯 (Trigonox® 99)，及過氧碳酸酯諸如過氧二碳酸二-第二-丁酯 (Trigonox® SBP)，過氧二碳酸二(4-第三-丁環己)酯 (Perkadox® 16) 及過氧二碳酸二(2-乙己)酯 (Trigonox® EHP)。

也可以使用於聚合溫度具半衰期範圍自 0.0001 至 1 小時之其他有機過氧化物。可以藉在單氯苯中之習用熱分解測定，如是技藝中所熟知者(見例如以編號 10013921001 自 Akzo Nobel 取得之 "Initiators for high polymers")以決定一種過氧化物是否適當及具所需之半衰期。

根據本發明之引發劑可以是一種氧化還原引發系統。在如此情況，可以根據本發明定該氧化劑，該還原劑或兩者之劑量。對如此的氧化還原系統，該氧化還原系統之半衰期是存在於該系統中之全部成分所測定之半衰期。然而，鑒於氧化還原系統典型上含重金屬及/或不受歡迎的還原劑之事實，本發明之引發劑宜不是此類氧化還原系統。

於該壓力降開始之後及/或在該壓力降期間用於本發明之一種方法中之引發劑(或多種引發劑)之量是在習用於聚合方法中者之範圍之內。典型上此範圍，基於該 VCM 單體之重量，有另加的引發劑之 0.001 重量%之限及更宜是 0.005 重量%及另加的引發劑之 0.3 重量%之上限，宜是 0.2 重量%，及最宜是 0.05 重量%。

該另加的引發劑宜是以純形態或，宜是，以一種稀釋溶液或分散體（諸如一種懸浮液或乳液）之形態加入至該反應器。可以使用一或多種適當溶劑以稀釋該引發劑。合宜是，此類溶是在該聚合方法之後在精製該聚合物之步驟期間易於移除者，諸如醇類，或其具如此的性質其是可接受作為一種殘留物留於該最終聚合物中者，如溶劑其是供作為該最終樹脂之所需之塑化劑之情況。此外，其能是有利，但不一定需要，此類溶劑不會不利地影響溶於其中之引發劑之熱穩定性，如可以藉分析該引發劑在使用之溶劑中之半衰期溫度證實。此類溶劑之一例是異十二烷。倘若加入一種引發劑分散體，該分散體可以是該引發劑本身之分散體或該引發劑之一種溶液，宜是在該適當溶劑中之分散體。合宜是，該分散體是一種水性分散體。合宜是，是以至少0.1重量%之濃度，宜是0.5重量%，及最宜是2重量%，及以最高75重量%，更宜是最高60重量%，甚且更宜是最高50重量%，且宜是最高25重量%，及最宜是最高15重量%加入該引發劑。該更稀的引發劑溶液或分散體確保該引發劑與聚合混合物之快速混合，其導致更有效率使用該引發劑，其對使用之快速引發劑事關重要。

在該壓力降開始之後及/或在該壓力降期間之添加宜是加入於該聚合溫度具半衰期低於1小時之快速引發劑，由於有頗小量之該引發劑之殘留量將會留存於形成之聚合物中。為甚且更降低該殘留量，以添加以該聚合溫度及半衰期低於0.05小時之極快速過氧化物為可取。然而，也可

以使用較緩慢的引發劑。在該情況中，以加入一種清除劑其能在任何隨後步驟中中和或破壞該殘留引發劑至在該聚合物中該引發劑之殘留量是可接受之程度為佳。當使用快速及/或極快速過氧化物時，也考慮加入一種清除劑。

在該聚合反應之第一部分期間，可以使用任何習用引發系統。其中，可以於該聚合溫度間歇性或連續性加入該引發劑至該聚合混合物。該引發劑之全部可以作為只一份一次加入至該反應器。在如此情況，宜使用一種具半衰期高於1小時之較緩慢引發劑。也可以以至少2次，宜是至少4次，更宜是至少10次，及最宜是至少20次加入該引發劑。

典型上，在本發明之聚合方法中使用一或多種保護膠體。適當保護膠體之例是保護膠體諸如聚乙烯醇(PVAs)，其可以，例如，是(部分)皂化之聚乙酸乙烯酯具至少40%之水解程度，更宜是至少60%，及最宜是至少62%，及最高90%之水解程度，更宜是最高85%，及最宜是最高80%。倘若例如使用兩種PVAs，兩者可以具相似的水解程度。該兩種PVAs也可以具不同的水解程度。雖然該PVAs是供用於本發明之方法中之較可取的保護膠體，也可能使用其他習用膠體，諸如纖維素，水-可溶聚合物，油-可溶乳化劑或水-可溶乳化劑。也可以使用以上之保護膠體之二或三種之一種組配。使用之膠體之類型及量是為所熟知及慣例的。選擇性，也在該壓力降開始之後及/或在該壓力降期間加入此類膠體。倘若在該壓力降開始後及/或在該壓力降期間使用，其可以是根據本發明與該引發劑一起加入或分

別加入。

然而，在一種可取的體系中，在該壓力降開始後及/或在該壓力降期間加入一或多種界面活性劑。倘若以此方式使用，其可以根據本發明之添加方法與該引發劑一起加入或分別加入。經發現加入此類界面活性劑是非常有助益，由於其降低在該方法中泡沫之(過度)形成。適當界面活性劑之例是聚乙酸乙烯酯具低於60%之水解程度及習用泡沫減低劑(消泡劑)，如精於此技藝之人一般上所知者。合宜是，該界面活性劑是與該引發劑一起加入。

合宜是，加入該引發劑，該選擇性膠體及該選擇性界面活性劑，不論是在該恆壓期間及該壓力降開始後及/或在壓力降期間，可以於任何適當進入點至該反應器行之。如此的一個進入點，可以是視需要，位於該反應混合物之表面之上或之下。可以是經由個別進入點分別加入這些化合物至該反應器，或將其預混合經由一個進入口進入該反應器，或可以使用此類技術之一種組配。倘若在該聚合方法之過程中加入水，例如，以補償由於聚合反應該反應器內容器之縮減，使用該加入水之管線也加入該引發劑及/或該選擇性保護膠體及/或界面活性劑能是有利。也可以設想該反應器包含專用管線及多個進入點位於該反應器之周邊上之不同位置，是以確保該引發劑，保護膠體及/或界面活性劑在該反應混合物中更佳，更快速，及更均勻的混合。倘若該反應器且包含一個迴流冷凝器，可考慮經由該迴流冷凝器加入這些化合物至該反應混合物。

根據本發明之方法是用於聚合單體混合物包含氯乙烯單體(VCM)。合宜是，根據本發明之方法包含聚合單體混合物其包含，基於全部單體之重量，至少5重量%之VCM，宜是至少10重量%，更宜是至少20重量%，及最宜是至少50重量%之VCM。可以使用之共單體是習用型的共單體及包括乙烯叉二氯，乙酸乙烯酯，乙烯，丙烯，丙烯腈，苯乙烯，及(甲基)丙烯酸酯。更宜是被聚合之單體之至少80重量%是由VCM構成，而在該最可取的方法中該單體幾乎完全是VCM。如技藝中所知，此類方法之聚合溫度大體上決定所得之樹脂之分子量。

可以以一種本體法進行該聚合法，其中該反應混合物主要是單體，或以一種更可取的懸浮法，其中該反應混合物典型上是單體在水中之一種懸浮液，或以一種乳液或微乳液法其中該單體典型上是乳化於水中。在這些方法中須使用常用的添加劑。例如，倘若該單體是以在水中之一種懸浮液之形態存在，該常用添加劑如界面活性劑，防結垢劑，pH-緩衝劑等可以存在。視所需之聚合物之類型，上述方法之一可以是可取。根據本發明之方法是尤其適合用於懸浮法。

在聚合之後，以本技藝中常用之方式煉製所得之(共)聚合物(或樹脂)。根據本發明藉一種懸浮聚合法獲得之聚合物，例如，將受該通常的乾燥及篩選步驟。在緊接於60°C乾燥1小時及篩選之後，該所得之樹脂以含低於50 ppm之殘留引發劑為可取，更宜是低於40 ppm，及最宜是

低於 25 ppm 之引發劑，由於此類樹脂，藉以 Metrastat® PSD260 試驗烘箱依照 ISO 182-2 (1990E) 測定，展示極佳熱穩定性。該改進之熱穩定性證實當該樹脂接受熔融製程步驟，例如以形成成形物件，該樹脂幾乎不變色。因此該方法可以包含一個另加的方法步驟在其中過量的引發劑被分解。合宜是，在聚合反應已結束之後及在乾燥該樹脂之前採取該另加的方法步驟。

以次之例證明在 PVC 懸浮聚合中於壓力降期間加入快速過氧化物引發劑之出乎預料之效應：

實例說明

在一個標準懸浮聚合試驗中，置 425 g 除礦質水，Alcotex B72 (1000 ppm 附 VCM) 在除礦質水中之 5 重量 % 溶液於一個裝設擋液板，三葉攪拌器，壓力轉換器，VCM 饋料管，及氮吹驅管之熱控制之 1 升不銹鋼 Büchi 反應管中，及使用氮加壓至 15 巴。倘若未觀察到洩漏，抽空該反應器及以氮加壓達至 5 巴三次以清除幾乎全部空氣。然後，抽空該反應器及送入 Akzo Nobel Salt & Basics 製造之 VCM 250 g，繼以在 30~60 分鐘中加熱該反應器至聚合溫度。

經由一種熱-開始程序加入習用過氧化物，諸如 Trigonox® EHP (Tx EHP)，用於引發該聚合。該熱-開始程序意指該過氧化物是於該聚合溫度以極短期間，是即，1~5 分鐘，加入至該反應器。

在該聚合之壓力降期間於該聚合溫度加入一種具半衰期低於 0.1 小時之快速引發劑至該反應器直至壓力在該反

應器中下降至3.5巴。就加入該(另加的)快速引發劑而言，使用一種頗低濃度(約1重量%)乳液。在該比較例中，不添加該(另加的)快速引發劑。

於壓力降達3.5巴後，停止加入過氧化物，及然後冷卻該反應器至20~25℃，抽空，及除幾乎全部餘留VCM。於過濾，洗滌，及乾燥(於60℃為時1小時使用流體化床)後獲得該聚合物。

例 1

使用之引發劑Tx EHP(75重量%)溶解於異十二烷(25重量%)中及Tx 187(0.3重量%水乳液)，添加劑量，添加程序，及聚合結果列於表1中。

於達到該聚合溫度後，在1~5分鐘之期間加入在十二烷中之Tx EHP之指定量(對VCM計算)。

表1：以過氧化二碳酸二(2-乙己)酯(Tx EHP)於57℃作VCM懸浮聚合於該壓力降期間不另加(比較例)及另加(例1)過氧化二異丁鹽(Tx 187)之結果

	例1	比較例
熱-開始 過氧化物及量	800 ppm Tx EHP	800 ppm Tx EHP
在壓力降期間加入過氧化物	80 ppm Tx 187 30分鐘間	無
恆壓時間	182分鐘	180分鐘
壓力降率	7巴/小時	4巴/小時
聚合時間至該反應器壓力已降壓3.5巴	210分鐘	230分鐘
PVC產率	91%	87%

自表 1 可以推斷例 1 之方法與該比較例之習用方法比較顯然具顯著較高的壓力降率。此較高壓力降率導致較短的聚合時間。該較高壓力降率顯然造成該反應器之冷卻容量之較佳使用。

肆、中文發明摘要

本發明係關於一種聚合一或多種單體之方法，其中當聚合反應器中壓力在下降時加入一或多種引發劑及選擇性一或多種界面活性劑至聚合混合物。由於該聚合反應末段之較高壓力降率使此方法有較短的聚合時間。再者，可以更有效率使用該聚合反應器之冷卻容量。

伍、英文發明摘要

The invention pertains to a process to polymerize one or more monomers wherein one or more initiators and optionally one or more surfactants are added to a polymerization mixture when the pressure in the polymerization reactor is dropping. This process allows a shorter polymerization time due to a higher pressure drop rate at the end of the polymerization reaction. Moreover, the cooling capacity of the polymerization reactor is used more efficiently.

拾、申請專利範圍

1. 一種使用一或多種引發劑以聚合包含一或多種單體(其中之一是氯乙烯單體)之混合物之方法，其中至少部分引發劑是當聚合反應器中壓力由於氯乙烯單體之耗竭在下降時於反應溫度下加入聚合混合物，其附帶條件是形成之聚合物在該另加的有機引發劑之存在下不接受無線電頻率介電加熱。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在壓力降開始後及/或壓力降期間加入之引發劑於聚合溫度下具自0.0001小時至1小時之半衰期。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中在壓力降開始後及/或壓力降期間加入之另加的有機引發劑於聚合溫度下具自0.0001小時至0.05小時之半衰期。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中至少部分引發劑是在壓力降開始後及/或壓力降期間間歇性及/或連續性加入。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中當聚合反應器中壓力由於氯乙烯單體之耗竭在下降時也加入一種界面活性劑以減低泡沫之形成。

陸、(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：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：