



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201036996 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099105617

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08F261/04 (2006.01) C08F216/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/01 日本 2009-089130

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：田岡悠太 TAOKA, YUTA (JP)；新居真輔 NII, SHINSUKE (JP)；仲前昌人
NAKAMAE, MASATO (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 27 頁

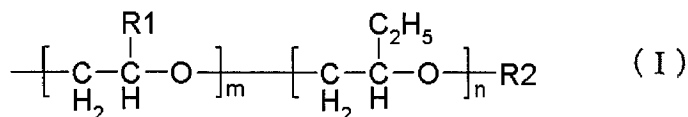
(54)名稱

懸浮聚合用分散安定劑

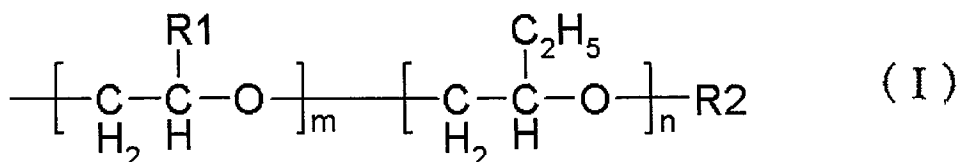
DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION

(57)摘要

一種含聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物 (A) 而成之乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其中該聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物 (A) 係在側鏈上含有下列通式 (I) 所示之聚氧伸烷基之乙烯醇系聚合物，乙烯醇系聚合物之黏度平均聚合度為 600 ~ 5000、皂化度為 60 莫耳%以上、聚氧伸烷基改性量為 0.1 ~ 10 莫耳%。使用如此之懸浮聚合用分散安定劑之情形下，以少量之添加而能夠進行安定性佳的懸浮聚合，能夠得到使起因於聚合不安定之結塊化或積垢附著減低、使粗大粒子減少而具有狹窄的粒度分布之體比重高的乙烯系聚合物粒子。



(式中，R1 係表示氫原子或甲基，R2 係表示氫原子或碳數 1 ~ 8 之烷基；m 與 n 係表示各個的氧伸烷單位之重複單位數， $1 \leq m \leq 10$ 、 $3 \leq n \leq 20$)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201036996 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099105617

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08F261/04 (2006.01)

C08F216/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/01

日本

2009-089130

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：田岡悠太 TAOKA, YUTA (JP)；新居真輔 NII, SHINSUKE (JP)；仲前昌人

NAKAMAE, MASATO (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 27 頁

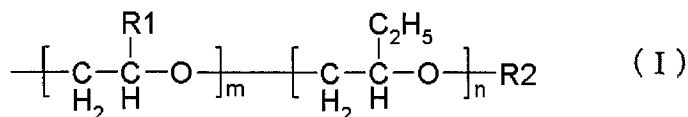
(54)名稱

懸浮聚合用分散安定劑

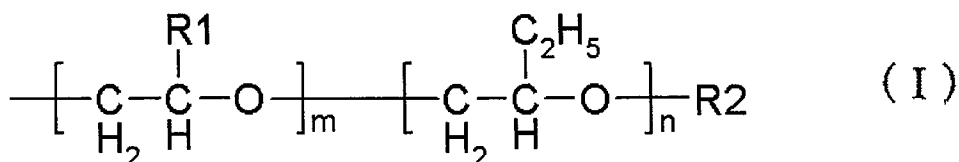
DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION

(57)摘要

一種含聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物 (A) 而成之乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其中該聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物 (A) 係在側鏈上含有下列通式 (I) 所示之聚氧伸烷基之乙烯醇系聚合物，乙烯醇系聚合物之黏度平均聚合度為 600 ~ 5000、皂化度為 60 莫耳%以上、聚氧伸烷基改性量為 0.1 ~ 10 莫耳%。使用如此之懸浮聚合用分散安定劑之情形下，以少量之添加而能夠進行安定性佳的懸浮聚合，能夠得到使起因於聚合不安定之結塊化或積垢附著減低、使粗大粒子減少而具有狹窄的粒度分布之體比重高的乙烯系聚合物粒子。



(式中，R1 係表示氫原子或甲基，R2 係表示氫原子或碳數 1 ~ 8 之烷基；m 與 n 係表示各個的氧伸烷單位之重複單位數， $1 \leq m \leq 10$ 、 $3 \leq n \leq 20$)。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑。更詳言之，本發明係以少量之添加而能夠安定性佳地進行懸浮聚合，故能夠製造體比重高的乙烯系聚合物粒子。

【先前技術】

習知，乙烯醇系聚合物已被泛用於作為乙烯系化合物的懸浮聚合用與乳化聚合用之分散安定劑。尤其，作為聚氯乙烯樹脂（以下，也簡稱為PVC樹脂）之懸浮聚合用係有用的。

PVC樹脂係具優越之耐藥品性、電絕緣性等之外，由於也具優越之加工性，可以成為硬質或軟質，已作為各種成型材料而使用於廣泛的用途。

一般而言，PVC樹脂係藉由使用油溶性之聚合引發劑，於水性介質中、分散安定劑之存在下，聚合氯乙烯等之單體（以下，將氯乙烯系單體也簡稱為氯乙烯）的懸浮聚合法而以工業規模所製造。

利用懸浮聚合法而製造PVC樹脂之情形，控制PVC樹脂品質之因子，可列舉：PVC樹脂之聚合率、聚合反應系中之水與氯乙烯的比率、聚合溫度、聚合引發劑之種類與量、聚合槽之型式、聚合反應液之攪拌速度、分散安定劑之種類等，其中，受分散安定劑種類之影響為大的。

可用於氯乙烯之懸浮聚合的分散安定劑，許多情形

下，乙烯醇系聚合物（以下，也簡稱為 PVA）已被重用，以使氯乙烯聚合時之安定性（聚合安定性）提高作為目的，有人提案將含有氧伸烷基之乙烯醇系樹脂用於懸浮聚合（專利文獻 1、2、3）。然而，使用此等習知之分散安定劑而進行氯乙烯的懸浮聚合之情形下，未必可以得到應滿足之聚合安定性。

專利文獻 1：日本特開昭 60-58402 號公報

專利文獻 2：日本特開平 11-1505 號公報

專利文獻 3：日本特開 2004-75870 號公報

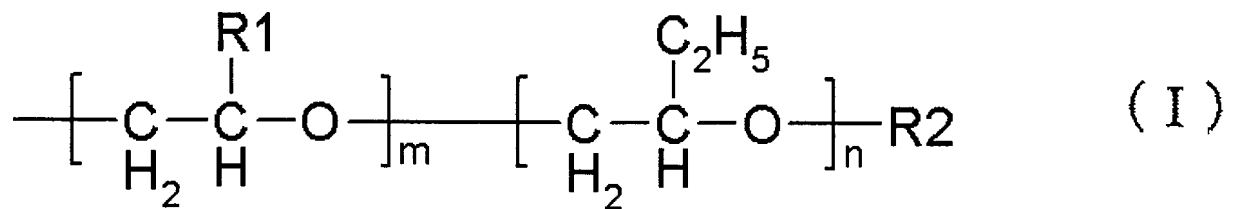
【發明內容】

發明所欲解決之技術問題

本發明之目的在於提供一種乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其係以少量之添加而能夠安定性佳地進行懸浮聚合，故能夠製造體比重高的乙烯系聚合物粒子。

解決問題之技術手段

本發明人等不斷鑽研之結果，發現解決上述課題之分散安定劑而完成本發明。該安定劑為一種含聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物（A）之乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其中該聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物（A）係在側鏈上含有下列通式（I）所示之聚氧伸烷基之乙烯醇系聚合物，乙烯醇系聚合物之黏度平均聚合度為 600～5000、皂化度為 60 莫耳 % 以上、聚氧伸烷基改性量為 0.1～10 莫耳 %；



式中，R1 係表示氫原子或甲基，R2 係表示氫原子或碳數 1~8 之烷基；m 與 n 係表示各個的氧伸烷單位之重複單位數， $1 \leq m \leq 10$ 、 $3 \leq n \leq 20$ 。於此，設定將以重複單位數 m 所示之單位稱為單位 1、以重複單位數 n 所示之單位稱為單位 2。單位 1 與單位 2 之配置可以成為無規狀、嵌段狀中任一形態。

發明之效果

將本發明之分散安定劑用於乙烯系化合物懸浮聚合之情形下，以少量之添加而賦予高的聚合安定性。藉此，起因於聚合不安定之結塊化或積垢附著將減低，同時也可以得到粗大粒子為少的、具有狹窄粒度分布之體比重高的乙烯系聚合物粒子。

【實施方式】

發明之實施形態

本發明所用之聚氧伸烷基改性乙烯醇系聚合物（A）（以下，將聚氧伸烷基改性乙烯醇系聚合物也簡稱為 POA 改性 PVA），其係在側鏈上含有上式通式（I）所示之聚氧

伸烷基。

POA 改性 PVA (A) 係聚氧伸烷基 (POA) 基改性量必須為 0.1~10 莫耳%。若 POA 基改性量超過 10 莫耳%時，具有每一分子之 POA 改性 PVA (A) 中所含之疏水基的比例將變高、該 PVA 之水溶性將降低之情形。POA 基改性量較佳為 5 莫耳%以下、2 莫耳%以下為特別理想。另一方面，POA 基改性量低於 0.1 莫耳%之情形，雖然 POA 改性 PVA (A) 之水溶性係優異的，但是具有該 PVA 中所含之 POA 基的數目為少的、未發現基於 POA 改性之物性之情形。

所謂 POA 基改性量係以 POA 基對 PVA 之主鏈亞甲基的莫耳分率表示。POA 改性 PVA (A) 之 POA 基改性量，例如能夠由為該 PVA 前驅物之 POA 改性聚乙酯，具體之一例係由 POA 改性聚醋酸乙酯（以下，將聚醋酸乙酯也簡稱為 PVAc）之質子 NMR 而求出。具體而言，利用正己烷/丙酮而充分地進行 3 次以上 POA 改性 PVAc 之再沉澱精製之後，於 50℃ 之減壓下進行 2 天的乾燥，作成分析用之 POA 改性 PVAc。使該 PVAc 溶解於 CDCl_3 中，使用 500MHz 之質子 NMR (JEOL GX-500) 而於室溫下進行測定。由源自乙酯之主鏈亞甲基的波峰 α (4.7~5.2ppm) 與源自單位 2 之末端甲基的波峰 β (0.8~1.0ppm)，利用下式而算出 POA 基改性量：

$$\text{POA 基改性量 (莫耳\%)} = \{ (\beta \text{ 之質子數} / 3n) / (\alpha \text{ 之質子數} + (\beta \text{ 之質子數} / 3n)) \} \times 100。$$

n 係單位 2 之重複單位數。

POA 改性 PVA (A) 之黏度平均聚合度 (P) 係遵照 JIS-K6726 所測出。亦即，進行該 PVA 之再皂化、精製之後，由在 30℃ 之水中所測出的極限黏度 $[\eta]$ ，藉由下式所求出：

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{(1/0.62)}。$$

還有，黏度平均聚合度也簡稱為聚合度。

POA 改性 PVA (A) 之聚合度必須為 600 ~ 5000。若聚合度超過 5000 時，該 PVA 之生產性將降低而非實用的；聚合度低於 600 之情形，由於作為聚合物之 PVA 的物性將變得無法發現而不佳。

基於水溶性、水分散性之觀點，POA 改性 PVA (A) 之皂化度必須為 60 莫耳 % 以上。較佳為 65 莫耳 % 以上，進一步更佳為 70 莫耳 % 以上，針對皂化度之上限，並無特別之限制。皂化度低於 60 莫耳 % 之情形下，POA 改性 PVA (A) 之水溶性將降低，調製 PVA 水溶液為困難的。還有，POA 改性 PVA (A) 之皂化度係遵照 JIS-K6726 而測定所得之值。

通式 (1) 所示之 POA 基的單位 1 之重複單位 m 必須為 $1 \leq m \leq 10$ 。m 為如此範圍之情形下，以少量之添加而賦予高的聚合安定性，粗大粒子為少的而具有狹窄的粒度分布之體比重高的乙烯系聚合物粒子將可以得到。m 較佳為 1.5 以上。m 較佳為 5 以下、更佳為 3 以下。另外，單位 2 (聚

氧伸丁基)之重複單位數 n 必須為 $3 \leq n \leq 20$ 。 n 小於 3 之情形，具有 POA 基彼此之相互作用未被發現、POA 改性 PVA 水溶液之黏度為低的情形。 n 較佳為 5 以上、8 以上則特別理想。 n 超過 20 之情形，具有 POA 基之疏水性將變高、POA 改性 PVA(A) 的水溶性將降低之情形。 n 較佳為 18 以下、更佳為 15 以下。

於本發明中，針對製造 POA 改性 PVA(A)，較佳於醇性溶劑中或以無溶劑方式而進行具有通式(I)所示之 POA 基的不飽和單體與乙烯酯系單體之共聚合，皂化所得之 POA 改性乙烯酯系共聚物之方法。進行具有 POA 基之不飽和單體與乙烯酯系單體的共聚合之際所採用的溫度較佳為 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $30 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。進行共聚合之溫度較 0°C 為低之情形，由於無法得到充分之聚合速度而不佳。另外，進行聚合之溫度較 200°C 為高之情形，由於得到具有作為目的之 POA 基改性量的 POA 改性 PVA(A) 將變得困難而不佳。將進行共聚合之際所採用的溫度控制於 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之方法，例如，可列舉：藉由控制聚合速度而取得經由聚合所生成的放熱與從反應器表面之散熱的均衡性之方法；或是藉由使用適當熱媒之外部夾套而進行控制之方法等，基於安全性方面，較佳為後者之方法。

針對進行具有 POA 基的不飽和單體與乙烯酯系單體之共聚合所用之聚合方式可以為分批聚合、半分批聚合、連續聚合、半連續聚合中任一種。聚合方法能夠使用塊狀聚

合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等習知之任意方法。其中，於無溶劑或醇系溶劑中進行聚合之塊狀聚合法或溶液聚合法係適合被採用；以高聚合度之共聚物製造作為目的之情形，乳化聚合法將被採用。醇系溶劑能夠使用甲醇、乙醇、丙醇等，但是並不受此等醇系溶劑所限定。另外，此等之溶劑能夠混合 2 種或 2 種以上之種類而使用。

共聚合所使用的引發劑係按照聚合方法而適當選擇習知之偶氮系引發劑、過氧化物系引發劑、氧化還原系引發劑等。偶氮系引發劑可列舉：2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等。過氧化物系引發劑可列舉：二異丙基過氧二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯、二乙氧乙基過氧二碳酸酯等之過碳酸酯化合物；三級丁基過氧新癸酯、 α -茴香過氧新癸酯、三級丁基過氧癸酯等之過酯化合物；乙醯基環己基過氧化磺醯；2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧基醋酸酯等。再者，也能夠將過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫等與上述引發劑相組合而作為引發劑。另外，氧化還原系引發劑可列舉：組合上述之過氧化物與亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、L-抗壞血酸、雕白粉等之還原劑。

另外，於高溫下進行具有 POA 基之不飽和單體與乙烯酯系單體的共聚合之情形，由於觀察到起因於乙烯酯系單體分解之 PVA 著色等，此情形下，以防止著色之目的下，

將約 1~100ppm (相對於乙烯酯系單體而言) 如酒石酸的抗氧化劑添加於聚合系中也無妨。

乙烯酯系單體，可列舉：甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、費沙酸 (versatic acid) 乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯等，其中，最好為醋酸乙烯酯。

於具有 POA 基之不飽和單體與乙烯酯系單體的共聚合之際，於不損害本發明的主旨之範圍內，進行其他單體之共聚合也無妨。作為可使用之單體，例如，可列舉：乙烯、丙烯、正丁烯、異丁烯等之 α -烯烴；丙烯酸及其鹽；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十八烷酯等之丙烯酸酯類；甲基丙烯酸及其鹽；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯等之甲基丙烯酸酯類；丙烯醯胺；N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、丙烯醯胺丙烷磺酸及其鹽、丙烯醯胺丙基二甲基胺及其鹽或其 4 級鹽、N-羥甲基丙烯醯胺及其衍生物等之丙

烯醯胺衍生物；甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺丙烷磺酸及其鹽、甲基丙烯醯胺丙基二甲基胺及其鹽或其4級鹽、N-羥甲基甲基丙烯醯胺及其衍生物等之甲基丙烯醯胺衍生物；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、三級丁基乙烯醚、十二烷基乙烯醚、硬脂醯基乙烯醚等之乙烯醚類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之腈類；氯乙烯、氟化乙烯等之鹵化乙烯類；偏氯乙烯、偏氟乙烯等之偏鹵乙烯類；醋酸烯丙酯、氯丙烯等之烯丙基化合物；順丁烯二酸、衣康酸、反丁烯二酸等之不飽和二羧酸及其鹽或其酯；乙烯三甲氧基矽烷等之乙烯矽基化合物；異丙烯醋酸酯等。

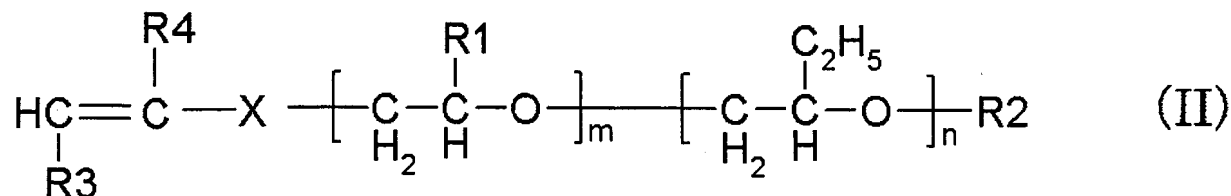
於本發明中所用之 POA 改性 PVA (A) 也可以在末端具有離子性官能基。針對此等之離子性官能基可列舉：羧基、磺酸基等，此等離子性基之中，較佳為羧基。於此等離子性基中也包含其鹽，基於 POA 改性 PVA (A) 較佳為水分散性之觀點，更佳為鹼金屬鹽。將離子性官能基導入 POA 改性 PVA (A) 之末端部的手法，能夠利用如下之方法：於硫醇醋酸、巯基丙酸、3-巯基-1-丙烷磺酸鈉鹽等之硫醇化合物的存在下，使醋酸乙烯酯等之乙烯酯系單體聚合、再皂化所得之聚合物等。

另外，於具有 POA 基之不飽和單體與乙烯酯系單體的共聚合之際，以調節所得之共聚物的聚合度等作為目的，

於不損害本發明之主旨的範圍內，即使於鏈轉移劑之存在下進行共聚合也無妨。鏈轉移劑可列舉：乙醛、丙醛等之醛類；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；2-羥基乙烷硫醇等之硫醇類；三氯乙烯、過氯乙烯等之鹵化烴類，其中，適合使用醛類與酮類。鏈轉移劑之添加量係按照所添加的鏈轉移劑之鏈轉移常數及作為目的之乙烯酯系聚合物的聚合度所決定，一般而言，相對於乙烯酯系單體而言，鏈轉移劑之添加量期望為 0.1～10 重量 %。

共聚合具有 POA 基之不飽和單體與乙烯酯系單體而所得之 POA 改性 PVAc 的皂化反應中，能夠採行使用習知之氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉等之鹼性觸媒或對甲苯磺酸等之酸性觸媒的醇解反應或水解反應。可使用於此反應之溶劑，可列舉：甲醇、乙醇等之醇類；醋酸甲酯、醋酸乙酯等之酯類；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；苯、甲苯等之芳香族烴等，此等溶劑能夠單獨使用或組合 2 種以上而使用。其中，較佳將甲醇或是甲醇/醋酸甲酯混合溶液作為溶劑，並將氫氧化鈉用於觸媒而進行皂化反應為簡便的。

具有通式 (I) 所示之 POA 基的不飽和單體，可列舉：下列通式 (II) 所示之不飽和單體：



R1 係氫原子或甲基，R2 係氫原子或碳數 1~8 之烷基，R3 係氫原子或 -COOM。於此，M 係氫原子、鹼金屬或銨基。R4 係氫原子、甲基或 -CH₂-COOM，於此，M 係如上述定義所示，X 係 -O-、-CH₂-O-、-CO-、-CO-O- 或 -CO-NR₅-，於此，R₅ 係表示氫原子或碳數 1~4 之飽和烷基。m 與 n 係表示各個的氧伸烷單位之重複單位數，1 ≤ m ≤ 10、3 ≤ n ≤ 20。

通式 (II) 所示之不飽和單體 R2 較佳為氫原子、甲基或丁基，更佳為氫原子或甲基。再者，通式 (II) 所示之不飽和單體 R1 為氫原子，R2 為氫原子或甲基，R3 為氫原子特別理想。

例如，通式 (II) 之 R1 為氫原子、R2 為氫原子、R3 為氫原子之情形，通式 (II) 所示之不飽和單體，具體而言，適合使用聚氧伸乙基聚氧伸丁基單丙烯酸酯、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基丙烯酸酯、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單丙烯酸醯胺、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基丙烯酸醯胺、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單烯丙基醚、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基烯丙基醚、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單乙烯醚等。其中，適合使用聚氧伸乙基聚氧伸丁基單丙烯酸醯胺、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基丙烯酸醯胺、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單乙烯醚；聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基丙烯酸

醯胺、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單乙烯醚特別適合使用。

通式 (II) 之 R_2 為碳數 1~8 之烷基之情形，作為通式 (II) 所示之不飽和單體，具體而言，以通式 (II) 之 R_1 為氫原子、 R_2 為氫原子、 R_3 為氫原子之情形為例，可列舉：上述所例示的不飽和單體末端之 OH 基被碳數 1~8 之烷氧基所取代之物。其中，適合使用聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基丙烯酸醯胺、聚氧伸乙基聚氧伸丁基單乙烯醚之末端的 OH 基被甲氧基所取代的不飽和單體，特別適合使用聚氧伸乙基聚氧伸丁基單甲基丙烯酸醯胺之末端的 OH 基被甲氧基所取代的不飽和單體。

本發明之懸浮聚合用分散安定劑特別適用於乙烯系化合物之懸浮聚合。乙烯系化合物，可列舉：氯乙烯等之鹵乙烯；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、此等之酯及鹽；順丁烯二酸、反丁烯二酸、此等之酯及酸酐；苯乙烯、丙烯腈、偏氯乙烯、乙烯醚等。此等之中，本發明之懸浮聚合用分散安定劑特別適合使用於單獨懸浮聚合氯乙烯，或是氯乙烯及與氯乙烯可進行共聚合的單體一併進行懸浮聚合之際。能夠與氯乙烯進行共聚合之單體，可列舉：醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等之(甲基)丙烯酸酯；乙烯、丙烯等之 α -烯烴；順丁烯二酸酐、衣康酸等之不飽和二羧酸類；丙烯腈、苯乙烯、偏氯乙烯、乙烯醚等。

於乙烯系化合物之懸浮聚合中，能夠使用習知氯乙烯單體等之聚合所使用的油溶性或水溶性之聚合引發劑。油溶性之聚合引發劑可列舉：例如二異丙基過氧二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯、二乙氧基乙基過氧二碳酸酯等之過碳酸酯化合物；三級丁基過氧新癸酯、三級丁基過氧三甲基乙酯、三級己基過氧三甲基乙酯、 α -茴香過氧新癸酯等之過酯化合物；過氧化乙醯基環己基磺醯、2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧基醋酸酯、過氧化-3,5,5-三甲基己醯、過氧化月桂醯等之過氧化物；偶氮二-2,4-二甲基戊腈、偶氮二（4-2,4-二甲基戊腈）等之偶氮化合物等。水溶性之聚合引發劑可列舉：例如過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫、氫過氧化枯烯等。此等油溶性或水溶性之聚合引發劑能夠單獨使用或是組合2種以上而使用。

於乙烯系化合物的懸浮聚合之際，必要時，能夠將其他之各種添加劑加入聚合反應系中。添加劑可列舉：例如醛類、鹵化烴類、硫醇類等之聚合調節劑；酚化物、硫化物、N-氧化物等之聚合抑制劑等。另外，也能夠任意添加pH調整劑、交聯劑等。

於乙烯系化合物懸浮聚合之際，聚合溫度並無特別之限制，原本約20℃之低溫，也能夠調整至超過90℃之高溫。另外，爲了提高聚合反應系之除熱效率，使用附回流冷卻管之聚合器也爲較佳的實施形態之一。

本發明之懸浮聚合用分散安定劑必要時能夠摻合懸浮

聚合所通常使用之防腐劑、防黴劑、抗結塊劑、消泡劑等之添加劑。

雖然本發明之懸浮聚合用分散安定劑可以單獨使用，也能夠與下列化合物一併使用：甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素等之水溶性纖維素醚；聚乙烯醇、明膠等之水溶性聚合物；山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、環氧乙烷環氧丙烷嵌段共聚物等之油溶性乳化劑；聚氧伸乙基山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基甘油油酸酯、月桂酸鈉等之水溶性乳化劑等。

再者，使用本發明之懸浮聚合用分散安定劑而進行懸浮聚合之情形下，能夠併用水溶性或水分散性之分散安定助劑。如此之分散安定助劑係適用皂化度低於 65 莫耳 %、聚合度 50 ~ 750；較佳使用皂化度 30 ~ 60 莫耳 %、聚合度 180 ~ 650 之部分皂化 PVA。另外，分散安定助劑也可以為藉由導入如羧酸或磺酸之離子性基等而賦予自我乳化性。

併用本發明之懸浮聚合用分散安定劑與分散安定助劑之情形的分散安定劑與分散安定助劑之添加量的重量比（分散安定劑 / 分散安定助劑）係根據所用之分散安定劑的種類等而改變。藉此，無法一律規定此重量比，通常較佳為 95/5 ~ 20/80 之範圍、尤以 90/10 ~ 30/70 特別理想，分散安定劑與分散安定助劑可以於聚合之初期一併進料，或是也可以於聚合之中途分開進料。

實施例

以下，藉由實施例而更詳細說明本發明。以下之實施例與比較例中，無特別申明之情形，份及％分別表示各自的重量份及重量％。

實施例 1

(POA 改性 PVA (A) 之製造)

於具備攪拌機、回流冷卻管、氮氣導入管、共單體滴定口與引發劑添加口的 3L 反應器中，進料醋酸乙烯酯 550g、甲醇 450g、含有 POA 基之單體（單體 A）3.3g，一面冒氮氣氣泡，一面以氮氣取代系統內 30 分鐘。另外，將作為減速溶液之含有 POA 基的單體（單體 A）溶解於甲醇中而調製成濃度 20％之共單體溶液，藉由冒氮氣氣泡而進行氮氣取代。開始反應器之升溫，於內溫成為 60℃ 時，添加 2,2'-偶氮二異丁腈（AIBN）0.25g 而開始聚合。一面滴下減速溶液而使聚合溶液中之單體組成（醋酸乙烯酯與單體 1 之比率）成為一定的方式，一面於 60℃ 聚合 3 小時之後，冷卻而停止聚合，直到停止聚合為止所添加的共聚物溶液之總量為 75ml。另外聚合停止時之固體成分濃度為 24.4％。接著，於 30℃、減壓下，一面隨時添加甲醇，一面進行未反應的醋酸乙烯酯單體之去除，得到 POA 改性 PVAc 之甲醇溶液（濃度 35％）。進一步將甲醇加入此溶液中，而在所調製的 POA 改性 PVAc 之甲醇溶液 453.4g（溶液中之 POA 改性 PVAc 100.0g）中，添加 3.6g 之鹼溶液（氫

氧化鈉之 10% 甲醇溶液) 而進行皂化(皂化溶液之 POA 改性 PVAc 濃度 20%、POA 改性 PVAc 中之氫氧化鈉對醋酸乙烯酯單位之莫耳比 0.0065)。因為於添加鹼溶液之後約 15 分鐘生成凝膠狀物，利用粉碎器而粉碎此凝膠狀物，於 40℃ 放置 1 小時而使皂化進行之後，添加醋酸甲酯 500g 而中和所殘存的鹼。使用酚酞指示劑而確認中和結束之後，過濾而得到白色固體，將甲醇 2000g 添加於此固體中而於室溫下放置 3 小時後洗淨。重複 3 次上述之洗淨操作之後，進行離心脫液後，將所得之白色固體放置於 65℃ 之乾燥機中 2 天之後，得到 POA 改性 PVA(A)。POA 改性 PVA(A) 之聚合度為 1030、皂化度為 80 莫耳%、POA 基改性量為 0.4 莫耳%。

(氯乙烯之懸浮聚合)

以相對於氯乙烯相當於 600ppm 之量而使上述所得之 POA 改性 PVA(A) 溶解於去離子水中，調製分散安定劑。將進行如此方式所得之分散安定劑 1150g 進料於容量 5L 之玻璃內襯製高壓釜中。接著，將二異丙基過氧二碳酸酯之 70% 甲苯溶液 1.5g 進料於玻璃內襯製高壓釜中，使高壓釜內之壓力成為 0.0067MPa 為止，進行脫氣而去除氧之後，進料氯乙烯 1000g，將高壓釜內之內容物升溫至 57℃，攪拌下而開始聚合。聚合開始時之高壓釜內的壓力為 0.83MPa。從開始聚合起經過 7 小時，使高壓釜內之壓力成為 0.44MPa 之時點而停止聚合，去除未反應的氯乙烯之

後，取出聚合漿液，於 65℃ 進行一晚之乾燥，得到氯乙烯聚合物粒子。

（氯乙烯聚合物粒子之評估）

針對氯乙烯聚合物粒子，依照以下之方法而測定平均粒徑、粒度分布與積垢附著量。將評估結果顯示於表 1。

（1）氯乙烯聚合物粒子之平均粒徑

使用泰勒（Tyler）篩基準之金屬絲網，藉由乾式篩分析而測定粒度分布，求出平均粒徑。

（2）氯乙烯聚合物粒子之粒度分布

以重量 % 表示 JIS 標準篩 42 篩孔上之含量。

A：少於 0.5 %。

B：0.5 % 以上、少於 1 %。

C：1 % 以上。

以重量 % 表示 JIS 標準篩 80 篩孔上之含量。

A：少於 5 %。

B：5 % 以上、少於 10 %。

C：10 % 以上。

數字越小，表示粗大粒子越少、粒度分布越為狹窄而具優越之聚合安定性。

（3）積垢附著量（魚眼）

於 150℃，利用輥而 7 分鐘混攪氯乙烯聚合物粒子 100 份、鄰苯二酸二辛酯（DOP）50 份、三鹼式硫酸鉛 5 份與硬脂酸鉛 1 份而製作 5 片之厚度 0.1mm、1400mm×1400mm

薄片，測定魚眼之數目。換算成每 1000cm^2 之魚眼個數，利用下列之基準加以評估：

A：0～3 個，極少。

B：4～10 個，少。

C：11 個以上，多。

（4）體比重

遵照 JIS K6721 而進行測定。

實施例 2～16

使用顯示於表 2 之 PVA，相同於實施例 1 之方式而進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯聚合物粒子。將氯乙烯聚合物粒子之評估結果顯示於表 1。

比較例 1

除了將無改性之 PVA 系聚合物（聚合度 1000、皂化度 80 莫耳 %）作為分散安定劑使用以取代 POA 改性 PVA（A）以外，相同於實施例 1 之方式而進行氯乙烯之懸浮聚合。此情形下，由於使氯乙烯結塊化而無法進行聚合，故無法得到氯乙烯聚合物粒子。

比較例 2

除了 POA 改性 PVA（A）係合成聚合度為 500 之物而使用以外，相同於實施例 1 之方式而進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯聚合物粒子。將評估結果顯示於表 1。具有粗大粒子而無法得到均一之聚合物粒子，體比重也低而無法進行安定之聚合。

比較例 3

除了 POA 改性 PVA(A) 係合成皂化度為 50 莫耳 % 之物而使用以外，相同於實施例 1 之方式而進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯聚合物粒子。將評估結果顯示於表 1。具有粗大粒子而無法得到均一之聚合物粒子，積垢附著量也多、體比重也低而無法進行安定之聚合。

比較例 4

除了 POA 改性 PVA(A) 係合成 POA 基改性量為 0.005 莫耳 % 之物而使用以外，相同於實施例 1 之方式而進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯聚合物粒子。將評估結果顯示於表 1。具有粗大粒子而無法得到均一之聚合物粒子，積垢附著量也多而無法進行安定之聚合。

比較例 5、6

除了 POA 改性 PVA(A) 係使用表 2 中所示之 POA 共單體種類以外，相同於實施例 1 之方式而進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯聚合物粒子。將評估結果顯示於表 1。具有粗大粒子而無法得到均一之聚合物粒子，積垢附著量也多而無法進行安定之聚合。

[表 1]

	POA 改性 PVA(A)				無改性 PVA		氯乙烯聚合物				體比重 (g/cc)	
	聚合度	皂化度		共單體 型式	POA 基改性量 莫耳%	聚合度	皂化度 莫耳%	平均粒徑 μm	粒度分布			積垢附 著量
		莫耳%	莫耳%						42 篩孔上	80 篩孔上		
實施例 1	1030	80		A	0.4	—	—	137.1	A	A	A	0.575
實施例 2	2000	80		A	0.4	—	—	140.2	A	A	A	0.560
實施例 3	1030	98.5		A	0.4	—	—	158.4	A	A	A	0.580
實施例 4	1030	60		A	0.4	—	—	152.7	A	B	A	0.568
實施例 5	700	80		A	0.4	—	—	165.0	A	A	A	0.555
實施例 6	1030	80		A	0.1	—	—	134.0	A	B	A	0.565
實施例 7	1030	80		B	0.4	—	—	122.0	A	A	A	0.574
實施例 8	1030	80		C	0.4	—	—	112.0	A	A	B	0.564
實施例 9	1030	80		D	0.4	—	—	188.0	A	B	A	0.573
實施例 10	1030	80		E	0.4	—	—	143.0	A	A	A	0.570
實施例 11	1030	80		F	0.4	—	—	167.8	A	B	A	0.565
實施例 12	1030	80		G	0.4	—	—	164.0	A	B	A	0.578
實施例 13	1030	80		H	0.4	—	—	135.0	A	A	A	0.569
實施例 14	1030	80		I	0.4	—	—	153.9	A	A	A	0.573
實施例 15	1030	80		J	0.4	—	—	144.1	A	A	A	0.579
實施例 16	1030	80		K	0.4	—	—	145.9	A	A	A	0.564
比較例 1	—	—	—	—	—	1000	80	—	—	—	—	—
比較例 2	500	80		A	0.4	—	—	196.5	B	C	B	0.550
比較例 3	1030	50		A	0.4	—	—	194.0	C	C	C	0.545
比較例 4	1030	80		A	0.005	—	—	190.0	C	B	C	0.541
比較例 5	1030	80		L	0.4	—	—	190.3	B	C	B	0.551
比較例 6	1030	80		M	0.6	—	—	210.3	C	C	C	0.532

[表 2]

單體	R1	R2	R3	R4	X	m	n
A	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	13
B	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	9
C	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	6
D	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	4
E	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	3
F	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	16
G	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	19
H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	2	20
I	-H	-H	-H	-H	-O-	2	10
J	-H	-H	-H	-CH ₂ -COONa	-CO-NH-	2	12
K	-H	-H	-COONa	-H	-CO-NH-	2	13
L	-H	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	12	0
M	無	-H	-H	-CH ₃	-CO-NH-	0	17

如實施例中所示，由於本發明之分散安定劑用於懸浮聚合時之情形下係具優越之聚合安定性，以少量之添加而能夠安定性佳地進行懸浮聚合，減低起因於聚合不安定之結塊化或積垢附著，能夠得到粗大粒子少而具有狹窄粒度分布之體比重高的乙烯系聚合物粒子，工業上極為有用。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1106292(5)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

99105617

C08F 7/04 (2010.01)

※申請日：

99.2.26

※IPC 分類：C08F 7/06 (2010.01)

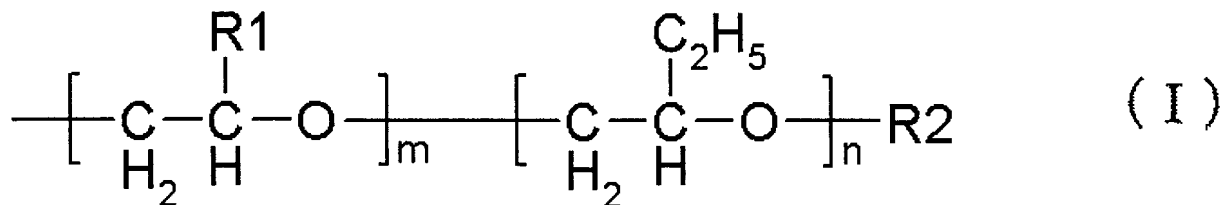
一、發明名稱：(中文/英文)

懸浮聚合用分散安定劑

DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION

二、中文發明摘要：

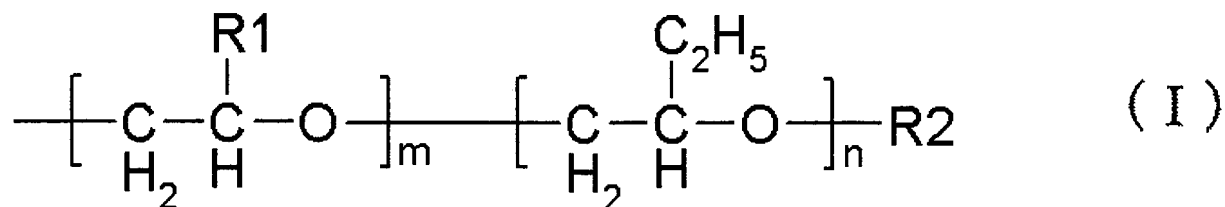
一種含聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物 (A) 而成之乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其中該聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物 (A) 係在側鏈上含有下列通式 (I) 所示之聚氧伸烷基之乙烯醇系聚合物，乙烯醇系聚合物之黏度平均聚合度為 600~5000、皂化度為 60 莫耳 % 以上、聚氧伸烷基改性量為 0.1~10 莫耳 %。使用如此之懸浮聚合用分散安定劑之情形下，以少量之添加而能夠進行安定性佳的懸浮聚合，能夠得到使起因於聚合不安定之結塊化或積垢附著減低、使粗大粒子減少而具有狹窄的粒度分布之體比重高的乙烯系聚合物粒子。



(式中，R1 係表示氫原子或甲基，R2 係表示氫原子或碳數 1~8 之烷基；m 與 n 係表示各個的氧伸烷單位之重複單位數， $1 \leq m \leq 10$ 、 $3 \leq n \leq 20$)。

三、英文發明摘要：

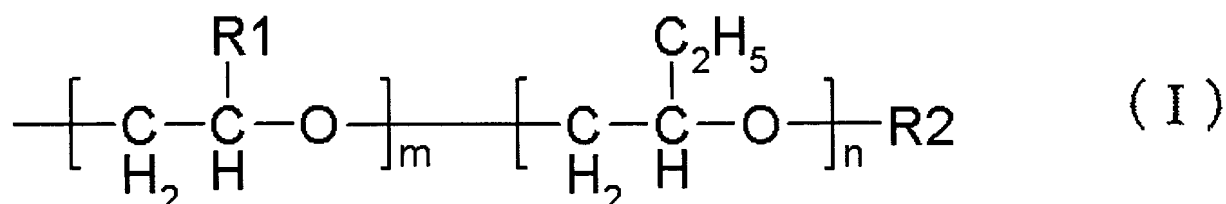
Provided is a dispersion stabilizer for suspension polymerization of vinyl-based compound comprising a polyoxyalkylene group modified vinyl alcoholic polymer (A), wherein the polyoxyalkylene group modified vinyl alcoholic polymer (A) is a vinyl alcoholic polymer with a polyalkylene group represented by formula (I) on a side chain; the vinyl alcoholic polymer has a viscosity average polymerization degree of 600~5000, a saponification degree of 60 mole% or more, and a modifying amount of polyoxyalkylene of 0.1-10 mole%.



(In the formula, R1 represents hydrogen atom or methyl group; R2 represents hydrogen atom or C1-8 alkyl group. m and n represent the repeat unit number of each oxyalkylene unit, and $1 \leq m \leq 10$, $3 \leq n \leq 20$.)

七、申請專利範圍：

1. 一種乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其係包括聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物（A），該聚氧伸烷改性乙烯醇系聚合物（A）係在側鏈上含有下列通式（I）所示之聚氧伸烷基的乙烯醇系聚合物，乙烯醇系聚合物之黏度平均聚合度為 600～5000、皂化度為 60 莫耳 % 以上、聚氧伸烷基改性量為 0.1～10 莫耳 %；



（式中，R1 係表示氫原子或甲基，R2 係表示氫原子或碳數 1～8 之烷基；m 與 n 係表示各個的氧伸烷單位之重複單位數， $1 \leq m \leq 10$ 、 $3 \leq n \leq 20$ ）。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

