



(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 201434921 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102139886

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08L29/04 (2006.01)

C08L31/02 (2006.01)

C08L51/00 (2006.01)

C08F16/06 (2006.01)

C08F18/04 (2006.01)

C08F261/04 (2006.01)

C08F2/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/05 日本

2012-244018

(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：福原忠仁 FUKUHARA, TADAHITO (JP)；熊本洋介 KUMAKI, YOUSUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

懸浮聚合用分散安定劑及使用其之乙烯樹脂之製造方法

DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION AND METHOD FOR
PRODUCING VINYL RESIN USING SAME

(57)摘要

本發明為一種懸浮聚合用分散安定劑，其係含有水性乳化液之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑，該水性乳化液包含含有聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及在聚乙烯醇接枝聚合聚乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)之固體成分，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之聚乙烯醇(A)的量為 0.1~18 質量%，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為 7~80 質量%，而且使用膠體滲透層析測定之前述固體成分的重量平均分子量為 110 萬以下。這樣的懸浮聚合用分散安定劑具有優良的聚合安定性或處理性。又，使用該懸浮聚合用分散安定劑所得到的乙烯樹脂具有良好的可塑劑吸收性。



(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 201434921 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102139886

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08L29/04 (2006.01)

C08L31/02 (2006.01)

C08L51/00 (2006.01)

C08F16/06 (2006.01)

C08F18/04 (2006.01)

C08F261/04 (2006.01)

C08F2/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/05 日本

2012-244018

(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：福原忠仁 FUKUHARA, TADAHITO (JP)；熊本洋介 KUMAKI, YOUSUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

懸浮聚合用分散安定劑及使用其之乙烯樹脂之製造方法

DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION AND METHOD FOR
PRODUCING VINYL RESIN USING SAME

(57)摘要

本發明為一種懸浮聚合用分散安定劑，其係含有水性乳化液之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑，該水性乳化液包含含有聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及在聚乙烯醇接枝聚合聚乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)之固體成分，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之聚乙烯醇(A)的量為 0.1~18 質量%，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為 7~80 質量%，而且使用膠體滲透層析測定之前述固體成分的重量平均分子量為 110 萬以下。這樣的懸浮聚合用分散安定劑具有優良的聚合安定性或處理性。又，使用該懸浮聚合用分散安定劑所得到的乙烯樹脂具有良好的可塑劑吸收性。

發明摘要

※ 申請案號：102139886

※ 申請日：102.11.4

※IPC 分類：

C08L29/04(2006.01)
C08L31/02(2006.01)
C08L51/00(2006.01)
C08F16/06(2006.01)
C08F18/04(2006.01)
C08F261/04(2006.01)
C08F2/20(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

懸浮聚合用分散安定劑及使用其之乙烯樹脂之製造方法
DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION
AND METHOD FOR PRODUCING VINYL RESIN USING SAME

【中文】

本發明為一種懸浮聚合用分散安定劑，其係含有水性乳化液之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑，該水性乳化液包含含有聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及在聚乙烯醇接枝聚合乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)之固體成分，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之聚乙烯醇(A)的量為0.1~18質量%，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為7~80質量%，而且使用膠體滲透層析測定之前述固體成分的重量平均分子量為110萬以下。這樣的懸浮聚合用分散安定劑具有優良的聚合安定性或處理性。又，使用該懸浮聚合用分散安定劑所得到的乙烯樹脂具有良好的可塑劑吸收性。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

懸浮聚合用分散安定劑及使用其之乙烯樹脂之製造方法

DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION

POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING VINYL

RESIN USING SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種含有水性乳化液之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑及其製造方法。又，本發明係關於一種乙烯樹脂之製造方法，其在懸浮聚合用分散安定劑之存在下懸浮聚合乙烯化合物。

【先前技術】

【0002】從以前開始，作為乙烯化合物(例如，氯乙烯)之懸浮聚合用分散安定劑，已知係使用部分皂化聚乙烯醇(以下有時將聚乙烯醇縮寫為 PVA)。作為懸浮聚合用分散安定劑所需要的效果，可舉出得到可塑劑吸收性高且加工性佳的乙烯樹脂；容易除去聚合後殘留的單體成分；提升聚合安定性，且抑制粗大樹脂粒子之產生等。又，在固體成分比例高時，分散安定劑溶液也為安定，且也需要分散安定劑之處理性佳。然而，部分皂化 PVA，對於水的溶解性低，難以得到高濃度的水溶液，且處理性不足。再者，聚合安定性也低。

【0003】為了提升分散安定劑之處理性，已嘗試提升 PVA 之水溶性。在專利文獻 1 及 2 中，已記載有使用低

聚合度、低皂化度，且在側鏈具有親水性之氧伸烷基的 PVA 之懸浮聚合用分散安定劑。然而，該分散安定劑，不但有處理性尚未足夠的情況，且提升得到的聚合物之可塑劑吸收性的效果及提升聚合安定性的效果也不足。在專利文獻 3 及 4 中，已記載有使用具有離子性基之 PVA 的懸浮聚合用分散安定劑。然而，該分散安定劑，不但有處理性尚未足夠的情況，且有提升聚合安定性的效果也不足夠的情況。

【0004】在專利文獻 5 中，已記載有使用水性乳化液之懸浮聚合用分散安定劑。然而，該分散安定劑，有可塑劑吸收性或聚合安定性不足夠的情況。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1 日本特開平 9-100301 號公報

專利文獻 2 日本特開平 10-147604 號公報

專利文獻 3 日本特開 2007-063369 號公報

專利文獻 4 日本特開平 10-168128 號公報

專利文獻 5 日本特開平 9-132608 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0006】本發明的目的在於提供一種懸浮聚合用分散安定劑，其在將以氯乙烯為首的乙烯化合物懸浮聚合之際，分散安定劑所需之聚合安定性佳，得到的乙烯樹脂之可塑劑吸收性為良好，且處理性佳。又，本發明之目

的在於提供一種在這樣的懸浮聚合用分散安定劑之存在下，懸浮聚合乙烯化合物的乙烯樹脂之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0007】本案發明人鑑於這樣的現狀而仔細探討的結果發現：利用一種懸浮聚合用分散安定劑，可解決前述問題，其中該懸浮聚合用分散安定劑係含有水性乳化液之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑，該水性乳化液包含含有聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及在聚乙烯醇接枝聚合聚乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)之固體成分，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之聚乙烯醇(A)的量為 0.1~18 質量%，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為 7~80 質量%，而且使用膠體滲透層析測定之前述固體成分的重量平均分子量為 110 萬以下。

【0008】在前述懸浮聚合用分散安定劑中，前述水性乳化液中之聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)的合計含量較佳為 30~70 質量%。聚乙烯酯(B)為聚乙酸乙烯酯也較為理想。

【0009】前述問題亦可藉由在水性媒體中，於聚乙烯醇(A)之存在下，利用聚合聚乙烯酯單體而得到前述水性乳化液的懸浮聚合用分散安定劑之製造方法而得到解決。

【0010】此時，相對於聚乙烯醇(A)1~32 質量份，聚合前述聚乙烯酯單體 100 質量份較為理想。在鏈轉移劑之存在下進行前述聚合也較為理想。原料之聚乙烯醇(A)的反應率為 20~97 質量%也較為理想。

【0011】在所述懸浮聚合用分散安定劑之存在下，於水性媒體中，懸浮聚合乙烯化合物的乙烯樹脂之製造方法為本發明之較佳的實施態樣。此時，相對於前述水性媒體的前述乙烯化合物之質量比(乙烯化合物/水性媒體)較佳為 0.75~1.25。

[發明之效果]

【0012】本發明之懸浮聚合用分散安定劑，其提升聚合安定性的效果佳。特別是在聚合容易變不安定的條件下進行聚合時，也可抑制粗大粒子之形成，並得到粒徑為均勻的粒子。又，本發明的懸浮聚合用分散安定劑，提升得到的樹脂之可塑劑吸收性的效果也佳。特別是在分散安定劑之使用量少時，也能夠得到可塑劑吸收性高且加工為容易的乙烯樹脂粒子。再者，本發明的懸浮聚合用分散安定劑，即使在固體成分比例高的情況中，乳化液也為安定，且處理性及生產性均佳。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

[懸浮聚合用分散安定劑]

【0013】本發明之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑為含有水性乳化液(以下有時將水性乳化液簡稱為乳化液)者，該水性乳化液包含含有 PVA(A)、聚乙烯酯(B)及在聚乙烯醇接枝聚合聚乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)之固體成分，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之 PVA(A)

的量為 0.1~18 質量%，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為 7~80 質量%，而且使用膠體滲透層析測定之前述固體成分的重量平均分子量為 110 萬以下。

【0014】本發明的乳化液，含有聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯、(B)及在聚乙烯醇接枝聚合乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)作為固體成分。其中，PVA(A)係作為分散劑發揮功能。然後，在將前述乳化液作為分散安定劑使用進行懸浮聚合之際，因為藉由 PVA(A)來提升乳化液之親水性，所以界面活性作用變強，且提升聚合安定性，同時提升得到的乙烯樹脂之可塑劑吸收性。

【0015】從乳化液更安定化的觀點、乳化液的親水性提升導致之作為懸浮聚合用分散安定劑之性能進一步提升的觀點、以及利用後述之本發明的懸浮聚合用分散安定劑之製造方法得到乳化液時之接枝聚合物(C)含量的調節之容易度的觀點來看，本發明的乳化液中之 PVA(A)的皂化度，較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 60 莫耳%以上，特佳為 70 莫耳%以上，最佳為 73 莫耳%以上。PVA(A)的皂化度，較佳為 99.5 莫耳%以下，更佳為 95 莫耳%以下，特佳為 90 莫耳%以下，最佳為 85 莫耳%以下。PVA(A)的皂化度為藉由依據 JIS-K6726 測定而得到的數值。

【0016】從乳化液安定化的觀點及作為懸浮聚合用分散安定劑之性能進一步提升的觀點來看，PVA(A)的黏度平均聚合度，較佳為 100~8000，更佳為 100~4000，特佳為 150~3000。PVA(A)的黏度平均聚合度，係將該 PVA

實質上完全皂化後，進行乙醯化且成為聚乙烯酯後，根據丙酮溶液中的極限黏度之測定，使用中島的式子(中島章夫：高分子化學 6(1949))算出者。

【0017】PVA(A)，可依據以往周知的方法，藉由聚合乙烯酯單體，將得到的聚合物利用常法予以皂化而得到。作為聚合乙烯酯單體的方法，可應用溶液聚合法、塊狀聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等之以往周知的方法。作為聚合觸媒，係因應聚合方法適當選擇偶氮系觸媒、過氧化物系觸媒、氧化還原系觸媒等。皂化反應可應用使用以往周知的鹼觸媒或酸觸媒之醇解、水解等，該等之中將甲醇作為溶劑且使用苛性鹼(NaOH)觸媒的皂化反應為簡便，且最為理想。

【0018】使用於 PVA(A)之製造的乙烯酯單體並沒有特別限定，例如，可舉出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、維沙狄克酸乙烯酯(vinyl versatate)、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、苯甲酸乙烯酯等。其中尤以乙酸乙烯酯最為理想。

【0019】PVA(A)在不損及本發明之宗旨的範圍內，亦可共聚合其他的單體。作為可使用於如前述之 PVA 的合成之其他的單體，例如，可舉出乙烯、丙烯、正丁烯、異丁烯等之 α -烯烴；丙烯酸及其鹽；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、丙烯醯胺丙磺酸及其鹽、丙烯醯胺丙基

二甲胺及其鹽或其 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、甲基丙烯醯胺丙磺酸及其鹽、甲基丙烯醯胺丙基二甲胺及其鹽或其 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；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三級丁基乙烯基醚、十二基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚、2,3-二乙醯氧基-1-乙烯氧基丙烷等之乙烯基醚類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之腈類；氯乙烯、氟乙烯等之鹵乙烯類；偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等之偏二鹵乙烯類；乙酸烯丙酯、2,3-二乙醯氧基-1-烯丙氧基丙烷、烯丙氯等之烯丙基化合物；馬來酸、衣康酸、富馬酸等之不飽和二羧酸及其鹽或其酯；乙烯基三甲氧基矽烷等之乙烯基矽烷基化合物；乙酸異丙烯酯等。PVA(A)中之如前述的，其他單體之共聚合量通常為 10 莫耳%以下。又，將在較通常之聚合條件高的溫度下聚合乙烯酯單體而得到的聚合物皂化而得之 1,2-二醇含量高之聚乙烯醇亦可較佳作為 PVA(A)使用。該情況下的 1,2-二醇鍵含量並沒有特別限制，但可使用 1.9 莫耳%以上者，較佳為 2.0 莫耳%以上，更佳為 2.1 莫耳%以上。1,2-二醇鍵為前述範圍時，可得到乳化液所含之粒子的粒徑更小的分散安定劑。

【0020】又，在合成 PVA(A)之際，以調節其聚合度、或在其末端導入變性基為目的，在不損及本發明之宗旨的範圍內，亦可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，可舉出

乙醛、丙醛等之醛類；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；2-羥基乙硫醇、3-硫醇基丙酸、十二烷硫醇、硫代乙酸等之硫醇類；四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯等之鹵化烴類；次磷酸鈉 1 水合物等之次膦酸鹽類。其中較佳可適用硫醇類、醛類及酮類。鏈轉移劑之添加量只要因應添加的鏈轉移劑鏈轉移常數及作為目的之聚乙烯酯的聚合度決定即可。一般相對於乙烯酯單體，較佳為 0.1 質量%以上 10 質量%以下。

【0021】PVA(A)之重量平均分子量/數量平均分子量(M_w/M_n)的數值並沒有特別限制，但通常為 10 以下，從乳化液之安定性的觀點來看，較佳為 6 以下。

【0022】PVA(A)之殘留乙烯酯基的嵌段特性並沒有特別限制，但通常為 1.0 以下，從藉由控制乳化液之粒徑以確保乳化液之安定性的觀點來看，較佳為 0.8 以下，更佳為 0.6 以下。

【0023】上述的嵌段特性為表示藉由殘留酯基與酯基之皂化而產生的羥基之分布的數值，且取 0 至 2 之間的數值。0 表示酯基或羥基完全嵌段地分布，且值增加造成交互性增加，1 表示酯基與羥基完全無規地存在，2 表示酯基與羥基完全交互地存在。

【0024】上述的嵌段特性能夠以乙烯酯單體之種類、觸媒或溶媒等之皂化條件、皂化後之熱處理等進行調整。

【0025】本發明的乳化液中之聚乙烯酯(B)係構成分散質。作為用於聚乙烯酯(B)之合成的乙烯酯單體，可舉出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、

戊酸乙 烯酯、月桂酸乙 烯酯、硬脂酸乙 烯酯、三甲基乙 烯酯、乙酸異丙 烯酯、棕櫚酸乙 烯酯、苯甲酸乙 烯酯等。乙 烯酯單體可單獨聚合，亦可相對於乙 烯酯單體，在不阻礙本發明之效果的範圍內共聚合其他單體。該等之中，從生產性、經濟性、處理性之觀點來看，乙酸乙 烯酯之同元聚合物、或共聚合物較為理想。

【0026】作為在前述乙 烯酯單體共聚合之其他的單體，例如，可舉出(甲基)丙 烯酸、馬來酸、衣康酸、巴豆酸等之不飽和酸或其酯、或是鹽抑或是酐、(甲基)丙 烯醯胺或其衍生物、烯丙磺酸鈉或甲基烯丙磺酸鈉等之不飽和磺酸鹽類、烷基乙 烯基醚、含有乙 醯乙 醯基之烯性不飽和單體、含有氧伸烷基之不飽和單體、含有第 4 級銨鹽之不飽和乙 烯基單體、乙 烯、丙 烯、 α -辛 烯、 α -十二 烯等之 α -烯烴類、氯乙 烯、偏二氯乙 烯、氟乙 烯、偏二氟乙 烯、甲基丙 烯腈、乙 烯基烷氧基矽烷類、苯乙 烯等。聚乙 烯酯(B)中之如前述的其他單體之共聚合量通常為 10 莫耳 % 以下。

【0027】聚乙 烯酯(B)之製造方法並沒有特別限定，但藉由使用後述之本發明的懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，與接枝聚合物(C)同時生成而得到較為理想。

【0028】本發明的乳化液中之接枝聚合物(C)為在 PVA 接枝聚合乙 烯酯單體者。用於接枝聚合物(C)之製造的 PVA 並沒有特別限定，但可適當使用作為 PVA(A)使用物之前述化合物。用於接枝聚合物(C)之製造的乙 烯酯單體也沒有特別限定，但作為用於聚乙 烯酯(B)之製造的

乙烯酯單體，適合使用前述化合物。接枝聚合物(C)相對於 PVA，只要在不損及本發明之宗旨的範圍內，亦可與乙烯酯單體一起接枝聚合其他的單體而成。作為其他的單體，在製造聚乙烯酯(B)時，相對於乙烯酯單體，可適當使用作為共聚合之其他的單體之前述化合物。接枝聚合物(C)之相對於利用接枝聚合導入的單體單元之合計的源自其他的單體之單元的量，通常為 10 莫耳%以下。接枝聚合物(C)之製造方法並沒有特別限定，但藉由使用後述之本發明的懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，與聚乙烯酯(B)同時生成而得到較為理想。

【0029】本發明之乳化液中的固體成分，亦可含有 PVA(A)、聚乙烯酯、(B)及接枝聚合物(C)以外的成分。固體成分中之如前述的成分之含量，通常為 10 質量%以下。

【0030】本發明的懸浮聚合用分散安定劑在不損及本發明之宗旨的範圍內，亦可含有各種添加劑。作為添加劑，例如，可舉出醛類、鹵化烴類、硫醇類等之聚合調節劑；酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等之聚合抑制劑；pH 調整劑；交聯劑；防腐劑；防黴劑；抗黏結劑；消泡劑等。

【0031】在使用本發明之懸浮聚合用分散安定劑進行乙烯化合物之懸浮聚合之際，PVA(A)、聚乙烯酯、(B)及接枝聚合物(C)各別具備不同的作用。PVA(A)主要存在於乙烯化合物之界面作為界面活性劑發揮作用，或是作為聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)之分散安定劑發揮作

用。聚乙烯酯(B)主要參與可熔入乙烯化合物的乙烯樹脂之形態變化。接枝聚合物(C)具有熔入乙烯化合物的部位與親水性基，因此同時具有PVA(A)具備的作用與聚乙烯酯(B)具備的作用。然後，接枝聚合物(C)主要存在於乙烯化合物界面並作為界面活性劑發揮作用，或是參與得到的乙烯樹脂之形態變化。該等3種類之成分係相互地進行相互作用，且對作為懸浮聚合用分散安定劑之乙烯化合物的聚合安定性、或得到的乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性的提升有貢獻。亦即，該等之比例對本發明的懸浮聚合用分散安定劑之性能提升係為重要。

【0032】在本發明的乳化液中，相對於PVA(A)、聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)的合計量之PVA(A)的量為0.1質量%以上18質量%以下係為重要。PVA(A)的量較佳為0.5質量%以上16質量%以下，更佳為0.5質量%以上15質量%以下。PVA(A)的量小於0.1質量%的話，使聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)分散安定化會變困難，且產生乳化液之安定性下降、得到的乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性下降、進行懸浮聚合之際的聚合安定性下降等之問題。另一方面，PVA(A)的量超過18質量%時，乳化液黏度會增大而變得難以處理，而產生得到的乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性下降、進行懸浮聚合之際的聚合安定性下降等之問題。

【0033】後述之使用本發明的製造方法製造懸浮聚合用分散安定劑的情況中，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之PVA(A)的量，可藉由調整PVA(A)之皂化度或聚合

度、調整 PVA(A)的使用量、使用鏈轉移劑或添加劑等使接枝反應之機率變化而調節。

【0034】在本發明的乳化液中，相對於 PVA(A)、聚乙酯(B)及接枝聚合物(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為 7 質量%以上 80 質量%以下係為重要。接枝聚合物(C)的量較佳為 10 質量%以上 70 質量%以下，更佳為 10 質量%以上 65 質量%以下。接枝聚合物(C)的量小於 7 質量%時及超過 80 質量%時，得到的乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性會下降、進行懸浮聚合之際的聚合安定性會下降。

【0035】後述之使用本發明的製造方法製造懸浮聚合用分散安定劑的情況中，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量係可藉由調整 PVA(A)之皂化度或聚合度、調整 PVA(A)的使用量、合成時之條件、使用鏈轉移劑等使在 PVA(A)接枝的聚乙酯(B)之量變化而調節。

【0036】乳化液中之 PVA(A)、聚乙酯(B)及接枝聚合物(C)的含量可利用該等對於水或有機溶媒之溶解性的不同而求得。本發明中，乳化液中之 PVA(A)的含量係如下述而求出。將乳化液離心分離並回收上清液。該上清液中僅含有水溶性的 PVA(A)，因此係藉由測定使該上清液乾燥而析出之固體的重量，求出 PVA(A)的含量。

【0037】在本發明中，乳化液中之接枝聚合物(C)的含量，係利用相對於甲苯的溶解性之不同(參照日本特開平 10-081865 號公報)而求出。該方法係利用 PVA(A)及接枝聚合物(C)對甲苯為不溶解性。將乾燥乳化液而得到的固

體成分浸漬於甲苯。因為可溶成分會溶解，所以經過足夠的時間(1天左右)後，回收甲苯中之不溶物。藉由乾燥該不溶物並測定重量，求出乳化液中之 PVA(A)及接枝聚合物(C)的合計含量。藉由自該合計含量減去以上述方法求出之 PVA(A)的含量，可求出乳化液中之接枝聚合物(C)的含量。再者，亦已知有一種藉由以丙酮及水清洗而求出接枝聚合物之含量的方法(參照專利文獻 5、日本特開 2005-82665 號公報)。在利用丙酮除去聚乙烯酯後，利用水除去 PVA，藉此方式而求出接枝聚合物的含量。利用該方法得到的數值與利用使用前述甲苯的方法得到的數值幾乎一致。

【0038】本發明的乳化液中之 PVA(A)、聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)的合計含量較佳為 30 質量%以上 70 質量%以下，更佳為 35 質量%以上 70 質量%以下，特佳為 35 質量%以上 65 質量%以下。該含量小於 30 質量%的話，在生產性、經濟性的觀點上較不理想，且有乳化液之黏度過度下降而產生乳化液之溶液安定性下降等之問題的可能性。又，超過 70 質量%時，有乳化液之黏度增大，且處理性下降的可能性。

【0039】使用本發明之乳化液中的固體成分之膠體滲透層析測定的重量平均分子量為 110 萬以下係為重要。該重量平均分子量宜為 100 萬以下，較佳為 85 萬以下，更佳為 65 萬以下，特佳為 55 萬以下，最佳為 35 萬以下。固體成分的重量平均分子量超過 110 萬的話，得到的乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性會下降，且進行乙烯化合物

的懸浮聚合之際的聚合安定性會下降。又，乳化液的黏度會增大，放置安定性會惡化，因此較不理想。固體成分的重量平均分子量通常為 3 萬以上。本發明中，乳化液中之固體成分的重量平均分子量係藉由將乾燥乳化液得到的固體成分，使用膠體滲透層析進行測定而求得。

【0040】後述之使用本發明之製造方法製造懸浮聚合用分散安定劑的情況中，前述重量平均分子量的數值可藉由利用調整 PVA(A)之皂化度或聚合度、調整 PVA(A)之種類或使用量、聚合起始劑之選擇、使用鏈轉移劑等使接枝聚合物(C)之幹或枝之長度變化而調節。

【0041】本發明的乳化液中，乳化液所含之粒子的平均徑，利用動態光散射法之測定值較佳為 $2\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $1\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $0.8\mu\text{m}$ 以下。平均粒徑超過 $2\mu\text{m}$ 時，有乳化液之安定性下降的可能。利用動態光散射法之測定，例如，可使用大塚電子股份有限公司製的 LASER ZETA 電位計 ELS-8000 等進行。平均粒徑係藉由適當選擇合成時之乙烯酯單體與 PVA(A)之重量比，甚至適當選擇乳化液之製造條件(聚合溫度、聚合時間、單體之種類、聚合起始劑之種類、PVA(A)之添加時期、鏈轉移劑之使用量等)來調整。

【0042】本發明的乳化液，在水性媒體中，於 PVA(A)之存在下，利用聚合乙烯酯單體進行製造較為理想。根據該方法，可簡便地製造本發明的乳化液。原料的乙烯酯單體可適當使用作為用於聚乙烯酯(B)之製造的前述化合物。前述製造方法中，在不損及本發明之宗旨的範

圍內，亦可與乙烯酯單體一起聚合其他的單體。作為其他的單體，在製造聚乙烯酯(B)的情況中，相對於乙烯酯單體，可適當使用作為共聚合之其他的單體之前述化合物。

【0043】在前述製造方法中，聚合方法並沒有特別限制，但可舉出在 PVA(A)水溶液中添加乙烯酯單體及聚合起始劑而進行乳化聚合的方法。在此，乙烯酯單體可一次添加，亦可連續地添加。作為前述聚合起始劑，可舉出過氧化氫、過硫酸銨及過硫酸鉀等之過氧化物系聚合起始劑等。該聚合起始劑也有與還原劑併用，且在氧化還原系統中使用的情況。在該情況下，通常過氧化氫係與酒石酸、酒石酸鈉、L-抗壞血酸、保險粉(rongalite)等一起使用。又，過硫酸銨、過硫酸鉀也可與亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉等一起使用。

【0044】在前述製造方法中，從乳化液安定化的觀點或接枝聚合物(C)之比例的調整變容易的觀點來看，在鏈轉移劑之存在下進行聚合較為理想。又，藉由使用鏈轉移劑，乳化液中之固體成分的重量平均分子量會降低，因此懸浮聚合用分散安定劑之性能會進一步提升。鏈轉移劑之添加方法可一次添加，亦可連續地添加。鏈轉移劑的使用量相對於乙烯酯單體 100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上 50 質量份以下，更佳為 0.05 質量份以上 50 質量份以下，特佳為 0.1 質量份以上 40 質量份以下的比例。

【0045】作為前述鏈轉移劑，可舉出硫醇化合物及醛化合物。前述硫醇化合物並沒有特別限定，烷基硫醇、具有官能基的硫醇均可使用，使用烷基硫醇的情況中，從處理面、臭氣的觀點來看，碳數為 4 以上 18 以下之直鏈或分支的烷基硫醇較為理想。作為其例，可舉出正丁烷硫醇、正戊烷硫醇、正己烷硫醇、環己烷硫醇、金剛烷基硫醇、正庚烷硫醇、正辛烷硫醇、正壬烷硫醇、正癸烷硫醇、正十一烷硫醇、正十二烷硫醇、三級十二烷硫醇、正十六烷硫醇、正十八烷硫醇等。作為具有官能基的硫醇，可舉出硫代乙酸、硫醇基乙酸、3-硫醇基丙酸、3-硫醇基丙磺酸、2-硫醇基乙醇等。在前述製造方法中，鏈轉移劑可單獨使用、或是組合 2 種以上使用。

【0046】在本發明之製造方法中，相對於 1~32 質量份的 PVA(A)，聚合前述乙烯酯單體 100 質量份較為理想。相對於乙烯酯單體 100 質量份之 PVA(A)的量更佳為 2~27 質量份，特佳為 2~24 質量份，最佳為 2~21 質量份。PVA(A)的量超過 32 質量份時，有得到的乳化液之黏度增大且生產性及處理性下降的可能性。又，有乳化液合成時之 PVA(A)水溶液的黏度增大且難以得到固體成分量高的乳化液之可能性，根據前述，有生產性、處理性下降的可能性。另一方面，PVA(A)的量小於 1 質量份時，有得到的乳化液之粒徑增大且乳化液之安定性下降的可能性。又，有乙烯酯單體在乳化液合成中嵌段化，且難以得到乳化液的可能或作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散安定劑的性能下降的可能。

【0047】在前述製造方法中，原料之 PVA(A)的反應率較佳為 20 質量%以上 97 質量%以下，更佳為 22 質量%以上 95 質量%以下，特佳為 25 質量%以上 93 質量%以下。原料的 PVA(A)之反應率為在原料的 PVA(A)中，接枝聚合物(C)所捕獲者的比例。該比例可藉由調整 PVA(A)之皂化度或聚合度、或使 PVA(A)與乙烯酯單體之反應進行容易度變化而調節。PVA(A)的反應率小於 20 質量%時，有根據接枝聚合物(C)之親水性下降而得到的乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性下降的可能。又，在得到的乙烯樹脂之加工步驟中，也有魚眼增加的可能。另一方面，超過 97 質量%的話，乳化液中之聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)的分散安定性變低，且有乳化液之溶液安定性下降的可能。

[乙烯樹脂之製造]

【0048】在本發明之懸浮聚合用分散安定劑的存在下，於水性媒體中，懸浮聚合乙烯化合物的乙烯樹脂之製造方法為本發明之適當的實施態樣。作為原料的乙烯化合物，可舉出氯乙烯等之鹵乙烯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、該等之酯及鹽；馬來酸、富馬酸、該等之酯及酐；苯乙烯；丙烯腈；偏二氯乙烯；乙烯基醚等。該等之中，本發明之懸浮聚合用分散安定劑，尤其適合在將氯乙烯單獨、或與可與氯乙烯及氯乙烯共聚合之單體一起懸浮聚合之際使用。作為可與氯乙烯共聚合的單體，可舉出乙酸乙烯酯、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；馬來酸酐、衣康酸等之不飽和二羧酸類；丙烯腈；苯乙烯；偏二氯乙烯；乙烯基醚等。

【0049】在乙烯化合物之懸浮聚合中，可使用從以往開始使用於氯乙烯單體等之聚合的油溶性或水溶性之聚合起始劑。作為油溶性的聚合起始劑，可舉出過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二-2-乙基己酯、過氧化二碳酸二乙氧乙酯等之過碳酸酯化合物；過氧化新癸酸三級丁酯、過氧異丁酸三級丁酯、過氧異丁酸三級己酯、過氧化新癸酸- α -異丙苯酯等之過氧化酯化合物；乙醯基環己基過磺酸、2,4,4-三甲基戊基-2-過氧化苯氧乙酸酯、3,5,5-三甲基過氧化己醯、過氧化月桂醯等之過氧化物；偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、偶氮雙(4-2,4-二甲基戊腈)等之偶氮化合物等。作為水溶性的聚合起始劑，可舉出過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫、氫過氧化異丙苯等。該等之油溶性或水溶性的聚合起始劑可單獨使用或組合2種以上使用。

【0050】在乙烯化合物之懸浮聚合之際，聚合溫度並沒有特別限制，亦可為較20℃左右之低溫度高，超過90℃的高溫度。又，為了提高聚合反應系統之除熱效率，使用附有回流冷凝器的聚合器也為較佳之實施態樣的一種。

【0051】在乙烯化合物之懸浮聚合之際，加入的乙烯化合物與水性媒體之比值，並沒有特別限定。一般而言，乙烯化合物對水性媒體之比例越低，聚合越安定但生產

性變低，乙烯化合物對水性媒體之比例越高，生產性越高，但聚合變不安定。本發明的乙烯樹脂之製造方法中，乙烯化合物對水性媒體之質量比(乙烯化合物/水性媒體)較佳為 0.57~1.25，更佳為 0.57~1.11。質量比(乙烯化合物/水性媒體)小於 0.57 時，有得到的乙烯樹脂之生產性變低的可能。另一方面，質量比(乙烯化合物/水性媒體)超過 1.25 時，聚合安定性會下降，且有產生粗大樹脂粒子的可能。又，也有增加將得到的乙烯樹脂成形之製品的魚眼之可能。

【0052】從生產性提升的觀點來看，在本發明的乙烯樹脂之製造方法中，乙烯化合物對水性媒體之質量比(乙烯化合物/水性媒體)為 0.75~1.25 較為理想。如前述之乙烯化合物的比例高，一般而言，在聚合容易變不安定的條件下，利用本發明的懸浮聚合用分散安定劑之提升聚合安定性的效果更可發揮。

【0053】在本發明的乙烯樹脂之製造方法中，本發明的懸浮聚合用分散安定劑、及黏度平均聚合度為 650 以上且皂化度為 65 莫耳%以上之 PVA 的存在下，懸浮聚合乙烯化合物較為理想。藉由併用這樣的 PVA，可進一步提升聚合安定性，且進一步抑制粗大樹脂粒子之產生。

【0054】在前述乙烯樹脂之製造方法中，與本發明的懸浮聚合用分散安定劑併用之 PVA 的皂化度較佳為 65 莫耳%以上，更佳為 65 莫耳%以上 95 莫耳%以下，特佳為 70 莫耳%以上 90 莫耳%以下。前述 PVA 的皂化度小於 65 莫耳%時，有該 PVA 之水溶性下降且處理性惡化的

可能。再者，前述 PVA 的皂化度係依據 JIS-K6726 測定而得到的數值。

【0055】與本發明的懸浮聚合用分散安定劑併用之 PVA 的黏度平均聚合度較佳為 650 以上，更佳為 650 以上 8000 以下，特佳為 650 以上 3500 以下。前述 PVA 之黏度平均聚合度小於 650 時，有聚合安定性下降的可能。再者，前述 PVA 的黏度平均聚合度係在使該 PVA 實質上完全皂化後，進行乙醯化並成為聚乙烯酯後，根據丙酮溶液中之極限黏度的測定，使用中島的式子(中島章夫：高分子化學 6(1949))算出者。

【0056】關於與本發明之懸浮聚合用分散安定劑併用的 PVA 之添加量，並沒有特別限制，但相對於本發明之懸浮聚合用分散安定劑 100 質量份，40~900 質量份較為理想，100~900 質量份更為理想。前述 PVA 的添加量小於 40 質量份時，有對聚合安定性造成不良影響的可能。另一方面，添加量超過 900 質量份時，有利用添加本發明的懸浮聚合用分散劑之效果變不足夠的可能。

【0057】與本發明之懸浮聚合用分散安定劑併用的 PVA，可單獨使用，亦可併用特性不同之 2 種以上。

【0058】在本發明之乙烯樹脂之製造方法中，在懸浮聚合乙烯化合物之際，亦可將通常使用的甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素等之水溶性纖維素醚；明膠等之水溶性聚合物；山梨醇酐單月桂酯、山梨糖醇酐三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、氧化乙烯氧化丙烯嵌段共聚合物等之油溶性乳化劑；聚

氧乙烯山梨醇酐單月桂酯、聚氧乙烯甘油油酸酯、月桂酸鈉等之水溶性乳化劑等與本發明的懸浮聚合用分散安定劑併用。關於該添加量，並沒有特別限制，但相對於乙烯化合物 100 質量份為 0.01 質量份以上 1.0 質量份以下較為理想。

[實施例]

【0059】以下根據實施例進一步詳細地說明本發明。在以下的實施例及比較例中，只要沒有特別說明，「份」及「%」係各別表示質量份及質量%。

【0060】關於利用下述之製造例所得到的乳化液，係依據以下的方法進行評價。

[乳化液的重量平均分子量(Mw)]

【0061】將乳化液在溫度 20℃、濕度 65%下濃縮，製成厚度約 500 μ m 的乳化液薄膜。將該薄膜溶解於六氟異丙醇，且得到乳化液中之固體成分溶解的溶液後，使用膠體滲透層析(GPC)測定該溶液。[裝置：Tosoh 股份有限公司製 HLC-8220GPC、管柱：GMHHR-H(S)×2、移動相：六氟異丙醇(HFIP)+20mM CF₃COONa、測定溫度：40℃、樣品：聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)]

[對於乳化液固體成分總量的 PVA(A)之比例]

【0062】將乳化液稀釋為濃度約 5%。將稀釋的乳化液約 2g 取至鋁容器，於 105℃下乾燥 3h，並測定得到的固體成分之重量。利用下述式求出前述稀釋液之正確的固體成分含量 a(%)。

固體成分含量 $a(\%) = [\text{固體成分}(g) / \text{乾燥前的稀釋乳化液}(g)] \times 100$

【0063】精秤如前述預先測定固體成分含量的稀釋乳化液約 100g，在溫度 10℃、旋轉數 20000rpm 的條件下進行 1h 遠心分離後，將上清液全部回收。將得到的上清液約 80g 取至鋁容器，在 105℃ 下乾燥 24h 並進行絕對乾燥，得到乾燥的固體成分。測定由上清液得到的固體成分之重量後，利用下式求出對於乳化液固體成分總量的 PVA(A) 之比例。

$$\text{PVA(A) 之比例}(\%) = 100 \times c / [(a/100) \times b]$$

a：稀釋乳化液的固體成分含量(%)

b：稀釋乳化液的重量(g)

c：上清液中的固體成分重量(g)

[PVA(A) 的反應率]

【0064】利用爲了求出對於乳化液固體成分總量的 PVA(A) 之比例而使用的 a、b 及 c，藉由下述式求得原料之 PVA(A) 的反應率。但是，將原料之乙烯酯單體作爲全部被消耗者。

$$\text{原料之 PVA(A) 的反應率}(\%) = 100 \times \{1 - c / [(a/100) \times b \times d]\}$$

a、b、c：與求出對於乳化液固體成分總量的 PVA(A) 之比例的情況爲同義。

d：對於乳化液之製造所使用的 PVA 與乙烯酯單體之合計量的乳化液之製造所使用的 PVA 之質量比 [PVA/(PVA+單體)]

[對於乳化液固體成分總量的聚乙 烯酯(B)之比例]

【0065】使乳化液成爲約 $500\mu\text{m}$ 的厚度，在溫度 20°C 、濕度 65%下乾燥固化，製成乳化液薄膜。精秤該薄膜約 0.5g 並取至鋁容器，在 105°C 下乾燥 3h 後，再度測定重量。利用下述式求出前述薄膜中的固體成分含量 $\alpha(\%)$ 。

$$\begin{aligned} &\text{薄膜中的固體成分含量 } \alpha(\%) \\ &= 100 \times [\text{乾燥後的薄膜重量 (g)} / \text{乾燥前的薄膜重量 (g)}] \end{aligned}$$

【0066】精秤如前述預先測定固體成分含量的乾燥前之乳化液薄膜約 0.5g 且浸漬於約 50mL 的甲苯中，並於室溫中靜置 24 小時。將放入該等的容器以手輕微搖動，且立刻將不溶物以 200 網格的不銹鋼絲網回收。將不溶物以每一鋼絲網於 105°C 下乾燥 24h 後，測定重量。利用下述式，求出對於乳化液固體成分總量之對甲苯爲不溶解性的 PVA(A)及接枝聚合物(C)之比例。

$$\begin{aligned} &\text{甲苯不溶解成分 } (\%) = \\ &100 \times \text{不溶物的乾燥重量 (g)} / [\text{乾燥前的薄膜 (g)} \times (\alpha / 100)] \end{aligned}$$

【0067】再者，利用下述式，求出對於乳化液固體成分總量的聚乙 烯酯(B)之比例。

$$\text{聚乙 烯酯(B)之比例 } (\%) = 100 - \text{甲苯不溶解成分 } (\%)$$

[對於乳化液固體成分總量的接枝聚合物(C)之比例]

【0068】使用利用上述方法求出之對於乳化液固體成分總量的 PVA(A)之比例及對於乳化液固體成分總量的

聚乙 烯 酯 (B) 之 比 例 ， 利 用 下 述 式 求 出 對 於 乳 化 液 固 體 成 分 總 量 的 接 枝 聚 合 物 (C) 之 比 例 。

接 枝 聚 合 物 (C) 之 比 例 (%) =

$100 - [\text{PVA(A) 之 比 例 (\%)} + \text{聚 乙 烯 酯 (B) 之 比 例 (\%)}]$

[製 造 例 1：Em-1 之 製 造]

【0069】在具備回流冷卻器、滴液漏斗、溫度計、氮吹送口之 2L 玻璃製聚合容器加入離子交換水 240 份、作為 PVA(A)之 PVA-2(聚合度 300、皂化度 80 莫耳%)20 份，並於 80℃下完全地溶解。其次，將該 PVA 水溶液進行氮取代後，一邊以 200rpm 攪拌，一邊將 1%過硫酸銨水溶液 40 份及乙酸乙 烯 酯 單 體 100 份 花 費 3 小 時 連 續 添 加 且 確 認 反 應 液 中 之 單 體 消 失 ， 使 聚 合 結 束 。 得 到 的 乳 化 液 之 固 體 成 分 含 量 為 30%，重量平均分子量(Mw)為 85 萬，對於乳化液固體成分總量的 PVA-2 之比例為 12%，對於乳化液固體成分總量的聚乙 烯 酯 (B)之比例為 27%，對於乳化液固體成分總量的接枝聚合物(C)之比例為 61%，原料之 PVA-2 的反應率為 31%。

[製 造 例 2~10、16~18、20~22、24：Em-2~10、16~18、20~22、24 之 製 造]

【0070】變更原料之乙 烯 酯 單 體 的 種 類 、 原 料 之 PVA 的 種 類 或 使 用 量 、 離 子 交 換 水 之 加 入 量 ， 除 此 以 外 係 與 製 造 例 1 同 樣 進 行 ， 製 造 表 1 所 示 之 乳 化 液 (Em-2~10、16~18、20~22、24)。將製造條件及得到的乳化液之物性值示於表 1，將原料之 PVA 的種類示於表 2。

[製造例 11~15、19：(Em-11~15、19)之製造]

【0071】變更使用的 PVA 之種類或使用量、離子交換水的加入量與使鏈轉移劑預先混合於乙烯酯單體後，連續添加於 PVA 水溶液並進行聚合，除此以外係與製造例 1 同樣進行，製造表 1 所示之乳化液(Em-11~15、19)。將製造條件及得到的乳化液之物性值示於表 1。將原料之 PVA 的種類示於表 2。將對於乙烯酯單體之鏈轉移劑的添加量示於表 1，將鏈轉移劑的種類示於表 3。

[製造例 23：(Em-23)之製造]

【0072】變更原料之 PVA 的使用量、離子交換水的加入量，除此以外係與製造例 1 同樣進行並嘗試進行聚合，但由於在使 PVA 溶解之際，水溶液的黏度會過度上升，且會變成凝膠，因此無法進行聚合。

[製造例 25：(Em-25)之製造]

【0073】變更原料之 PVA 的使用量、離子交換水的加入量，除此以外係與製造例 1 同樣進行並進行聚合，但聚合不安定且生成粗大的粒子，無法得到乳化液。

【0074】表 1

	水性乳化液	合成					水性乳化液物性值					
		乙烯酯單體		PVA(A)		鏈轉移劑	固體成分 (%)	A/(A+B+C) (%)	B/(A+B+C) (%)	C/(A+B+C) (%)	重量平均分子量 Mw	A 的反應率 (%)
		種類	份	種類	份							
						添加量計 wt%/VAc						
製造例 1	Em-1	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	20	-	30	12	27	61	85 萬	31
製造例 2	Em-2	丙酸乙烯酯	100	PVA-2	20	-	30	11	30	59	88 萬	32
製造例 3	Em-3	丁酸乙烯酯	100	PVA-2	20	-	30	11	29	60	86 萬	32
製造例 4	Em-4	乙酸乙烯酯	100	PVA-3	20	-	30	8	26	66	79 萬	55
製造例 5	Em-5	乙酸乙烯酯	100	PVA-6	20	-	30	11	22	67	98 萬	32
製造例 6	Em-6	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	5	-	40	3	24	73	80 萬	42
製造例 7	Em-7	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	30	-	40	17	26	57	88 萬	28
製造例 8	Em-8	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	10	-	40	6	25	69	87 萬	37
製造例 9	Em-9	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	20	-	15	11	27	62	86 萬	32
製造例 10	Em-10	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	20	-	50	11	27	62	88 萬	34
製造例 11	Em-11	乙酸乙烯酯	100	PVA-1	20	A	40	13	45	42	62 萬	24
製造例 12	Em-12	乙酸乙烯酯	100	PVA-1	20	B	40	13	62	25	50 萬	24
製造例 13	Em-13	乙酸乙烯酯	100	PVA-1	20	C	40	13	40	47	80 萬	24
製造例 14	Em-14	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	20	A	40	11	56	33	21 萬	37
製造例 15	Em-15	乙酸乙烯酯	100	PVA-2	20	A	40	10	71	19	10 萬	40
製造例 16	Em-16	乙酸乙烯酯	100	PVA-7	20	-	40	15	37	48	99 萬	12
製造例 17	Em-17	乙酸乙烯酯	100	PVA-8	20	-	40	6	22	72	131 萬	62
製造例 18	Em-18	乙酸乙烯酯	100	PVA-1	20	-	40	14	31	55	120 萬	15
製造例 19	Em-19	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-4	7.5	A	40	7	89	4	80 萬	4
製造例 20	Em-20	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-5	2.5	-	40	1	12	87	132 萬	51
製造例 21	Em-21	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-9	20	-	40	4	11	85	67 萬	79
製造例 22	Em-22	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-4	7.5	-	40	7	88	5	144 萬	3
製造例 23	Em-23	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-2	120	-	40	-	-	-	-	-
製造例 24	Em-24	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-2	120	-	15	43	32	25	69 萬	22
製造例 25	Em-25	乙酸 Z 烯酯	100	PVA-2	1	-	40	-	-	-	-	-

【0075】表 2

種類	聚合度	皂化度 (mol%)
PVA-1	300	88
PVA-2	300	80
PVA-3	300	74
PVA-4	2000	98
PVA-5	1700	88
PVA-6	1700	80
PVA-7	150	88
PVA-8 ¹⁾	300	92
PVA-9 ¹⁾	300	80

1)末端硫代乙酸變性聚乙酸乙烯酯皂化物

【0076】表 3

種類	鏈轉移劑
A	十二烷硫醇
B	辛硫醇
C	癸醛

[實施例 1]

【0077】在容量 5L 的高壓釜中，各別加入相對於氯乙烯單體成爲 800ppm 的量之 PVA(聚合度 2000、皂化度 80 莫耳%)溶解的去離子水溶液 100 份、相對於氯乙烯單體以固體成分換算成爲 400ppm 的量之 Em-1，使加入的去離子水之合計成爲 1200 份而追加去離子水並加入。其次，將過氧化新癸酸異丙苯酯之 70%甲苯溶液 0.65 份及過氧化新癸酸三級丁酯之 70%甲苯溶液 1.05 份加入至高壓釜。在高壓釜內導入氮而成爲壓力 0.2MPa 後，予以吹淨。藉由重複 5 次該作業，將高壓釜內充分地以氮取代後，加入氯乙烯 940 份，將高壓釜內的內容物升溫至 57℃，並於攪拌下開始氯乙烯單體之聚合。聚合起始時

之高壓釜內的壓力為 0.80MPa。使聚合起始後經過約 3.5 小時後，在高壓釜內的壓力成為 0.70MPa 的時間點停止聚合，並除去未反應的氯乙烯單體後，取出聚合反應物，在 65℃下進行 16 小時乾燥，得到氯乙烯樹脂粒子。

(氯乙烯樹脂粒子之評價)

【0078】關於實施例 1 所得到的氯乙烯樹脂粒子，係依據以下的方法評價平均粒徑、粒度分布、可塑劑吸收性及容積比重。將評價結果示於表 4。

(1)平均粒徑

【0079】使用泰勒網格基準的金屬絲網，利用乾式篩分析測定粒度分布，並求出氯乙烯樹脂粒子的平均粒徑。

(2)粒度分布

【0080】得到的氯乙烯樹脂粒子中之 JIS 標準篩選的 42mesh-on 者的含量係以質量%表示。

A：小於 0.5%

B：0.5%以上小於 1%

C：1%以上

得到的氯乙烯樹脂粒子中之 JIS 標準篩選的 60mesh-on 者的含量係以質量%表示。

A：小於 5%

B：5%以上小於 10%

C：10%以上

再者，42mesh-on 的粒子之含量及 60mesh-on 的粒子之含量同時為值越小粗大粒子越少且粒度分布越尖銳，且顯示聚合安定性越優異。

(3)可塑劑吸收性

【0081】在底部填塞有脫脂綿(0.02g)之容量 5mL 的注射器加入氯乙烯樹脂粒子 0.5g，並加入鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)1g 後，靜置 15 分鐘。將該注射器以 3000rpm 離心分離 40 分鐘。根據離心分離前後的注射器重量之差，求出氯乙烯樹脂粒子吸收的 DOP 之重量，並利用下述的計算式求得可塑劑吸收性(%)。

可塑劑吸收性(%)=100×[被吸收的 DOP(g)/氯乙烯樹脂粒子(g)]

(4)容積比重

【0082】依據 JISK6721，測定氯乙烯樹脂粒子的容積比重。

[實施例 2~16]

【0083】各別使用 Em-2~16 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯樹脂粒子。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。

[實施例 17]

【0084】使利用的去離子水之量成為總計 1390 份，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯樹脂粒子。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 5。

[比較例 1]

【0085】除了未使用 Em-1 以外，係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子，

42mesh-on 者之比例多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 2]

【0086】使用 Em-17 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 3]

【0087】使用 Em-18 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 4]

【0088】使用 Em-19 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 5]

【0089】使用 Em-20 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 6]

【0090】使用 Em-21 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，聚合稍不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 7]

【0091】使用 Em-22 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 8]

【0092】使用 Em-24 代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，聚合不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 9]

【0093】使用聚合度 250、皂化度 60 莫耳%之無變性部分皂化 PVA 的 4%水溶液代替 Em-1，除此以外係與實施例 1 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 4。該情況中，雖然得到的氯乙烯樹脂粒子之可塑劑吸收性佳，但 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，且平均粒徑非常大，聚合不安定。

[比較例 10]

【0094】使利用的去離子水之量成爲總計 1390 份，除此以外係與比較例 7 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯樹脂粒子。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 5。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 60mesh-on 者之比例多，聚合稍不安定，且可塑劑吸收性也不足。

[比較例 11]

【0095】使利用的去離子水之量成爲總計 1390 份，除此以外係與比較例 10 同樣進行，並進行氯乙烯之懸浮聚合，得到氯乙烯樹脂粒子。將氯乙烯樹脂粒子的評價結果示於表 5。該情況中，得到的氯乙烯樹脂粒子之 42mesh-on 者之比例、60mesh-on 者之比例均多，且平均粒徑非常大，聚合不安定。又，各別比較表 5 之實施例 1、17、比較例 6、10、比較例 9、11 的話，本發明的乳化液，其使用的氯乙烯之比例多，通常即使在聚合容易變不安定的條件下，與其他的分散劑相比，可使 42mesh-on 者或 60mesh-on 者之比例保持爲低，特別是關於聚合安定性，已知可發揮優異的效果。

【0096】表 4

	懸浮聚合用 分散安定劑	氯乙烯樹脂粒子的評價結果				
		平均粒徑 (μm)	粒度分布		可塑劑吸收性 (%)	容積比重 (g/cc)
			42 mesh-on	60 mesh-on		
實施例 1	Em-1	159.4	A	A	20.7	0.490
實施例 2	Em-2	161.2	A	A	20.5	0.488
實施例 3	Em-3	163.4	A	A	20.6	0.491
實施例 4	Em-4	165.4	A	A	21.0	0.484
實施例 5	Em-5	150.3	A	A	20.0	0.503
實施例 6	Em-6	163.7	A	A	21.0	0.494
實施例 7	Em-7	154.3	A	A	20.1	0.499
實施例 8	Em-8	161.3	A	A	20.9	0.484
實施例 9	Em-9	159.3	A	A	20.6	0.488
實施例 10	Em-10	160.1	A	A	20.3	0.489
實施例 11	Em-11	163.5	A	A	21.6	0.488
實施例 12	Em-12	165.3	A	A	22.0	0.486
實施例 13	Em-13	161.3	A	A	20.5	0.483
實施例 14	Em-14	165.7	A	A	23.5	0.479
實施例 15	Em-15	166.3	A	A	25.0	0.468
實施例 16	Em-16	149.9	B	B	19.0	0.504
比較例 1	-	150.3	C	A	11.8	0.533
比較例 2	Em-17	154.6	C	B	15.5	0.519
比較例 3	Em-18	152.5	C	B	17.3	0.502
比較例 4	Em-19	154.8	C	A	15.3	0.505
比較例 5	Em-20	150.2	C	B	15.9	0.510
比較例 6	Em-21	153.8	B	B	15.6	0.514
比較例 7	Em-22	146.2	C	A	15.0	0.529
比較例 8	Em-24	156.7	C	C	16.3	0.470
比較例 9	PVA	213.4	C	C	24.7	0.450

【0097】表 5

	懸浮聚合用 分散安定劑	氯乙烯單體/水	氯乙烯樹脂粒子的評價結果				
			平均粒徑 (μm)	粒度分布		可塑劑吸收性 (%)	容積比重 (g/cc)
				42 mesh-on	60 mesh-on		
實施例 1	Em-1	940/1200	159.4	A	A	20.7	0.490
實施例 17	Em-1	940/1390	154.0	A	A	20.8	0.490
比較例 6	Em-21	940/1200	153.8	B	B	15.6	0.514
比較例 10	Em-21	940/1390	152.1	A	B	15.5	0.510
比較例 9	PVA	940/1200	213.4	C	C	24.7	0.459
比較例 11	PVA	940/1390	190.7	C	C	24.6	0.462

【0098】如在實施例中表示，本發明之含有水性乳化液的乙烯化合物之懸浮聚合用分散安定劑，其聚合安定性高，因此粗大粒子少，可得到粒徑均勻的乙烯樹脂粒子。而且該乙烯樹脂粒子的可塑劑吸收性也佳。又，可作為固體成分含量超過 30% 的乳化液生產，且可直接加入進行乙烯化合物之懸浮聚合之聚合槽，因此處理性、經濟性非常優異。因此，本發明之懸浮聚合用分散安定劑的工業上有用性極高。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種懸浮聚合用分散安定劑，其係含有水性乳化液之乙烯化合物的懸浮聚合用分散安定劑，

該水性乳化液包含含有聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及在聚乙烯醇接枝聚合乙烯酯單體而成的接枝聚合物(C)之固體成分，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之聚乙烯醇(A)的量為 0.1~18 質量%，相對於(A)、(B)及(C)的合計量之接枝聚合物(C)的量為 7~80 質量%，而且使用膠體滲透層析測定之前述固體成分的重量平均分子量為 110 萬以下。

2. 如請求項 1 之懸浮聚合用分散安定劑，其中該水性乳化液中之聚乙烯醇(A)、聚乙烯酯(B)及接枝聚合物(C)的合計含量為 30~70 質量%。
3. 如請求項 1 或 2 之懸浮聚合用分散安定劑，其中該聚乙烯酯(B)為聚乙酸乙烯酯。
4. 一種懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，其係如請求項 1 至 3 中任一項之懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，於水性媒體中，在聚乙烯醇(A)之存在下，藉由聚合乙烯酯單體而得到該水性乳化液。
5. 如請求項 4 之懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，其係相對於聚乙烯醇(A)1~32 質量份，聚合該乙烯酯單體 100 質量份。
6. 如請求項 4 或 5 之懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，其係於鏈轉移劑之存在下進行該聚合。

- 7.如請求項 4 或 5 之懸浮聚合用分散安定劑之製造方法，其中原料的聚乙烯醇(A)之反應率為 20~97 質量%。
- 8.一種乙烯樹脂之製造方法，其係於如請求項 1 至 3 中任一項之懸浮聚合用分散安定劑之存在下，在水性媒體中懸浮聚合乙烯化合物。
- 9.如請求項 8 之乙烯樹脂之製造方法，其中相對於該水性媒體的該乙烯化合物之質量比(乙烯化合物/水性媒體)為 0.75~1.25。