

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 亨利卡斯 珍雷達斯 包凡畢克

BOEVENBRINK, HENDRIKUS GERARDUS

2. 法蘭斯 喬漢斯 豪吉格

HOOGESTEGER, FRANS JOHANNES

住居所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭特微羅市維蒂街 3 號

VERDISTRAAT 3, 7391 SJ TWELLO, THE NETHERLANDS

2. 荷蘭尼煤根市嘉娃街 34 號

JAVASTRAAT 34, 6524 MC NIJMEGEN, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

- 1.-2.均荷蘭 THE NETHERLANDS

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2003 年 04 年 14 日；03076088.8

2. 美國；2003 年 05 月 20 日；60/471,963

3. 美國；2003 年 12 月 17 日；60/530,222

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在懸浮液中聚合苯乙烯單體，或含苯乙烯單體之混合物以製備含苯乙烯(共)聚物之本質上不含氯乙稀之分批法，其中該方法包括以下步驟：於該聚合溫度下對該聚合混合物連續或半連續進行起始劑給料。本發明進一步係關於藉由該方法得到以苯乙烯為主之(共)聚物，及該苯乙烯(共)聚物用於成形法中之用途。

【先前技術】

用以聚合苯乙烯單體之方法在本項技藝中係已知，例如，可以自美國專利US 4,363,881號及US 6,153,658號得悉。現在描述一種習用方法，其中係在分批懸浮液方法中之兩個時間點添加過氧化物，但是其中並未進行過氧化物給料。美國專利US 5,189,069號建議進行一種溶於單體之起始劑之給料以得到具有受控顆粒大小之苯乙烯珠粒。於給料溫度下，所使用習用起始劑之半生期超過一小時。類似的方法揭示在EP-A-0 234 705及EP-A-0 488 025中，其中可使用不同方法，亦即，在連續添加起始劑之單體(群)溶液前，使用大量聚合物晶種顆粒使該反應混合物引起結晶作用。同樣，在EP-A-0 234 705中，於給料溫度下，所給料之該起始劑之半生期超過一小時。另一種製備聚苯乙烯懸浮液之方法在US 5,905,096中有描述。其可形成含過氧化物及發泡劑之預聚物，該預聚物可接著懸浮並反應以完成全部反應。雖然全部這些方法之目的為顆粒大小之控制，但是

其缺點為即使可能，亦很難預測該聚合物之分子量及控制聚合速率。此外，這些方法需要長聚合時間，且一般而言，其包括不只一項反應步驟，且通常欲添加之起始劑必需在單體內呈溶液形式，在添加至反應器之前，其會產生非所要的(預)聚合反應，因此可能不具安全性。

【發明內容】

本發明一項目的為提供一種聚合苯乙烯單體以製備以苯乙烯為主之(共)聚物(在本說明文中亦稱為"聚苯乙烯")之方法，其可良好地控制該分子量及分子量分佈，因此，可得到與該習用方法聚合物相當之聚合物，但是所需之聚合時間較短。在該方法中，使用全部或局部給料之至少一種起始劑，且其可滿足本發明需要。更明確地說，所挑選欲給料之該至少一種起始劑可以符合特定聚合溫度分佈及半生期之需求。在本申請案之其餘說明文中，本起始劑稱為"該起始劑"。本發明亦包括一種使用起始劑組合之方法，其中該起始劑組合含有"該起始劑"。應該注意，自此種觀點而言，該名詞"該起始劑"包括此種起始劑組合。亦應該注意"該起始劑"可併用額外起始劑。在此種情況下，後者可個別給料，或僅添加而不需給料。

【實施方式】

在本發明方法中，可控制苯乙烯單體之聚合法中該聚苯乙烯之分子量及分子量分佈，且可增加該聚合設備之總時空產率。

已注意本方法並不需要使用預聚合法或添加晶粒。然

而，若非常必要，可回收聚合物顆粒，特別為得自先前聚合反應批之具非所要顆粒大小之顆粒。若使用時，於該反應混合物加熱至聚合溫度時，使超過50%該顆粒較佳溶解在該單體內。

已進一步注意 WO 00/17245 揭示一種可以在過氧化物給料之懸浮液方法中使氯乙烯與苯乙烯共聚合之方法。本發明方法與 WO 00/17245 方法不同之處在於本質上無氯乙烯，其意指以所有單體之重量為基準計，氯乙烯之用量小於1重量%，較佳小於0.1重量%。為了避免該製程中之壓力增加並避免環境問題，本發明方法之製程較佳完全無氯乙烯。如本項技藝所知，氯乙烯聚合反應之聚合動力學與其它烯系不飽和單體之聚合動力學大不同，因為在含氯乙烯之聚合方法中普遍發生對單體反應之鏈轉移作用。其導致重大差異，亦即，該氯乙烯聚合物之分子量主要由聚合溫度測定，然而當形成苯乙烯聚合物時，則情況並非如此。

於該起始劑之給料方法時，可形成聚合產物。因此，於一定時間後，對單體混合物及聚合產物進行該起始劑給料。在至少0.5小時(更佳至少一小時)內連續或半連續進行該起始劑之給料。當以批式法製備大量聚合物時，根據所需分子量，添加時間可至高5小時或更多。自商業及技術的觀點而言，該起始劑之連續給料優於半連續給料。

對該聚合混合物之該起始劑給料較佳在一段時間內(其中可聚合至少20%(較佳至少40%，更佳至少70%)該單體)以半連續或連續方式進行。若選擇半連續操作方法時，於該

聚合溫度下，有許多(較佳4個或更多)時段可提供小部份該起始劑。若非常必要，可合併半連續及連續操作方式，因此可以在某段(較長或較短)時間內多次進行該起始劑之給料。

最佳自己聚合至少1%(較佳至少0.5%，更佳至少0.1%，最佳完全沒有)該單體之時間點連續或半連續進行該起始劑給料，直到聚合至少70%(較佳至少80%，更佳至少90%，最佳本質上全部)該單體為止。"本質上全部聚合"意指該最終聚合產物含有小於1000 ppm單體。

該名詞"連續"亦包括以可變速率及可變時間間隔連續添加。以可變速率添加起始劑對以最佳方式使用該聚合反應之冷卻能力有利，並可於該聚合反應時防止所謂"失控"現象。該名詞"半連續"意指添加許多份起始劑至該聚合混合物內之添加方法。若間或添加許多份，則進行連續添加法。

在一項具體實施例中，根據本發明該方法包括含苯乙烯單體混合物(其進一步包含共單體)之聚合反應。在該具體實施例中，以所有單體重量為基準計，該含苯乙烯單體混合物較佳含有至少50重量%(wt.%)苯乙烯。可以使用習用共單體，且其較佳選自以下所組成之群組：醋酸乙烯酯，乙烯，丙烯，乙烯腈，丁二烯，及(甲基)丙烯酸酯，且其包括烯系不飽和聚合物，例如，聚丁二烯及苯乙烯丁二烯橡膠。雖然並非較佳，但是亦可以共聚合二氯乙烯。更佳為，至少80 wt.%被聚合之單體為苯乙烯，然而，最佳方法為本質上所有單體為苯乙烯之方法。

在根據本發明該方法中，該起始劑之半生期需求為該起始劑(當於聚合溫度下，存在於該反應混合物時)可以在60分鐘或更短之時間內分解50%或更多(以莫耳濃度為基準計)。於該聚合溫度下，在該反應混合物中該半生期較佳小於50分鐘，更佳小於40分鐘，又更佳小於30分鐘，且最佳小於15分鐘。同時，於該反應溫度下，在該反應混合物中，該半生期較佳超過0.5分鐘，更佳超過1分鐘，又更佳超過2.5分鐘，且最佳超過5分鐘。該最小半生期為0.5分鐘或更久，否則該起始劑無效。咸信於較短半生期下之無效性係起因於在該起始劑分解前，其應該有時間經由該反應混合物遷移至非連續之該聚合物/單體相。由於氧化還原起始系統通常可幾乎同時形成自由基，因此，此種起始系統亦不佳。

令人驚訝地發現可藉由使用給料方法及選擇適合起始劑組合來改良習用苯乙烯懸浮液聚合法。僅使用習用過氧化物，並藉由增加該聚合溫度使其快速分解可得到一種具有較低平均分子量之聚合物。僅進行習用過氧化物給料會導致較慢(而非較快)的聚合時間。然而，合併這兩種方法(意指該過氧化物可更快分解及進行該過氧化物給料)可產生一種具平均分子量類似於該習用產物之平均分子量之產物，且其聚合時間較短。

該聚合溫度較佳至多170°C。該反應溫度較佳為150°C或更低，更佳130°C或更低。

可藉由如本項技藝中已知之方法(見，例如，該得自 Akzo

Nobel代碼10737之小冊"Initiators for high polymers")在單氣苯中進行習用熱分解研究以測定所使用全部起始劑之半生期。

已發現與未進行起始劑給料且該給料方法並未最佳化之習用方法比較，藉由使用一或多種額外起始劑可以得到相同或較低殘留量之單體。

因此，較佳不僅進行該起始劑給料，而且亦使用一或多種額外起始劑。若在該方法中使用此種額外起始劑，於該聚合濕度下，在該反應混合物中，其各該半生期較佳小於120分鐘，更佳小於60分鐘，又更佳小於30分鐘，且最佳小於10分鐘，又較佳超過0.05分鐘，更佳超過0.5分鐘，又更佳超過2.5分鐘，且最佳超過5分鐘。立刻添加該一或更多種其它起始劑至該聚合混合物內，或對該聚合混合物進行其給料。

本質上所有起始劑之給料較佳可滿足半生期需求。用於本方法之實質上所有起始劑又更佳可滿足半生期需求。

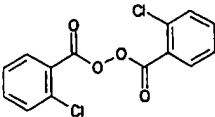
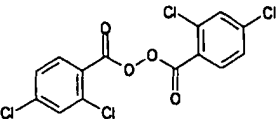
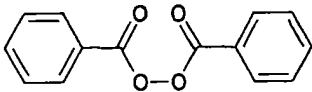
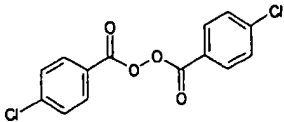
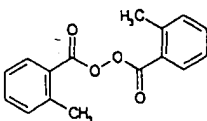
應該注意，就傳統之意義而言，文中所使用該字"起始劑"係表示可產生自由基，且其接著會引發聚合反應之化合物。因此，當使用某些熱不穩定化合物以(全部或局部)克服該聚合條件時(例如，可以使其以阻燃協合劑之形式存在於最終聚合物內)，該未分解之部份並不被視為根據本發明之起始劑。

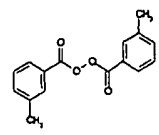
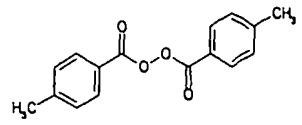
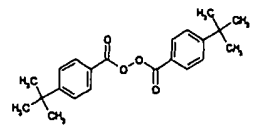
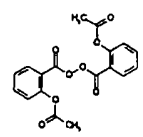
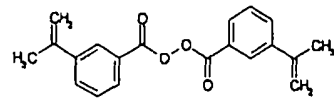
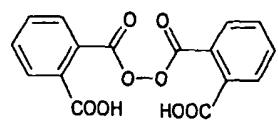
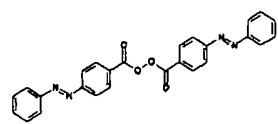
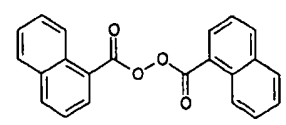
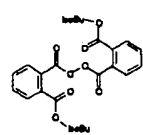
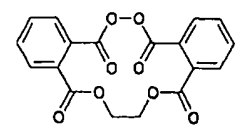
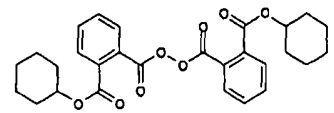
可攪入且能滿足該起始劑之半生期需求之適合起始劑實例(根據實際聚合溫度)為過氧化二碳酸酯，過氧化碳酸酯，

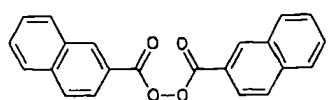
過氧化酯，過氧化縮酮，二醯基過氧化物，二烷基過氧化物，偶氮-起始劑，酮過氧化物，及其混合物。這些起始劑每一分子可具有一或多個過氧及/或偶氮部份。這些起始劑可視需要進一步經一或多種官能基(例如，胺，磷酸根，酯，醚及/或醇基團)官能化。已發現選自具有二苯甲醯過氧化物部份或1,1-二(過氧化第三-丁基)環己烷部份之過氧化物及偶氮-起始劑之產物之聚合時間減少很多，且又可以使聚合物具有習用分子量。

具有苯甲醯過氧化物部份之較佳化合物，及其半生期提供在表1中。

表 1

化合物	名 稱	T10	半生期資料		
			T1	A	E _a
	雙(2-氯苯甲醯)過氧化物	66	81	5.68E+19	159
	二(2,4-二氯苯甲醯)過氧化物	55	73	4.02E+14	121.5
	過氧化二苯甲醯	71	91	6.94E+13	122.35
	雙(4-氯苯甲醯)過氧化物				
	二(2-甲基苯甲醯)過氧化物	61	79	3.80E+14	123.4

	雙(3-甲基苯甲醯)過氧化物				
	二(4-甲基苯甲醯)過氧化物	70	88	5.11E+15	134.3
	雙(4-第三-丁基苯甲醯)過氧化物	72	90	5.49E+14	128.4
	雙(2-醋酸基苯甲醯)過氧化物				
	雙(3-異丙烯基苯甲醯)過氧化物				
	二酞醯基過氧化物				
	雙(4-苯基偶氮苯甲醯)過氧化物				
	雙(1-萘醯基)過氧化物	47	62	1.30E+17	133.4
	雙(2-異丁氧基羰基苯甲醯)過氧化物	75	88	7.14E+21	176.9
	1,2,7,10-四氧-3,6,11,14-四氧-4,5,12,13-二苯并環十四烷				
	雙((2-環己基氧羰基)苯甲醯)過氧化物	74	89	1.18E+20	164.7



雙(2-萘醯基)過氧化物 75 92 2.90E+17 147.8

在表中，T10為該化合物半生期為10小時之溫度(0°C)，T1為該化合物半生期為1小時之溫度($^{\circ}\text{C}$)，Ea為活化能(焦耳/莫耳)，而A為阿瑞尼士(Arrhenius)頻率因數(s^{-1})。使用該習用阿瑞尼士方程式，可計算於該聚合溫度下之半生期。

更佳為經取代或未經取代之過氧化二苯甲醯，1,1-二(過氧化第三-丁基)-3,3,5-三甲基環己烷，2,2-二(過氧化第三-丁基)丁烷，1,1-二(過氧化第三-丁基)環己烷，及偶氮起始劑。最佳為過氧化二苯甲醯，1,1-二(過氧化第三-丁基)-3,3,5-三甲基環己烷，2,2'-偶氮雙(異丁腈)，及2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)。起始劑以下述品名購自公司：例如，Trigonox® 99，Trigonox® SBP，Trigonox® EHP，Trigonox® 131，Trigonox® 141，Trigonox® 21S，及Perkadox® 16，Trigonox® 27，Trigonox® 22，Trigonox® 29，Trigonox® 25，Trigonox® 125，Trigonox® 121，Trigonox® 421，Trigonox® 425，Perkadox® AMBN，Perkadox® AIBN，Perkadox® LW-75，Perkadox® 12，及Laurox。雖然用於本方法之額外起始劑不同於該起始劑，但是其可選自相同化合物種類。

當於或接近該聚合溫度下，調製該反應混合物(其稱為溫熱起始法)時，於使該反應混合物之溫度達該反應溫度並於該反應溫度下進行該剩餘物給料前，並不需要添加一定數量之起始劑。然而，以該單體之合併重量為基準計，在聚合反應前，在該溫熱起始法內亦較佳立刻添加多至10 wt. %

(更佳多至 5 wt.%) 起始劑至該反應混合物內。然後可以於該反應溫度下連續或半連續進行該起始劑給料。當使用該程序時，於已混合各該單體，溶劑，及可能使用之其它組份後，添加第一起始劑作為最後一種成份。若一定量聚合起始劑(自由基捕獲劑)存在於該反應混合物中，則該程序更特佳。若存在此種自由基清除劑，例如，由於其以成份之形式包含在該單體內(通常以安定劑之形式添加)，則原先給料之起始劑會與該清除劑反應，因此可防止該聚合反應之延遲發生。

所選擇額外起始劑之種類及用量可以使該最終聚合產物之殘餘單體含量每千克小於 5,000 毫克單體，較佳每千克小於 2,000 毫克單體，更佳每千克小於 1,000 毫克單體。

欲使用在根據本發明該方法內之起始劑總量在聚合法習用之範圍內。以欲聚合之該單體重量為基準計，一般而言較佳使用至少 0.01 wt.%(更佳至少 0.05 wt.%，且最佳至少 0.1 wt.%) 所有起始劑，且較佳至多 5 wt.%(更佳至多 3 wt.%，且最佳至多 1 wt.%) 所有起始劑。

一般而言，可藉由該起始劑本身(淨)之給料，呈具有一或多種溶劑之混合物或溶液形成，或呈分散液之形式進行對該反應器之給料步驟。適合之溶劑較佳選自以下所組成之群組：水，習用有機溶劑，單體，發泡劑(例如，戊烷，異戊烷，及諸如此類)，及其混合物。基於安全或品質控制之理由，具有單體之混合物可能並不佳。較佳使用該起始劑之分散液，更佳使用其水性分散液。最佳使用該起始劑

之水懸浮液，例如，40 wt.%過氧化二苯甲醯之水懸浮液。在商業上，該懸浮液可以以品名Perkadox® L W-40得自Akzo Nobel Polymer Chemicals。當使用溶劑(例如，醇)時，於該聚合方法後在加工該聚合物時，可移除溶劑。若使用時，較佳使用不會不利影響文中已溶解該起始劑之熱安定性之溶劑，其可藉由分析該起始劑在該溶劑內之半生期溫度(該半生期為一小時之溫度)來證明。大多數起始劑可以使用之溶劑實例為異十二烷。若進行該起始劑分散液給料，則該分散液可以是該起始劑本身之分散液或該起始劑溶液之分散液。該分散液較佳為水性分散液。較佳使用稀起始劑溶液或分散液，其可確保該起始劑與聚合混合物快速混合，因此可更有效地利用該起始劑。所以較佳使用該起始劑之混合物，溶液，或分散液，其中起始劑之濃度為至少0.1，更佳至少0.5，且最佳至少2 wt.%，至高至多60 wt.%，更佳至多25 wt.%，且最佳至多15 wt.%。

該聚合法為懸浮液法，其中該反應混合物含單體相在含水介質中之分散液。在這些方法中，可以使用常用添加劑。例如，就水懸浮液而言，可存在一或多種常用添加劑，例如，表面活化劑，鏈轉移劑，保護膠體，防污劑，pH緩衝劑，阻燃劑，阻燃協合劑等等。可以於該聚合法開始或進行時，添加發泡劑。由於苯乙烯單體及發泡劑之存在，所以此種方法至少部份在加壓反應器內進行。以所有單體之合併重量為基準計，該添加劑之合併重量較佳至多20 wt.%。

由於本方法之聚合時間較短，若必要，較佳於比習用方

法之階段更早之階段添加發泡劑。更佳當該單體之聚合度小於80%(較佳小於50%，且最佳小於50%)時，將部份或全部發泡劑導入該反應混合物內。已發現適合之方法為在開始該聚合反應之一小時內進行該發泡劑給料或添加之方法。根據本發明該最佳方法為包括使用發泡劑以製備可發泡散聚苯乙烯(EPS)之批式懸浮液聚合法。

除了於可變速率下，進行該起始劑給料有利於以最佳方法使用該聚合反應之冷卻性能外，亦發現於該聚合反應時改變該起始劑之給料速度有利於得到一種合乎經濟之聚合法，且可得到具有所要分子量之聚合產物。藉由在一次操作內改變給料速度，可製備具有多形態分子量分佈之聚合物。例如，藉由利用兩種具不同給料速度之階段，在相同操作中可產生雙形態分子量分佈。此種雙形態分子量分佈之聚合物混合物之低分子量部份可改良聚苯乙烯之可發泡性，且其高分子量部份可改良該聚合物之機械性質。

而且，已發現可以以更少時間製備具有本質上與習用方法相同分子量之聚合物，其唯一差異為可控制該起始劑給料，因此可以使用於該給料法之該起始劑最佳化。

該聚合反應後，較佳使所形成(共)聚物(或樹脂)經本項技藝常用之方法處理。可以使如此得到之聚合物進行該常用單體減少，乾燥及/或篩選步驟。接著在這些一或更多項步驟後，可進行，例如，發泡步驟。如習用EPS法，可以以常用方式減少該聚合物產物內之單體殘留量，較佳在該方法中包含第二步驟，其中該反應溫度高於第一步驟使用之溫

度，且其中較佳於一或多種具有如前文定義之半生期溫度之起始劑(例如，過氧苯甲酸第三-丁酯，過氧-2-乙基己基碳酸第三-丁酯，過氧化二異丙苯，或過氧-2-乙基己基碳酸第三-戊酯)存在下，通常於約110-170°C下進行該起始劑給料。可以於該聚合法開始或進行時添加這些額外起始劑。所形成樹脂之特徵為於60°C下乾燥一小時並篩選後不久，其較佳含有少於50 ppm殘留起始劑，更佳少於40 ppm，且最佳少於25 ppm起始劑。

所形成該樹脂之其它特徵為根據習用凝膠滲透層析法使用聚苯乙標準物測定，其重量平均分子量(Mw)較佳為至少100,000克/莫耳，更佳為至少125,000克/莫耳，且最佳為至少150,000克/莫耳，且其特徵為Mw較佳至多500,000克/莫耳，更佳至多450,000克/莫耳，且最佳至多350,000克/莫耳。

本發明進一步係關於藉由前述方法製成之以苯乙烯為主之(共)聚物及在成形方法(其包括該(共)聚物之加熱)中使用該苯乙烯(共)聚物以製備發泡物件之用途。

可藉由以下非限制實例說明本發明。

實例 1-4 及 比較實例 A-D

實例 1-4 及 A-D 之

BPO, PxL (Perkadox® L W-75) 過氧化二苯甲醯(該起始劑)ex Akzo Nobel

Tx-117 (Trigonox® 117) 過氧 2-乙基己基碳酸第三-丁酯(額外起始劑)ex Akzo Nobel

Tx-131 (Trigonox® 131) 過氧 2-乙基己基碳酸第三-戊酯

(額外起始劑)ex Akzo Nobel

將1.25克磷酸三鈣裝入配備擋板，三葉片攪拌器，壓力傳動器，起始劑給料管(群)，及氮沖洗器之溫度控制之1升不銹鋼Büchi反應器內。然後添加230克水，20克0.1 wt.% Nacconol® 90G(ex Stephan Chemie Co.)水溶液，及10克0.5 wt.% Gohsenol® C500(ex Nippon Gohsei)水溶液之混合溶液，並攪拌約5分鐘。添加220克苯乙烯單體至該反應器內。數次抽空該反應器以移除氧，施用氮氣層，閉合該反應器，加壓，並在45分鐘內加熱至聚合溫度。就比較實例A-D而言，該聚合溫度為90°C。經255分鐘後，於90°C下以60分鐘使溫度上升至120°C。維持於該溫度下，費時120分鐘。然後，使全部內容物冷卻至室溫。

在實例1-4內，於110°C聚合溫度下，使用壓力泵進行該起始劑給料。在未使用戊烷之實例中，在90分鐘內進行Perkadox® L W-75之30克苯乙烯溶液給料。於190分鐘後，15分鐘添加該額外起始劑之5克苯乙烯溶液。在使用戊烷之各該實例中，添加該BPO之苯乙烯及戊烷(30克/15克)溶液，並於190分鐘聚合時間後，以15分鐘添加該額外起始劑之5克戊烷溶液。在所有實例1-4內，於110°C下經190分鐘聚合時間後，在30分鐘內使溫度上升至120°C。維持於該溫度下，費時80分鐘。然後，使該反應器之內容物冷卻至室溫。

結果蒐集在下表內。其結論為藉由進行該起始劑給料(實例1-4)，如同並未進行該起始劑給料之實例，可以得到具有相同平均分子量(Mw及Mn)之EPS，且溫度較低(比較實例

A-D)。在未使用戊烷之給料實驗(實例3-4)中，如同未使用戊烷之非給料實例(比較實例C-D)，其亦可得到相同低的殘留苯乙烯值。

實例	1	2	3	4	A	B	C	D
	+戊烷		無戊烷		+戊烷		無戊烷	
額外起始劑	Tx-117	Tx-131	Tx-117	Tx-131	Tx-117	Tx-131	Tx-117	Tx-131
產物($\times 1000$)克/莫耳	221	191	265	260	243	195	275	251
產物($\times 1000$)克/莫耳	79	72	85	84	85	78	101	87
D(Mw/Mn)	2.8	2.6	3.1	3.1	2.9	2.5	2.7	2.9
殘留苯乙烯(重量%)	1.76	4.14	0.17	0.28	0.75	0.66	0.31	0.19
聚合時間	300	300	300	300	480	480	480	480
BPO用量(毫當量/100克苯乙烯)	1.24	1.24	1.24	1.24	0.98	0.98	0.98	0.98
BPO給料時間(分鐘)	90	90	90	90	0	0	0	0
額外起始劑用量(毫當量/100克苯乙烯)	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
額外起始劑給料時間(分鐘)	15	15	15	15	0	0	0	0
初溫($^{\circ}\text{C}$)	110	110	110	110	90	90	90	90
最高聚合溫度($^{\circ}\text{C}$)	120	120	120	120	120	120	120	120

實例 5-9 及 比較實例 E：

Px-BC (Perkadox® BC-FF) 過氧化二異丙苯 ex Akzo Nobel

除了裝填 260 克水不同外，重覆先前實例之程序。在實例 5，8，及 9 中，於該反應開始時，可分別於 180，160，及 135 分鐘時添加額外起始劑至該聚合反應內。在實例 6，7，及 E 中，於該聚合反應開始前立刻添加該額外起始劑。

在實例 5 與 8 中，於 110°C 下，經 190 分鐘聚合反應後在 15 分鐘內(實例 5)或在 30 分鐘內(實例 8)使該溫度增至 120°C 。維持該溫度，費時 50 分鐘(實例 5)或 80 分鐘(實例 8)。

在實例 7 中，於 110°C 下，經 175 分鐘聚合時間後，在 60 分鐘內使該溫度上升至 130°C 。維持該溫度，費時 100 分鐘。

在實例 6 中，於 110°C 下，經 155 分鐘聚合時間後，在 30 分鐘

內使該溫度上升至120℃。維持該溫度，費時65分鐘，繼而在15分鐘內使該溫度上升至150℃，並維持該溫度，費時95分鐘。

結果蒐集在下表內。其結論為雖然在根據本發明之聚合法中所得聚苯乙烯之分子量及分子量分佈與習用方法所得聚苯乙烯相當，但是本發明方法之聚合時間較短。

(比較)實例	5	6	7	8	9	E
起始劑	Px-L W75	Px-L W75	Px-L W75	Px-L W40	Px-L W40	Px-L W75
額外起始劑	Tx-131	Tx-117	Px-BC	Tx-131	Tx-131	Tx-117
產物(× 1000)克/莫耳	260	229	231	284	279	243
產物(× 1000)克/莫耳	84	75	72	92	102	101
D(Mw/Mn)	3.1	3.1	3.2	3.1	2.8	2.7
殘留苯乙烯(重量%)	0.28	0.10	0.50	0.17	0.07	0.31
聚合時間	300	370	325	300	300	480
BPO用量(毫當量/100克苯乙烯)	1.24	0.83	1.53	1.24	0.98	0.98
BPO給料時間(分鐘)	90	90	90	75	80	0
額外起始劑用量(毫當量/100克苯乙烯)	0.46	0.87	0.46	0.46	0.46	0.46
額外起始劑給料時間(分鐘)	15	0	0	5	5	0
初溫(℃)	110	110	110	110	110	90
最高聚合溫度(℃)	120	150	130	120	120	120

實例 10-11

Px L W40 (Perkadox® -L W40-TCP)過氧化二苯甲醯懸浮液 ex Akzo Nobel

除了未使用額外起始劑不同外，重覆實例5之程序。在實例10中，使用Px L W40。以稀懸浮液之形式進行該過氧化物懸浮液(在30克水中，於該反應開始時校正該水量)給料。在實例11中使用Perkadox® L W-75，並以30克苯甲烯溶液之形式給料。為了避免該溶液本身產生聚合反應，該苯乙烯溶液必需受溫度控制。

結果如下：

	實例 10	實例 11
轉化率 (%)	99.0	83
殘留單體 (%)	1.02	17
Mw	245000	185000
Mn	88000	7000
分散性	2.8	2.6

其結論為在本發明方法中，使用 BPO 懸浮液優於使用 BPO 懸浮液。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備含苯乙烯(共)聚物之懸浮液聚合方法，其中該方法包括以下步驟：對該反應混合物連續或半連續進行起始劑給料，該起始劑於其所給料之該反應混合物之溫度下，具有特定半生期。本發明進一步係關於藉由該方法得到之以苯乙烯為主之(共)聚物，及該苯乙烯(共)聚物用於成形法中之用途。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a suspension polymerization process for the preparation of styrene-containing (co)polymers, wherein the process comprises the steps of continuously or semi-continuously dosing an initiator to the reaction mixture, said initiator having a specified half-life at the temperature of the reaction mixture to which it is dosed. The invention further relates to styrene based (co)polymer obtainable by said process, and to the use of said styrene (co)polymer in a shaping process.

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

公告本

96 年 4 月 修正
補充發明專利說明書

中文說明書替換頁(96 年 4 月)

(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：093110312

※ 申請日期：93.4.14

※IPC 分類：C08F 757/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

對聚合苯乙烯之懸浮液方法之過氧化物給料

DOSING OF PEROXIDE TO A SUSPENSION PROCESS WHEREIN
STYRENE IS POLYMERIZED

二、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

SCHALKWIJK, P. C.

2. P H 凡 戴爾森

VAN DEURSEN, P. H.

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

十、申請專利範圍：

公告本

100年3月25日修正本

1. 一種用以聚合苯乙烯單體或含苯乙烯單體之混合物之本質上無氯乙烯懸浮液聚合方法，其包括以下步驟：於聚合溫度下，在其中至少40%之單體聚合之一段時間內，連續或半連續對該反應混合物進行起始劑給料，該起始劑選自由過氧化二碳酸酯、過氧化碳酸酯、過氧化酯、過氧化縮酮、二醯基過氧化物、二烷基過氧化物、偶氮起始劑及過氧化酮所組成之群，其特徵為於該聚合溫度下，給料之至少一種起始劑之半生期為60分鐘或較少，且其中該方法本質上無氯乙烯，其意指以所有單體之重量為基準計，氯乙烯之用量小於1重量%。
2. 根據請求項1之方法，其中該組合物尚含有共單體，其選自以下所組成之群組：醋酸乙烯酯，乙烯，丙烯，乙腈，丁二烯，(甲基)丙烯酸酯，及烯系不飽和聚合物。
3. 根據請求項1或2之方法，其中該起始劑係自至少1%單體已聚合之時間點開始進行該起始劑之連續或半連續給料，直到至少70%單體聚合為止。
4. 根據請求項1或2之方法，其中該起始劑選自以下所組成之群組：經取代或未經取代之過氧化二苯甲醯，1,1-二(過氧化第三-丁基)-3,3,5-三甲基環己烷，2,2-二(過氧化第三-丁基)丁烷，1,1-二(過氧化第三-丁基)環己烷，偶氮起始劑，及其混合物。
5. 根據請求項1或2之方法，其中該反應溫度為170℃或較低。

6. 根據請求項1或2之方法，其中至少部份該起始劑係以至少0.5小時的時間連續或半連續給料。
7. 根據請求項1或2之方法，其中以被聚合單體之重量為基準計，使用至少0.01 wt.%合併重量之所有起始劑。
8. 根據請求項1或2之方法，其中當該單體之聚合度小於80%時，對該反應混合物進行發泡劑添加或給料。
9. 根據請求項1或2之方法，其中該起始劑係以分散液之形式給料。
10. 根據請求項1或2之方法，其中係使用額外起始劑以減少單體殘留量。
11. 根據請求項10之方法，其係用以製備可泡發聚苯乙烯。