

21034號 本

申請日期	80.6.28
案 號	80105018
類 別	08F 2/18

(以上各欄由本局填註)

A4

C4

(80105018)

發明
新型專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	藉懸浮聚合法於苯乙烯聚合物之製備中控制顆粒大小之方法
	英 文	Process for controlling the particle size in the preparation of expandable styrene polymers by suspension polymerisation
二、發明人 創作	姓 名	1. 史亨德 (Hans-Dieter Speikamp) 2. 古艾福 (Adolf Kühnle) 3. 布喬根 (Jürgen Bretschneider)
	籍 貫 (國籍)	1. ~ 3. 皆德國
	住、居所	1. 德國哈爾頓城6區4358號 Birkenallee 17, D-4358 Haltern 6, Fed. Rep. of Germany 2. 德國瑪爾城哈奇斯特路4370號 Hoechster Straße 6, D-4370 Marl, Fed. Rep. of Germany 3. 德國瑪爾城烏佛能路4370號 Wolfener Straße 4, D-4370 Marl, Fed. Rep. of Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商赫斯化工公司 Huls AG.
	籍 貫 (國籍)	德國
	住、居所 (事務所)	德國威爾城一區4370號 Postfach 1320, D-4370 Marl 1, West Germany
	代表人 姓 名	史塔曼 (Michael Staarmann) 渥夫根 (Wolfgang Sticherling)

五、發明說明 (1)

藉水溶液懸浮聚合法製備可膨脹的聚苯乙烯時，可得到較廣範圍的粒子大小。約90%的粒子大小範圍介於0.5-2.0mm間，大多數在0.7-1.0mm間。

不同的粒子大小劃分有不同的用途。故粉末材料被加工於包裝方面而較粗的材料則主要被用於建築方面（絕緣，軸承檯絕緣）。

市場的需求一直在變。故有必要在不影響懸浮液安定性的情況下，於聚合反應進行時，控制粒子大小的分佈。記載中能控制的唯一可能性乃是將懸浮劑組成做定量或定性改變（德國已公開專利說明331,569，德國已公開專利說明331,570，JA 945 248 與德國已公開專利說明3,728,044）。

以此控制方式，無法於懸浮聚合反應時影響粒子之大小分佈；懸浮試劑的量於接著的批次反應裡，僅能重新再測定。

在臨界聚合範圍下(120-180分鐘)，以控制方式生產較大的粒子之方式，會一次又一次地引起不安定性，這與過早的再安定作用交互作用著。然而，這通常會導致內部的水分含量增加及粒子大小分佈極廣（大量的細材料）。

由於不穩定性的發生及再現性不佳，很可能由於，特別是，於懸浮聚合時粒子大小演變的特性之故。起始

五、發明說明 (2)

時的極細粒子僅在最初的120分鐘聚合時間內生成。其後，在短時間內(120-180分鐘)粒子迅速成長，直至於其凝結點達到所要的最後粒子大小。於凝結點，苯乙烯的轉化度為約70%。此時的粒子之粘性是如此地高以致於幾乎無聚結反應及經由發生再細分而形成另外的粒子。換言之，粒子保留著其同一性。

於凝結點之前一刻，懸浮液相對地不安定且隨著懸浮試劑之減少而傾向於變成乳濁液。再者，此時粒子大小之發展使得各批次之再現性不佳。

另一改進法乃是使用種子聚合法。選用具一定大小，已完全聚合的粒子，並計量入某數量的有機相（歐洲專利102,655；美國專利154,184；法國專利2,238,717；法國專利2,238,718；德國已公開專利說明2,338,133）。這些製法可利用計量法在聚合反應時影響粒子大小。

然而，種子聚合法需要不帶塗裝物之種子粒子。此種製法乃需另行進行聚合操作，因此減少了空間／時間之收益。欲於接續的計量入有機相時得到均質分佈，需採用極慢的計量速率。換言之，會形成不必要的額外粒子（細粒子）。

本發明的目的在尋求一製法以於懸浮聚合反應中控制粒子之大小，其能於臨界範圍下以較穩定的方式，生

五、發明說明 (3)

成較粗大的粒子。

令人驚喜地，本發明已尋出一製法，其中粒子大小的分佈不再受制於懸浮試劑之量。在高懸浮試劑中，藉粒子的凝結點建立得細而安定之粒子（70%的苯乙烯轉換，約180分鐘的反應時間）。此懸浮液的配方完全同於標準的配方。粒子相對上係慢慢衍變至其凝結點而無急劇的粒子成長。如果依標準配方令混合物繼續聚合，會得到不想要的極細粒子。所要的最後粒子大小乃利用接著的計量入另外的有機相而建立。流入的有機相擴散入已存在之安定的聚合物粒子上。這使得粒子繼續長大。由於再形成粒子只會是細粒子而不必要。計量入之速率乃需選擇儘快而無游離的苯乙烯小滴存在於懸浮液內。另一決定計量入速率的因素乃是粒子之凝結點。殘留的苯乙烯含量應永遠 ≤ 30 重%。依此方式，粒子可保持其同一性且懸浮液不可能變得不安定。

於計量入的末期，依慣常法令懸浮液的聚合反應繼續進行。正常的聚合循環週期僅是多加了計量的期間。然而，雖然所需的循環週期時間增加了，但因有機相對水溶液相的比例增加，相對也使收率提高。

於已公佈的美國專利4,137,388, JP 62 053 306與JP 5393/6，也使用接續再計量入有機相之法。然而，其目的僅是為了改善操作特性（影響分子量分佈）或改善透光性。

五、發明說明 (4)

相對於本發明所述之方法，上述的方法並未為了保持殘留的苯乙烯量得以維持一定量而以一定的計量速率進料，使得這些反應無法製得受控制的粒子大小。

於本發明的製法裡，將被聚合的70-90%（較好為80-90%）量的苯乙烯及選擇的共聚單體，其內溶解有一或多種不溶於水之引發試劑者，在攪拌下，分散於約相等量的水內。聚合引發試劑的量與類型要配合聚合反應溫度使得最後的轉換儘可能完全及聚合物的分子量達所要數值。於反應混合液中尚加入有機或無機的分散劑以安定分散著的粒子。將反應混合物加熱至聚合溫度（90℃）並令苯乙烯聚合轉換70%（反應約180分鐘，通常為120-210分鐘）。其後，將含引發劑與分散劑的剩下的苯乙烯（佔總量之10-30%），以1-3小時的期間（較好為1-2小時）計量入反應混合物內。

計量的速率應予選擇使其殘存的單體含量永遠少於或相當於30重%。

於計量入有機層後，令混合物繼續聚合至完成。

於反應180分鐘後，以二小時的期間計量入20重%濃度的有機層，已證明為極適於產品粒子大小增加之參數。

為製備可膨脹的苯乙烯聚合物，所用的單體為苯乙烯或含有至少50%苯乙烯的單體混合物。適當的共聚物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

例子乃是 α -甲基苯乙烯，於其環上帶鹵素取代基的苯乙烯，丙烯基乙腈，具1-8個碳原子的丙烯酸與異丁烯酸與醇類作用得的酯類，以及N-乙烯化合物，有如，N-乙烯吡啶。

懸浮聚合反應係於80-130℃的溫度下進行。其係利用慣常方式以一或多個游離基形成物質（例如，苯甲酸特丁基酯，過辛酸特丁基酯，二特丁基過氧化物，二苯烯基過氧化物或其混合物）予以引發反應。

有機性保護的膠質體，例如，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯吡咯烷酮共聚物與羥烷基纖維素，或是無機懸浮試劑，例如，研細的磷酸三鈣與磷酸鋁，或，有機性保護的膠質體與無機懸浮試劑所成混合物，均可依已知方式做為懸浮安定劑使用。

聚合物珠粒所用的發泡劑，可視製法，於聚合反應中或聚合反應後加入。然而發泡劑的添加不可能在計量入剩下的單體未結束之前進行。

所用的發泡劑乃是已知的低沸點、僅會膨脹的液態烴類，例如，環己烷，或鹵代環己烷，有如，二氯二氟甲烷或1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷，或這類化合物之混合物。發泡劑通常佔苯乙烯聚合物重的3-15%，較好為佔5-8%者。

此可膨脹的苯乙烯聚合物可含有常用的防火試劑，

五、發明說明 (6)

例如，有機的含鹵素化合物，特別是溴化合物；平均聚合度為2-20的完全或部分溴化的丁二烯或異戊烯寡聚物，例如，1,2,5,6-四溴環辛烷，1,2,5,6,9,10-六溴環癸烷或聚合度為，例如，3-15，的溴化之聚丁二烯等，為值得一提者。

在可膨脹的苯乙烯聚合物中，有機鹵化物的含量為0.4-3重%。除了可防火的鹵素化合物之外，也有可能使用慣用量之增效試劑，較好為有機的過氧化物類，特別是在373 K下的半衰期至少為二小時者。

有必要的話，也可依已知方式使用0.05-1重%的鹵素化合物用以改善最小逗留時間。

此可膨脹的苯乙烯聚合物尚可含有添加物，例如，染料，填料與安定劑。於製備後，它們可呈珠形並為具有介於0.5-2.0mm間直徑之粒子。

苯乙烯聚合物再依常法，在非氣密性模子內，藉加熱使之膨脹成預膨脹態，並依模具的容量被熔結成相當於模具大小的泡沫物件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

實例 1

將 50kg 的水與 76.4g 的羥乙基纖維赤，191g 的磷酸三鈣及做為懸浮介質的 5.1g EDTA 一同置入 150 升的反應槽內。加入含 203.6g 苯醌基過氧化物與 127.3g 過苯甲酸特丁基酯的 50kg 苯乙烯。

將反應混合物於攪拌下加熱至 90℃，並保持於此溫度經三小時。其後，在二小時內，再計量加入含 40.8g 苯醌基過氧化物與 25.5g 過苯甲酸特丁基酯的 10.2kg 苯乙烯。加完後，再加 25.5g 的聚乙烯醇以安定之。

其後以一小時的期間加入總量為 3.7kg 的戊烷同時加熱至 110℃。於繼續進行五小時的聚合反應後，瀉下懸浮液，將聚合物濾出、乾燥及過篩。

收率：65.0 kg
K 值：56.8
單體性苯乙烯：0.12 重 %
發泡劑含量：6.68 重 %
水含量：0.08 重 %

粒子大小分佈：

>2.5 mm	>2.0 mm	>1.6 mm	>1.25 mm	>1.0 mm	>0.9 mm	>0.8 mm	>0.63 mm	>0.5 mm
3.1%	13.0%	22.1%	36.8%	11.0%	6.9%	2.2%	3.6%	0.8%

微細物質：0.5 %

五、發明說明 (8)

實例 2

依實例 1 之反應條件與反應溫度，但其中的羥乙基纖維素與磷酸三鈣改用成 0.1% 的聚乙烯醇。

收率： 65.0 kg

K 值： 56.3

單體性苯乙烯： 0.10 重%

發泡劑含量： 6.42 重

水含量 0.24 重%

粒子大小分佈：

>2.5 mm	>2.0 mm	>1.6 mm	>1.25 mm	>1.0 mm	>0.9 mm	>0.8 mm	>0.63 mm	>0.5 mm
5.1%	13.5%	20.2%	35.6%	14.8%	9.6%	0.6%	0.4%	0.4%

微細物質： 0.2%

比較實例 3

依實例 1 之反應條件與反應溫度，但其中部分的有機相非以接續計量之方式加入者。

收率： 55 kg

K 值： 54.0

單體性苯乙烯： 0.29 重%

發泡劑含量： 6.16 重

水含量 0.11 重%

粒子大小分佈：

>2.5 mm	>2.0 mm	>1.6 mm	>1.25 mm	>1.0 mm	>0.9 mm	>0.8 mm	>0.63 mm	>0.5 mm
2.6%	3.2%	3.2%	8.7%	11.3%	17.8%	13.5%	28.4%	8.4%

微細物質： 2.9%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

210345

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

藉懸浮聚合法於苯乙烯聚合物
之製備中控制顆粒大小之方法

本發明揭示的方法，係有關於藉懸浮聚合法控制以苯乙烯或是選擇地可與之共聚的單體為主的聚合物之顆粒大小之方法。所用的總量單體，應至少有70%係於分散劑、引發劑與其他添加劑存在下在水溶液懸浮液中初步被聚合轉換達至少70%，再於1—3小時內計量入剩餘的單體。如此製得的聚合物可具有較大的粒子大小並含有較低的內部含水量。它們尤適於供為絕緣材料。

英文發明摘要(發明之名稱：Process for controlling the particle size in the preparation of expandable styrene polymers by suspension polymerisation)

A process for controlling the particle size of polymers based on styrene and optionally copolymerisable monomers by suspension polymerisation is described. At least 70%, based on the total amount of monomers used, of the monomers are initially polymerised in aqueous suspension in the presence of a dispersant, an initiator and other additives to a conversion of at least 70% by weight, and the residual amount of monomer is then metered in within 1 to 3 hours. The polymers thus prepared exhibit the desired increase in particle size and have low internal water contents. They are preferably used as insulating material.

附註：本案已向 德 國(地區) 申請專利，申請日期：1990年 9月15日 案號：P40 29 298.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

專利申請案第80105018號
ROC Patent Appln. No.80105018
修正之申請專利範圍中文本－附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I
(民國82年 6 月 17 日 送呈)
(Submitted on June 17, 1993)

1. 利用苯乙烯與選擇地慣用的共聚單體，於水溶液中，一邊攪拌著並於可溶解單體的游離基引發劑與分散劑存在下，製備可膨脹的苯乙烯聚合物之方法，特點為，將佔總量單體70-95%的單體置於水溶液懸浮液中，於分散劑、引發劑與其他添加劑存在下，先引發轉換達至少70重%，再於1-3小時內以一定之計量速率進料加入剩餘的單體、引發劑與選擇再添加的添加劑，其中計量的速率係使其殘餘的單體在添加過程中保持不變，及在聚合作用與苯乙烯添加之間保持平衡，使其殘餘的單體含量永遠少於或相當於30重%為依據。
2. 根據申請專利範圍第1項的製法，特點為，將最初所引入的單體進行120-210分鐘(待達到凝結點為止)的聚合反應再將剩餘的單體計量引入。
3. 根據申請專利範圍第1項的製法，特點為，接續計量進料的單體佔總單體量的10-20%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線