

公 告 本

申請日期	86 年 5 月 15 日
案 號	86106486
類 別	C05J 3/12

A4
C4

379239

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	藉懸浮聚合作用製備聚合物粉末的方法
	英 文	Process for the preparation of polymer powders by suspension polymerization
二、發明 創作人	姓 名	(1) 米歇爾·邊森 Biensan, Michel
	國 籍	(1) 法國
住、居所		(1) 法國昂斯·席娃影路二十八號 28, allée des Sylvains, 64140 Lons, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國·普提克(塞恩河上游) 麥克雷廣場4-8號 4 - 8 Cours Michelet, 92800 PUTEAUX (Hauts-de-Seine), France
	代 表 人 姓 名	(1) 尼利·魯索 Luziau, Nelly

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

法國 1996年4月17日 96.04790 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

損失仍相當顯著，不低於 0.8%，且通常大於 1%。

申請人的公司現在發現於懸浮聚合時所存在之干擾的乳液聚合的問題（特別是為得到微細粉末）可經由同時使用二種特殊的添加劑（即一清除自由基的抑制劑和一錯合劑）而解決。

本發明之主題是利用至少一種於懸浮液中可聚合的單體的水性懸浮聚合作用以製造（共）聚合粉末的方法，該水性懸浮聚合是在至少一種作為觸媒的自由基產生劑和至少一種分散劑的存在下進行，其特徵在於聚合作用亦是在下列成份存在下進行：

- (a) 至少一種清除自由基的抑制劑，及
- (b) 至少一種錯合劑。

抑制劑 (a) 可特別選自任意取代的醌例如苯醌，2,5-二氯苯醌，2,6-二氯苯醌，3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌，苯酚例如氫醌，兒茶酚，4-第三丁基兒茶酚，及甲氧苯酚，及 2,6-第三丁基-4-甲基苯酚。

錯合劑 (b) 可選自乙二胺四醋酸及其鹽類，多價磷酸及其鹽，檸檬酸及其鹽類，及聚氧肟酸。

形成部份添加劑 (b) 的定義之乙二胺四醋酸的鹽類基本上包含鈉鹽和銨鹽。

亦可形成部份添加劑 (b) 的定義之多價磷酸基本上包含分子內含有 2-10 個酸基者，其鹽特別是具鹼金屬和銨離子者，這些多價磷酸和其鹽的例子是 1-羥乙烷-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(1)

本發明係有關一種利用懸浮聚合作用製造聚合物粉末，特別是微細聚合物粉末的方法，微細粉末意指平均直徑是約1至100 μm ，特別是約5至50 μm 之粉末，然而此方法亦可應用於製備通常平均直徑大於100 μm 之珠粒。

這些利用在至少一種分散劑的存在下之懸浮聚合物而製備粉末的方法通常是利用干擾的乳液聚合作用完成，而其比例可達單體重之約10至25%。除了相對之產率的損失，此法最後會產生具有高含量聚合物之水層，因而在丟棄此水層前需進行處理。由與主要的懸浮聚合同時發生之乳液聚合而損失的單體的量與所應用之分散劑的量成比例，爲了得到較小的顆粒，必須使用較大量的分散劑，結果由乳液聚合所造成的單體損失更大。

本發明的目的是要抑制此干擾的乳液聚合。

USP 5,142,008係有關在水溶性高分子量有機分散劑的存在下進行水性懸浮聚合而製造聚(甲基丙烯酸甲酯)珠粒的方法，爲了限制干擾的乳液聚合，懸浮聚合是在至少一種選自多價磷酸或其鹼金屬或銨鹽之添加劑的存在下進行，由此已知的方法所得之珠粒具有約300 μm 之平均直徑，珠粒大小使可使用低比例的分散劑(佔懸浮聚合混合物之水的0.05-1重量%)，結果由於干擾的乳液聚合而造成產率損失，相對地比製造微細粉末時所觀察的產率爲低。然而即使在懸浮聚合具有相當大平均直徑(約300 μm)之聚合物珠粒時，產率的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本
訂

五、發明說明(6)

60°至120°C，決定於所用的觸媒，聚合反應係在絕熱或利用冷卻(依所用的單體/水的比例而變)至少部份地除去聚合熱之情況下進行，懸浮聚合通常持續30分至7小時，特別是1小時至3小時半。

在聚合之後，冷卻物料，及利用過濾或離心分出所形成的聚合物。較有利的是直接在濾器上或離心機內以水沖洗之，接著於一適當的乾燥器內乾燥，例如乾燥烘箱或流動床乾燥器。由本發明之方法所得之粉末平均直徑決定於所用分散劑的量，因此可以得到平均直徑大於100 μ m的珠粒或是平均直徑1至100 μ m，特別是5至50 μ m的微細粉末。

本發明之方法使得以在過濾聚合物後回收實際上具有與最初的組成相同之水層，事實上，分散劑的比例實際上未改變(檢定結果未能得到明顯的差異)且乳液聚合物的量實際上是零(低於可偵測的極限0.1%)。因此，再利用水層是可行的，於此再利用的水層中，本發明之添加劑(a)和(b)是上之所示之比例添加。水層的再利用具有避色或減少水層的處理反減少分散劑的使用之優點。

本發明以下列實施例作更詳細的說明，實施例中的百分比是以重量計，特別指明者除外。

實施例中所用的分散劑是如下：

— 聚乙稀醇 26 / 88 (APV 26 / 88)

— 聚乙稀醇 4 / 88 (APV 4 / 88)

(88 = 乙酸乙稀酯單元的水解程度)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(2)

損失仍相當顯著，不低於 0.8%，且通常大於 1%。

申請人的公司現在發現於懸浮聚合時所存在之干擾的乳液聚合的問題（特別是為得到微細粉末）可經由同時使用二種特殊的添加劑（即一清除自由基的抑制劑和一錯合劑）而解決。

本發明之主題是利用至少一種於懸浮液中可聚合的單體的水性懸浮聚合作用以製造（共）聚合粉末的方法，該水性懸浮聚合是在至少一種作為觸媒的自由基產生劑和至少一種分散劑的存在下進行，其特徵在於聚合作用亦是在下列成份存在下進行：

- (a) 至少一種清除自由基的抑制劑，及
- (b) 至少一種錯合劑。

抑制劑 (a) 可特別選自任意取代的醌例如苯醌，2,5-二氯苯醌，2,6-二氯苯醌，3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌，苯酚例如氫醌，兒茶酚，4-第三丁基兒茶酚，及甲氧苯酚，及 2,6-第三丁基-4-甲基苯酚。

錯合劑 (b) 可選自乙二胺四醋酸及其鹽類，多價磷酸及其鹽，檸檬酸及其鹽類，及聚氧肟酸。

形成部份添加劑 (b) 的定義之乙二胺四醋酸的鹽類基本上包含鈉鹽和銨鹽。

亦可形成部份添加劑 (b) 的定義之多價磷酸基本上包含分子內含有 2-10 個酸基者，其鹽特別是具鹼金屬和銨離子者，這些多價磷酸和其鹽的例子是 1-羥乙烷-

(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)

(26和4 = 黏度值，以水溶液在濃度為4℃及20℃下之mPa·S表示)。

實施例1：甲基丙烯酸甲酯的懸浮聚合

(a) 水層的製備

21.84g APV 26 / 88 和 11.67g APV 4 / 88 (65% / 35% 重量比) 經由分散於 3326.4g 攪拌的冷水中而緩緩加入以避免形成結塊，而後分散液加熱至90℃期間2小時，冷卻至室溫後，加入0.102g 苯醌及0.185g 乙二胺四醋酸 (EDTA)。

(b) 有機層的製備

在室溫下將2.52g 二月桂醯過氧化物加至840g 甲基丙烯酸甲酯中，立即溶解。

(c) 分散

此步驟是在渦輪中進行，在140 rev / min 的條件下攪拌持續5分鐘，將分散液移至不銹鋼聚合反應器內。

分散後，得到一不會結合之完全安定的分散液，在200 rev / min 下以錨式或葉輪式裝置溫和地充分攪拌以使混合物在聚合期間保持分散。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(3)

1, 1 - 二磷酸，睛三（伸甲基磷酸），乙二胺四（伸甲基磷酸），己二胺四（伸甲基磷酸），二乙二胺五（伸甲基磷酸）及其鈉鹽。

本發明之添加劑（a）和（b）通常是加至水層中，對添加劑（a）而言，其加量是2 - 50莫耳%，宜為5 - 20%，對添加劑（b）而言，其加量是2 - 50莫耳%，宜為5 - 20%，這些值係指相對於存在於懸浮聚合系統中之觸媒的莫耳量而言。

本發明之方法適合用於任何可一起於懸浮液中聚合之單體或單體混合物的聚合，例如丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類及乙烯芳族單體。

丙烯酸和甲基丙烯酸酯類可為具有單價醇者，特別是具C₁₋₁₈醇類者，例如（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）丙烯酸丁酯，（甲基）丙烯酸己酯，（甲基）丙烯酸2 - 乙基己酯，（甲基）丙烯酸月桂酯，（甲基）丙烯酸睛，二烷基（甲基）丙烯酸鹽胺和甲基丙烯酸甘油酯和甲基丙烯酸原冰片烷酯。

乙烯芳族單體可為苯乙烯，乙炔甲苯，對 - 第三丁基苯乙烯或 α - 甲基苯乙烯。

上述之單體可單獨使用或以混合物形式使用。

更特別的是甲基丙烯酸甲酯及含至少50重量份%甲基丙烯酸甲酯之混合物，而其餘的單體可選自例如丙烯酸酯，例如丙烯酸乙酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(4)

分散劑特別包含聚乙烯醇(特別是具至少75%,宜85-90%水解比例者),纖維素醚例如羥乙基纖維素醚和羧甲基纖維素鈉,磷酸三鈣,及丙烯酸之均聚物或甲基丙烯酸之均聚物或至少50重量%這些酸與一或多種可與之聚合的單體(特別是甲基丙烯酸甲酯)之共聚物,這些均或共聚物是特別適合以其鹼金屬鹽或其銨鹽之形式或其他之以磷酸二鈉中和的形式使用。

分散劑以佔懸浮聚合系統中存在的水之0.05-5重量%,特別是0.25-1重量%之量使用是特別有利的。

本發明之同時使用添加劑(a)和(b)使得以增加有機層對水層之重量比,及減少分散劑的比例至0.25%,特別是使得以增加聚合物的輸出功效,及減少使用分散劑之成本。

任何傳統之產生自由基的觸媒,特別是通常分解溫度低於120°C之過氧化物和偶氮化合物,均可用作為聚合觸媒且其通常是加至單體層中。可用之觸媒的例子是2-乙基過氧己酸,二月桂醯過氧化物,二苯甲醯過氧化物,雙(4-氯苯甲醯)過氧化物,雙(2,4-二氯苯甲醯)過氧化物,雙(2-甲基苯甲醯)過氧化物,偶氮雙異丁腈和偶氮雙(2,4-二甲基)戊腈;亦可為過氧二碳酸二鯨蠟酯。

通常一或多種這些觸媒的用量是佔單體層之0.1-5重量%宜為0.2-1%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

五、發明說明 (5)

已知的方法中亦可於單體層中加入佔單體量高達 8 重量 % 之至少一種鏈移轉劑，以調節所形成之聚合物的分子量，這些鏈移轉劑的例子是硫醇，例如正辛硫醇，正十二烷硫醇，特十二烷硫醇或環己硫醇，氫硫基醋酸或氫硫基醋酸酯，例如氫硫基醋酸異辛酯。

除了觸媒和鏈移轉劑，單體層亦可含有一般的添加劑，例如潤滑劑（例如硬脂酸），安定劑（例如 U V 安定劑），緩衝鹽等。

如欲得到交聯聚合物時，單體層亦可含有高達約 10 重量 % 之多官能性單體，例如乙二醇二（甲基）丙烯酸酯，丁二醇二（甲基）丙烯酸酯或二乙烯苯。

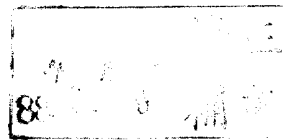
本發明之方法可依傳統的懸浮聚合方法進行，於不連續的體系中，製備含有分散劑，添加劑（a）和（b）及任意之他種傳統的添加劑之水層，及接著將之導入適合的聚合反應器中，製造呈溶解形式之含有可溶於單體的添加劑（例如觸媒，鏈移轉劑，潤滑劑等）的單體層，及而後在攪拌的情況下加至水層中，依已知的技術進行分散，爲了得到粒子大小大於或等於 $20 \mu m$ 之聚合物粉末，通常是使用輪葉或錨式攪拌裝置，例如實驗室之裝配有直徑 $45 mm$ 之 T 4 5 - 4 G 攪拌頭的 Uetra Turax 型 T 4 5 渦輪。存在於聚合系統中之大氣氧宜經由氮氣的沖刷而加以除去，接著經由加熱反應混合物而起動聚合反應。

一般的規則是單體 / 水的比例介於 $1 / 10$ 至 $1 / 1$ 之間，宜介於 $1 / 4$ 至 $1 / 2$ 之間。聚合溫度通常是約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

本

訂



五、發明說明 (6)

60° 至 120°C，決定於所用的觸媒，聚合反應係在絕熱或利用冷卻（依所用的單體/水的比例而變）至少部份地除去聚合熱之情況下進行，懸浮聚合通常持續30分至7小時，特別是1小時至3小時半。

在聚合之後，冷卻物料，及利用過濾或離心分出所形成的聚合物。較有利的是直接在濾器上或離心機內以水沖洗之，接著於一適當的乾燥器內乾燥，例如乾燥烘箱或流動床乾燥器。由本發明之方法所得之粉末平均直徑決定於所用分散劑的量，因此可以得到平均直徑大於100 μm的珠粒或是平均直徑1至100 μm，特別是5至50 μm的微細粉末。

本發明之方法使得以在過濾聚合物後回收實際上具有與最初的組成相同之水層，事實上，分散劑的比例實際上未改變（檢定結果未能得到明顯的差異）且乳液聚合物的量實際上是零（低於可偵測的極限0.1%）。因此，再利用水層是可行的，於此再利用的水層中，本發明之添加劑（a）和（b）是上之所示之比例添加。水層的再利用具有避色或減少水層的處理反減少分散劑的使用之優點。

本發明以下列實施例作更詳細的說明，實施例中的百分比是以重量計，特別指明者除外。

實施例中所用的分散劑是如下：

— 聚乙稀醇 26 / 88 (APV 26 / 88)

— 聚乙稀醇 4 / 88 (APV 4 / 88)

(88 = 乙酸乙稀酯單元的水解程度)

(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)

(26和4 = 黏度值，以水溶液在濃度為4℃及20℃下之mPa·S表示)。

實施例1：甲基丙烯酸甲酯的懸浮聚合

(a) 水層的製備

21.84g APV 26 / 88 和 11.67g APV 4 / 88 (65% / 35% 重量比) 經由分散於 3326.4g 攪拌的冷水中而緩緩加入以避免形成結塊，而後分散液加熱至90℃期間2小時，冷卻至室溫後，加入0.102g 苯醌及0.185g 乙二胺四醋酸 (EDTA)。

(b) 有機層的製備

在室溫下將2.52g 二月桂醯過氧化物加至840g 甲基丙烯酸甲酯中，立即溶解。

(c) 分散

此步驟是在渦輪中進行，在140 rev / min 的條件下攪拌持續5分鐘，將分散液移至不銹鋼聚合反應器內。

分散後，得到一不會結合之完全安定的分散液，在200 rev / min 下以錨式或葉輪式裝置溫和地充分攪拌以使混合物在聚合期間保持分散。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (8)

(d) 進行聚合

將分散液 (用於聚合的量為 4 1 8 3 . 9 g) 加熱至 7 0 ° C , 溫度上昇至 7 0 ° C 的時間是 3 5 分 , 維持此溫度直到在 3 小時 2 0 分後出現放熱 1 ° C 為止 , 而後分散液加熱至 9 5 ° C 期間 2 0 分 , 維持此溫度達 2 小時 , 聚合後回收的量為 4 1 5 . 3 g 。

爲了便於處理 , 粉末的分離是以聚合混合物之一部份進行 , 以 7 0 0 g 混合物開始 , 將之過濾 , 以蒸餾水沖洗及在 7 0 ° C 真空烘箱內乾燥 , 回收到 1 3 9 . 5 g 乾的微細粉末 (平均直徑 = 1 0 . 2 μ m) , 所以之濾液是澄清的只有非常微量的乳白混濁。

產率 9 8 . 5 % , 考慮所有的損失 (特別是分散時所觀察到者) , 這是最低值。

(e) 產率損失的評估 (干擾的乳液聚合造成之單體的損失)

在聚合之後 , 單離出水層 , 測定固體含量 , 由於所用之分散劑的比例是爲已知的 , 因此以乳液形式聚合之聚合物的量可利用差值加以決定 , 使得以決定乳液聚合所造成之單體的損失 (產率損失) 。

實施例 1 中 , 起始點是 7 0 0 g 聚合混合物 , 理論上可得到 5 6 0 g 水層和 1 4 0 g 有機層 , 在濾出粉末後以 8 7 . 4 g 水沖洗之 , 如此水層總共爲 5 6 0 + 8 7 . 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

五、發明說明 (9)

= 6 4 7 . 4 g 。

使此水層的一部份蒸發至乾，經由所得之值扣除溶液中聚乙稀醇的量而計算回乳液的量。

— 水量：4 . 8 2 2 8 g

— 固體含量：0 . 8 6 5 %，即 5 . 5 9 5 g 乳液中之聚乙稀醇 + 聚（甲基丙稀酸甲酯）的混合物，但是溶解的聚乙稀醇的量是水層的 1 %，即 5 . 6 g，乳液中聚合的甲基丙稀酸甲酯的量實際上是零（低於偵測極限，0 . 1 %）。

實施例 2 - 4

重覆實施例 1，惟改變苯醌和 E D T A 的量，結果及實施例 1 的結果列示於下表 1 中。

同實施例 1，回收（本發明實施例的）聚合物後所得之濾液是澄清，微量乳白混濁。

實施例 5 和 6 - 比較例

對照實施例 5 和 6 中，不使用二添加劑（a）和（b）之混合物，濾液是呈不透明乳液。

結果示於表 1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

五、發明說明 (10)

表1

實施例	苯並醌 莫耳%(1)	EDTA 莫耳% (1)	Na ₂ EDTA 莫耳%(1)	粒子大小 (μ m)	聚合時間 (分)	產率損失 (%)	產率 (%)
1	15	10	0	10.2	200	~0(2)	98.5
2	15	5	0	9.9	240	~0(2)	98.1
3	15	0	5	10.2	180	0.2	98.6
4	15	0	10	10.2	190	~0(2)	98.6
5 (比較例)	0	10	0	10.0	100	4.0	95.5
6 (比較例)	0	0	0	9.1	60	12.9	83

(1) 相對於觸媒

(2) 實際上是零 (低於偵測值, 0.1%)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (11)

實施例 7：水層的再利用

步驟如同實施例 1。

分離出聚合物，及回收含有分散劑的水層。

在水層中加入 15 莫耳% 苯醌和 10 莫耳% EDTA
(相對於觸媒)。

將此新的水層應用於一新的於相同條件下進行之聚合
反應。

由乳液聚合所造成之產率損失實際上是零 (低於測定
之偵測極限)。

實施例 8

由下列的水層和有機層依實施例 1 之條件製備懸浮液
：

水層：

水：554.4 g

APV 26 / 88 : 3.6 g

APV 4 / 88 : 2.0 g

苯醌：17.1 mg

乙二胺四伸甲基膦酸鈉鹽 (Masquol[®] P430Na, 購自
Protex)：64.5 mg

有機層：

甲基丙烯酸甲酯：140 g

二月桂醯過氧化物：0.42 g

聚合反應是依實施例 1 之方法進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

聚合物是以微細乾粉末的形式回收 (平均直徑
1 0 . 5 μ m) 。

由乳液聚合造成之產率損失比例是 0 . 2 % 。

實施例 9

依實施例 1 的步驟，惟有機層和水層的重量比是 3 0
/ 7 0，及使用下列成份：

A P V = 0 . 2 5 % (6 5 % A P V 2 6 / 8 8 和
3 5 % A P V 4 / 8 8 之混合物)

苯醌 = 1 5 莫耳 %

E D T A = 1 0 莫耳 %

產率損失是為零。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

藉懸浮聚合作用製備聚合物粉末的方法

本發明之利用至少一種於懸浮液中可聚合的單體的水性懸浮聚合作用以製造(共)聚合物粉末的方法是在至少一種作觸媒之自由基產生劑，至少一種分散劑及額外地至少一種消除自由基的抑制劑和至少一種錯合劑的存在下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

**PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYMER POWDERS
BY SUSPENSION POLYMERIZATION**

The process for the manufacture of (co)polymer powders by aqueous suspension polymerization of at least one monomer which is polymerizable in suspension is conducted in the presence of at least one free-radical generator as catalyst, of at least one dispersing agent and, in addition, of at least one inhibitor scavenging free radicals of at least one complexing agent.

訂

線

六、申請專利範圍

附件：2 (A) 第 86106486 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 8 月修正

1. 一種製造 (共) 聚合物粉末的方法，其是經由至少一種於懸浮液中可聚合的單體之水性懸浮聚合作用而達成，該水性懸浮聚合作用是在至少一種作為觸媒之自由基產生劑和至少一種分散劑的存在下及在 60 °C 至 120 °C 的溫度下進行 30 分至 7 小時，其特徵在於聚合反應亦是在下列成份之存在下進行：

(a) 至少一種清除自由基的抑制劑，而其係選自醌和苯酚，及

(b) 至少一種錯合劑，而其係選自乙二胺四醋酸及其鹽類、多價磷酸及其鹽類、和檸檬酸及其鹽類和聚氧肟酸，

其中於抑制劑 (a) 和錯合劑 (b) 中，抑制劑 (a) 是以 2 - 50 莫耳 % 之比例加至水層中，而錯合劑 (b) 是以 2 - 50 莫耳 % 之比例加至水層中，而所指之百分比是相對於懸浮聚合系統中之觸媒而言。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中抑制劑 (a) 是選自苯醌、2, 5 - 二氯苯醌、2, 6 - 二氯苯醌、3, 4, 5, 6 - 四氯 - 1, 2 - 苯醌、氫醌、兒茶酚和甲氧苯酚。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中形成錯合劑 (b) 的部份定義中之多價磷酸於每個分子內含有 2 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

附件：2 (A) 第 86106486 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 8 月修正

1. 一種製造 (共) 聚合物粉末的方法，其是經由至少一種於懸浮液中可聚合的單體之水性懸浮聚合作用而達成，該水性懸浮聚合作用是在至少一種作為觸媒之自由基產生劑和至少一種分散劑的存在下及在 60 °C 至 120 °C 的溫度下進行 30 分至 7 小時，其特徵在於聚合反應亦是在下列成份之存在下進行：

(a) 至少一種清除自由基的抑制劑，而其係選自醌和苯酚，及

(b) 至少一種錯合劑，而其係選自乙二胺四醋酸及其鹽類、多價磷酸及其鹽類、和檸檬酸及其鹽類和聚氧肟酸，

其中於抑制劑 (a) 和錯合劑 (b) 中，抑制劑 (a) 是以 2 - 50 莫耳 % 之比例加至水層中，而錯合劑 (b) 是以 2 - 50 莫耳 % 之比例加至水層中，而所指之百分比是相對於懸浮聚合系統中之觸媒而言。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中抑制劑 (a) 是選自苯醌、2, 5 - 二氯苯醌、2, 6 - 二氯苯醌、3, 4, 5, 6 - 四氯 - 1, 2 - 苯醌、氫醌、兒茶酚和甲氧苯酚。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中形成錯合劑 (b) 的部份定義中之多價磷酸於每個分子內含有 2 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

10 個酸基，且其係選自 1 - 羥基乙烷 - 1, 1 - 二磷酸、睛三（伸甲基磷酸）、乙二胺四（伸甲基磷酸）、己二胺四（伸甲基磷酸）、二乙二胺五（伸甲基磷酸）和其鹽類。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合用單體是選自丙烯酸和甲基丙烯酸之酯類及乙烯芳族單體。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用至少一種選自下列的分散劑：具至少 75% 的水解比例之聚乙烯醇、纖維素醚、磷酸三鈣、及丙烯酸和甲基丙烯酸之均聚物或至少 50 重量% 這些酸和一或多種可與之共聚合之共聚單體之共聚物，這些均聚物或共聚物係以其鹼金屬鹽的形式或銨鹽或其之以磷酸二鈉中和的形式使用，及其中分散劑的用量是佔懸浮聚合系統中存在的水之 0.05 - 5 重量%。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中聚乙烯醇具 85 - 90% 的水解比例。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中丙烯酸和甲基丙烯酸之均聚物和共聚物是甲基丙烯酸甲酯之均聚物和共聚物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒是選自過氧化物和偶氮化合物，而其用量是佔單體層之 0.1 至 5 重量%。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中單體/水的比例是介於 1 / 10 至 1 / 1 間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中單體／水的比例是介於1／4至1／2。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中其是進行至於乾燥後獲致顆粒的平均直徑大於100 μ m的聚合物顆粒為止。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中其是進行至於乾燥後獲致平均直徑介於1至100 μ m間之粉末的聚合物粒子為止。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線