



(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 201533100 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：103146357

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 30 日

(51) Int. Cl. :

*C08J3/12 (2006.01)**C08F2/18 (2006.01)**C08J9/04 (2006.01)**C08L25/08 (2006.01)**C08F212/08 (2006.01)**C08K3/04 (2006.01)**C08K5/12 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**C08J9/16 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/12/30

歐洲專利局

13199815.5

(71) 申請人：艾凡瑞斯公司 (挪威) AVERIS AS (NO)

挪威

(72) 發明人：多葛爾森 魯恩 TOGERSEN, RUNE (NO)；多葛爾森 斯維恩 TOGERSEN, SVEIN

(NO)；佛萊姆 愛克哈德 FRAHM, ECKERHARD (NO)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 34 頁

(54) 名稱

製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOLID PARTICULATE VINYL AROMATIC POLYMER COMPOSITIONS

(57) 摘要

本發明描述一種製備乙烯基芳香族聚合物粒子之新穎方法。該等粒子及珠粒適合加工成具有實質上經提高隔熱值之發泡苯乙烯產品及其他有用產品。

A novel process for preparing vinyl aromatic polymer particles is described. The particles and beads are suitable for being processed into foamed styrenic products of substantially improved insulation values, as well as other useful products.

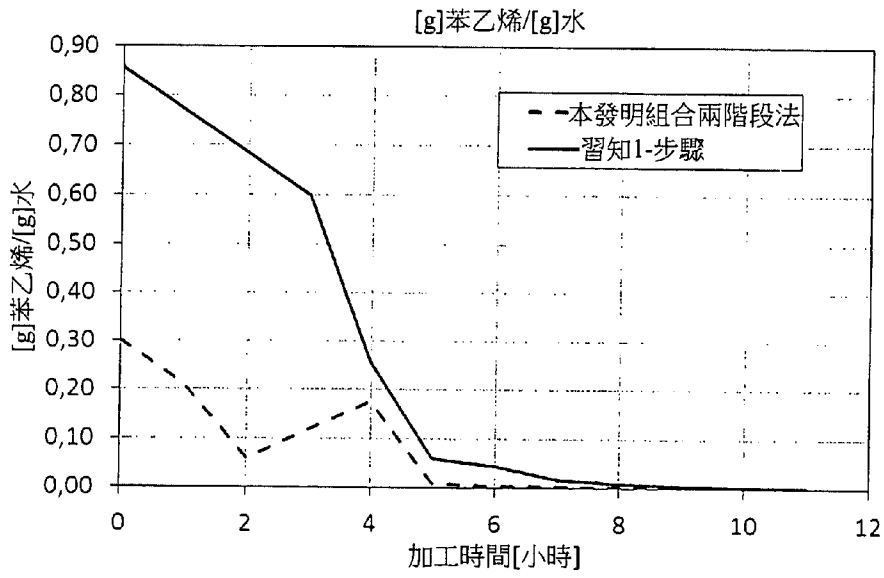


圖 1

201533100

201533100

發明摘要

C08J3/12(2006.01)
C08F2/18(2006.01)
C08J9/04(2006.01)
C08L25/08(2006.01)
C08F212/08(2006.01)
C08K3/04(2006.01)
C08K5/12(2006.01)
C08K5/14(2006.01)
C08J9/16(2006.01)

※ 申請案號：103146757

※ 申請日：107.12.20

※IPC 分類：C08L

【發明名稱】

製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOLID PARTICULATE
VINYL AROMATIC POLYMER COMPOSITIONS

【中文】

本發明描述一種製備乙烯基芳香族聚合物粒子之新穎方法。該等粒子及珠粒適合加工成具有實質上經提高隔熱值之發泡苯乙烯產品及其他有用產品。

【英文】

A novel process for preparing vinyl aromatic polymer particles is described. The particles and beads are suitable for being processed into foamed styrenic products of substantially improved insulation values, as well as other useful products.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【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】

製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOLID PARTICULATE
VINYL AROMATIC POLYMER COMPOSITIONS

【技術領域】

本發明係關於一種製備乙烯基芳香族聚合物粒子之新穎方法，且更特定言之其係關於一種製備含絕熱添加劑之可膨脹苯乙烯聚合物珠粒之方法。該等粒子及珠粒適合加工成具有實質上經提高隔熱值之發泡苯乙烯產品及其他有用產品。在本文中，通常，乙烯基芳香族聚合物及聚合物組合物亦可表示為與苯乙烯構築嵌段存在有關之苯乙烯聚合物或聚合物組合物。

【先前技術】

導熱係數低的可膨脹聚苯乙烯可係可用於建築及結構中之隔熱材料，其中隔熱板係由使具有足夠粒度之珠粒預膨脹、整體模塑(block moulding)及切割製得。然而，直接以可用於生產可膨脹聚合物之懸浮聚合法製備具有一定珠粒尺寸範圍之苯乙烯聚合珠粒可存在問題，且平均珠粒尺寸控制不佳導致可用於整體模塑及成型模塑(shape moulding)之粒度之產量較難預測。粒度不足被認為係不合格。

US專利4,173,688描述一種製備具有實質上狹窄珠粒尺寸分佈之可膨脹苯乙烯聚合物粒子之方法，該方法使用具有狹窄粒度分佈之聚苯乙烯粒子作為與苯乙烯種子聚合之種子。此種子聚合法可生產具有實質上狹窄珠粒尺寸分佈之可膨脹苯乙烯聚合物珠粒。然而，由該方法所得之經膨脹及模塑苯乙烯聚合物之隔熱性差。

US 6,130,265描述一種用於製備含絕熱劑及發泡劑以降低導熱係數之聚苯乙烯粒子之懸浮聚合法。然而，懸浮穩定性控制不足導致粒度分佈寬廣及平均粒度控制不佳。

WO 2010/066331 A1描述一種生產可膨脹苯乙烯聚合物珠粒之兩步驟方法，其使用擠出苯乙烯聚合物顆粒及苯乙烯單體作為種子懸浮聚合法中之主要原材料。然而，使用表面外觀粗糙之非球橢圓形顆粒作為苯乙烯聚合物種子可產生懸浮不穩定問題。該方法在反應器中進行水性種子聚合步驟之前需要可能較昂貴的擠出步驟。

US 5,189,069描述一種懸浮聚合法，其中至少70%(基於全部單體計)的單體起初係在水性懸浮液中聚合至至少70重量%之轉化率，隨後在種子聚合中逐漸添加全部單體之最後至多30%。並未描述併入絕熱劑及與之相關之挑戰。

在苯乙烯之懸浮聚合中，控制平均粒度、粒度分佈以及放熱反應及懸浮穩定性仍係具有挑戰性的問題。特定言之，在調配物中併入絕熱劑可對此等重要參數具有實質上不利影響，使得該方法特別具有挑戰性，因為習知懸浮劑、引發劑及添加劑之用途受到削弱，原因在於聚合物粒子之疏水性發生實質變化並抑制聚合引發劑。

此外，生產發泡劑含量低於4%之可膨脹聚苯乙烯還有一個挑戰，由於存在有關膨脹性能不足及無法生產低密度產品之問題。

此項技術中需要且因此本發明之目標係提供一種製備實質上改良對平均粒度及粒度分佈之控制之固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之快速、簡單、穩健且有效的方法，其中除乙烯基芳香族單體之聚合物以外，待生產之聚合物粒子可有益地包含絕熱劑、阻燃劑及/或發泡劑。此外，希望所得發泡產物之預膨脹能力及特定性質不受到不利影響，即使存在絕熱劑時及/或即使在低含量發泡劑下亦然。

【發明內容】

如技術方案1、14及15之方法及如請求項16之用途可解決該目標，而較佳實施例描述在附屬項中，且將在下文中作進一步說明。

特定言之，本發明提供以下項目，包括主要態樣及較佳實施例，其等分別單獨及組合地尤其有助於解決上述目標及最終提供其他優勢：

(1) 一種製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法，其中該方法包括：

(i) 提供一種水性混合物，其包含苯乙烯及/或苯乙烯衍生物、懸浮穩定劑、至少一種引發劑及視情況之阻燃劑，

其中該苯乙烯及/或苯乙烯衍生物的含量相對於如(i)中所提供之混合物之總重量係小於40重量%，

(ii) 使(i)之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物經由懸浮聚合而聚合形成種子，

(iii) 繼(ii)之後，向所形成的水性懸浮液添加額外的苯乙烯及/或苯乙烯衍生物及相同或不同的至少一種引發劑，並進一步透過種子聚合使苯乙烯及/或苯乙烯衍生物聚合以產生包含至少45重量%懸浮有機相之水性懸浮液，該含量係相對於如(iii)結束時存在之懸浮液之總重量而言。

(2) 如項目(1)之方法，其中如步驟(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物的含量相對於如(i)中所提供之混合物之總重量係小於35重量%，較佳小於30重量%，更佳在5與30重量%之間，甚至更佳在10與30重量%之間及最佳在20與30重量%之間。

(3) 如項目(1)或(2)之方法，其中如步驟(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物係在步驟(ii)中聚合至至少60重量%，更佳至少70重量%，甚至更佳至少75重量%及最佳至少80重量%之轉化率。

(4) 如項目(1)至(3)中任一項之方法，其中在步驟(ii)中，如整

個方法中所提供之總苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之至多60%，較佳至多50重量%，更佳至多45%，甚至更佳至多40%及又更佳至多35%發生聚合。

(5) 如項目(4)之方法，其中苯乙烯及/或苯乙烯衍生物係藉由懸浮聚合而聚合，其中視情況包含表面活性劑，其中該所含可選表面活性劑之濃度低於臨界膠束濃度。

(6) 如項目(1)至(3)中任一項之方法，其中繼步驟(ii)之後，如整個方法中所提供之總苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之至少50%，較佳至少55重量%，更佳至少60%及甚至更佳至少65%發生聚合。

(7) 如項目(6)之方法，其中繼步驟(ii)之後，苯乙烯及/或苯乙烯衍生物係藉由種子聚合而聚合。

(8) 如前述項目中任一項之方法，其中較佳在步驟(i)中向水性混合物添加絕熱劑，其中該絕熱劑較佳以相對於如(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之量1至30重量%之量，較佳以5至20重量%之量，更佳以10至20重量%之量及更佳以13至15重量%之量添加。

(9) 如前述項目中任一項之方法，其中在聚合期間及/或之後，較佳在步驟(iii)中及/或在步驟(iii)之後添加發泡劑，以形成可膨脹乙烯基芳香族聚合物。

(10) 如項目(9)之方法，其中該發泡劑係與步驟(iii)中之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物同時添加。

(11) 如項目(9)或(10)之方法，其中該發泡劑係以使得所產生的可膨脹乙烯基芳香族聚合物基於該聚合物組合物之總重量包含超過0上至7重量%，較佳2重量%至6重量%，更佳3重量%至4重量%發泡劑之量添加。

(12) 如項目(9)至(11)中任一項之方法，其中該發泡劑係戊烷，較佳為異戊烷及正戊烷之混合物。

(13) 如項目(8)至(12)中任一項之方法，其中該絕熱劑係固體顆粒絕熱材料，較佳係碳黑，且更佳係燈黑。

(14) 如項目(13)之方法，其中該燈黑係以以下特徵之一者或組合為特徵：

(a)具有非晶及/或次晶形式碳；

(b)具有15至25 m²/g之表面積；

(c)具有低結構，較佳係約117 ml/100 g之鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值；

(d)具有於60 nm至200 nm範圍內之初始粒子；

(e)當分散於待生產之乙烯基芳香族聚合物中時具有約1 μm至6 μm之聚集物尺寸。

(15) 如項目(13)或(14)之方法，其中該絕熱劑係Lamp Black 101。

(16) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(i)及/或(iii)中之該至少一種引發劑包括非芳香族引發劑，較佳為Luperox類引發劑，更佳為Luperox V10，且最佳為1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物。

(17) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(i)中所提供之該至少一種引發劑之量係如整個方法中所提供之引發劑之總量之至多50%，較佳至多45%，更佳至多40及甚至更佳至多35%。

(18) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(i)中之該至少一種引發劑相對於如(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物係以0.1至1.0重量%之量提供，較佳係相對於如(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物係以0.1至1.0重量%之量提供之1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物。

(19) 如前述項目中任一項之方法，其中該阻燃劑係有機阻燃

劑，較佳係溴化聚合阻燃劑。

(20) 如前述項目中任一項之方法，其中該阻燃劑另外包含阻燃劑協同劑。

(21) 如前述項目中任一項之方法，其中在聚合之前、期間及/或之後添加另一添加劑，其中該添加劑係選自由下列組成之群：共單體、廢聚苯乙烯、熱塑性聚合物、成核劑、偶聯劑、表面活性劑、親水劑、顏料、染料、抗結塊劑(anti-lumping agent)或抗靜電劑。

(22) 如前述項目中任一項之方法，其中所產生的乙烯基芳香族聚合物具有50,000至500,000公克/莫耳，較佳100,000至300,000公克/莫耳之平均分子量 M_w ，其係由凝膠滲透層析測定。

(23) 如前述項目中任一項之方法，其中該等所產生的乙烯基芳香族聚合物粒子之珠粒尺寸之變異係數小於30%，較佳小於25%。

(24) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(ii)係在85°C至130°C，較佳90°C至115°C，更佳95°C至110°C及甚至更佳100°C至108°C之溫度範圍內進行。

(25) 如項目(1)至(23)中任一項之方法，其中步驟(ii)係在高於該乙烯基芳香族聚合物之玻璃化轉變溫度下進行。

(26) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(ii)係進行至多4小時，較佳至多3.5小時，更佳至多3小時，甚至更佳至多2.5小時及又甚至更佳至多2小時。

(27) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(iii)中之聚合係在85°C至130°C，較佳90°C至115°C，更佳95°C至110°C及甚至更佳100°C至109°C之溫度範圍內進行。

(28) 如項目(1)至(26)中任一項之方法，其中步驟(iii)中之聚合係在高於該乙烯基芳香族聚合物之玻璃化轉變溫度下進行。

(29) 如前述項目中任一項之方法，其中步驟(iii)中之聚合係進

行至多4小時，較佳至多3.5小時，更佳至多3小時，甚至更佳至多2.5小時及又甚至更佳至多2小時。

(30) 如前述項目中任一項之方法，其中該等所產生的乙烯基芳香族聚合物粒子之平均珠粒尺寸係至少100 μm ，更佳至少250 μm ，甚至更佳至少500 μm ，又更佳至少750 μm 及尤佳至少1.0 mm。

(31) 如項目(9)至(30)中任一項之方法，其另外包括預先使該可膨脹乙烯基芳香族聚合物膨脹。

(32) 如項目(9)至(31)中任一項之方法，其中當該可膨脹乙烯基芳香族聚合物包含3至4重量%發泡劑時，該聚合物預先膨脹至低於20 kg/m^3 。

(33) 如前述項目中任一項之方法，其中繼(iii)之後，在額外步驟(iv)中，苯乙烯及/或苯乙烯衍生物進一步聚合，直至將殘餘苯乙烯及/或苯乙烯衍生物耗盡至預定濃度。

(34) 如前述項目中任一項之方法，其中藉由提供丙烯酸系單體、丙烯酸酯單體及/或其衍生物而非苯乙烯及/或苯乙烯衍生物並使之聚合來製備固體顆粒丙烯酸酯聚合物組合物而非製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物。

(35) 一種生產經膨脹/發泡聚合物產品之方法，其包括以下步驟：

(a)進行如項目(9)至(33)中任一項之製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法，及

(b)使含發泡劑之珠粒膨脹或發泡。

(36) 一種生產經膨脹/發泡聚合物產品之方法，其包括以下步驟：

(a)進行如項目(34)之製備固體顆粒聚合物組合物之方法，及

(b)使含發泡劑之珠粒膨脹或發泡。

(37) 一種如項目(1)至(33)中任一項中所定義之方法之用途，其用於生產任何選自可膨脹聚苯乙烯(共)聚合物(EPS)、可發泡聚合物、抗靜電聚合物、熱塑性聚合物及選自GPS、SBS、HIPS及SAN之苯乙烯共聚物之產品。

【圖式簡單說明】

圖1顯示習知一步懸浮法與本發明組合兩階段法(COMBI)相對於懸浮系統中之水含量之苯乙烯含量成加工時間函數關係間之示例性比較。

圖2顯示示例性 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 成加工時間函數關係之曲線，其中就本發明組合兩步驟法及作為比較之習知一步懸浮法而言， $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 係反應器介質中之溫度減去溫度調節單元中之冷卻流體之溫度。

圖3顯示藉由本發明組合兩階段法與習知一步懸浮法製備之粒子之珠粒尺寸分佈之示例性比較。

【實施方式】

在下文中，在參考較佳實施例及實例的同時較詳細地描述本發明，然而，呈現該等較佳實施例及實例係出於說明目的，且不應視為以任何方式限制本發明。

本發明之第一態樣係一種製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法，其中該方法包括(i)提供一種水性組合物，其包含苯乙烯及/或苯乙烯衍生物、懸浮穩定劑、至少一種引發劑及視情況之阻燃劑，其中該苯乙烯及/或苯乙烯衍生物的含量相對於該如(i)中所提供之組合物之總重量係小於40重量%；(ii)使(i)之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物經由懸浮聚合而聚合以形成種子；及(iii)繼(ii)之後，向所得水性懸浮液添加額外的苯乙烯及/或苯乙烯衍生物及相同或不同的至少一種引發劑，並進一步透過種子聚合使苯乙烯及/或苯乙烯衍生物聚合以產生包含至少45重量%懸浮有機相之水性懸浮液，該含量係相對於

如(iii)結束時存在之懸浮液之總重量而言。

較佳地，繼(iii)之後，在額外步驟(iv)中，使苯乙烯及/或苯乙烯衍生物進一步聚合，直至將殘餘苯乙烯及/或苯乙烯衍生物耗盡至預定濃度。

出乎意料地發現，可藉由進行如所述步驟(i)至(iii)來提供一種快速、簡單、穩健且有效的製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之工業方法。意外地，發現一種提供極佳懸浮穩定性及以極佳熱傳遞能力控制放熱反應之簡易方法。有利地，可實質上提高對液滴/珠粒生長之控制，特定言之可獲得對平均粒度、粒度分佈、平均分子量及分子量分佈之控制。出乎意料地發現，可藉由本發明控制整個聚合作用期間之強放熱反應，即使在懸浮液中之最終高有機相下亦然，及甚至在高引發劑負載下亦然，且甚至更出乎意料地在絕熱劑存在下亦然。該新穎且有利的方法係基於利用使相對低比例之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物(相對於水而言)懸浮聚合以形成特定種子之第一階段及進一步透過種子聚合使苯乙烯及/或苯乙烯衍生物聚合之第二階段之組合。可不間斷地有效地進行該方法之第一及第二階段，但如所述該等階段之組合可提供對懸浮穩定性、放熱反應、特別係若存在諸如絕熱劑、阻燃劑及/或發泡劑之添加劑之情形之改良控制。(iii)結束時之懸浮有機相包含乙烯基芳香族聚合物，包括添加劑，含有或不含發泡劑及苯乙烯及/或苯乙烯衍生物。較佳地，繼(iii)之後，進一步進行步驟(iv)之聚合。

在實施步驟(i)及(ii)時，在實質上減少之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物對水比率下進行懸浮聚合，其中較佳攪拌或攪動正在形成或已形成之水性懸浮液。特定言之，該方法之此第一階段中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物含量相對於該組合物或混合物之總重量(端視所含成分而定，其可係僅有液體之分散液或如(i)中所提供之懸浮液)係小於

40重量%，較佳係小於35重量%，更佳係小於30重量%，甚至更佳係在5與30重量%之間，又甚至更佳係在10與30重量%之間及最佳係在20與30重量%之間。本發明方法有益地提供極佳熱傳遞能力及液滴/珠粒生長控制。然而，出乎意料地，與習知方法相比，在含於水中之此低苯乙烯含量下，不僅可控制平均珠粒尺寸、珠粒尺寸分佈及懸浮穩定性，而且可實質上改良。此外，可藉由組合此第一階段懸浮聚合及後續種子聚合步驟提供一種經濟上可行且有吸引力之有效的整體方法。

有利地，在包括懸浮聚合步驟(i)及(ii)之第一階段中，可藉由使苯乙烯之量/比例及由此所形成之各別聚苯乙烯的含量減少至低於40重量%，較佳低於35重量%及更佳低於30重量%來控制液滴/珠粒生長曲線。若苯乙烯及相關的各別聚苯乙烯含量更高，如習知一步懸浮法中之情形一般，則液滴/珠粒生長嚴重受限，及可導致超小珠粒尺寸且亦可不利地拓寬珠粒尺寸分佈(亦參見實例1至3及比較實例1及2)。或者，在高苯乙烯及聚苯乙烯對水比率下，需顯著減少懸浮穩定劑之量，以使液滴/珠粒生長至所需及有效尺寸，然而，此將使得液滴/珠粒生長曲線極難控制。然而，不穩定懸浮液中聚合控制較少會導致珠粒尺寸分佈寬廣。源自懸浮穩定性不足之此寬廣粒徑分佈及較難預測的平均粒度對生產率及生產安全性具有不利影響。此外，通常，與生產較小粒度相比，當生產大粒度時，較難以得到穩定懸浮液。因此，除珠粒尺寸生長以外，確保在允許一系列引發劑濃度的同時苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之量相比於該方法之此第一階段之任何時間之水量係相對低，便可有利地促進提高該方法之熱傳遞能力。此意指可較高效地移除所產生的放熱，其中水相在系統中充當熱傳遞介質。因此，可提供一種在整個聚合作用期間具有穩定懸浮性能之可控方法。在一較佳實施例中，如所生產的乙烯基芳香族聚合物粒子之平均珠粒尺寸係至少100 μm ，更佳至少250 μm ，甚至更佳至少500 μm ，又更佳至

少750 μm 及尤佳至少1.0 mm。在本文中，乙烯基芳香族聚合物及聚合物組合物通常亦可表示為與苯乙烯構築嵌段存在有關之苯乙烯聚合物或聚合物組合物。

在其他性質及規定(諸如所提供引發劑之本質)中，可獲得的粒度可將懸浮聚合法及本發明組合法與乳液聚合區分開。由乳液聚合所得顆粒通常明顯較小，介於(例如)100與300 nm之範圍內，其中在乳液聚合法中，使用表面活性劑進行化學乳化，且在藉由過量表面活性劑所形成之膠束中發生反應。相比之下，在懸浮聚合及本發明懸浮聚合步驟中，使用懸浮穩定劑。此外，機械攪動可有利地(例如)透過剪切力促進分散液及/或液滴形成。視情況地，可包含表面活性劑，然而濃度通常低於臨界膠束濃度。

在該方法之步驟(ii)中，如步驟(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物較佳係聚合至至少60重量%，更佳至少70重量%，甚至更佳至少75重量%及最佳至少80重量%之轉化率。在一較佳實施例中，在使用懸浮聚合之第一聚合期中，提供低含量苯乙烯及/或苯乙烯衍生物(相對於水而言)，例如低於30重量%或約23重量%苯乙烯及/或苯乙烯衍生物，並聚合直至超過80%之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物發生轉化，其係高於粒子之尺寸標識點。此外，較佳進行該方法之步驟(iii)中之後續加料及進一步聚合，以使得苯乙烯轉化率維持在至少70重量%。

根據本發明，起初提供相對低含量苯乙烯及/或苯乙烯衍生物，並在分散液或懸浮液中聚合。較佳地，在步驟(ii)中，如整個方法中所提供之總苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之至多60%，較佳至多50重量%，更佳至多45%，甚至更佳至多40%及又更佳至多35%發生聚合。此意指繼該方法之第一階段之後，如整個方法中所提供之總苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之至少40%，較佳至少50%，更佳至少55重量%，甚至更佳至少60%及又更佳至少65%發生聚合。特定言之，在結束具有

相對低苯乙烯/水比率之第一聚合期後，較佳透過歷時60至120分鐘添加苯乙烯及進一步添加引發劑開始第二聚合期，並藉由種子聚合繼續進行，直至懸浮有機相含量達到至少45%。較佳地，在添加苯乙烯期間或之後，殘餘苯乙烯水平維持在低於最多約30%，更佳低於約20%，以維持及/或進一步控制來自第一聚合期之懸浮穩定性及珠粒尺寸分佈。較佳地，該等如所產生的乙烯基芳香族聚合物粒子之珠粒尺寸之變異係數小於30%，較佳小於25%。珠粒尺寸及珠粒尺寸分佈係利用標準DIN 66165-2 (1987-04)中所述之篩析測定。亦已知其他適合測定珠粒尺寸及珠粒尺寸分佈之方法，例如光學顯微法、雷射散射及繞射技術。設定及調整珠粒尺寸及此外獲得狹窄珠粒尺寸分佈之能力之極為有用之處在於，可高效生產於所需產品及產品性能而言最佳之珠粒，同時避免或至少最大限度減少不合格粒子之量。此提供關於進一步加工及加工經濟之益處。

圖1顯示習知一步懸浮法與本發明組合兩階段法之相對於懸浮系統中之水含量之苯乙烯含量成加工時間函數關係間之示例性比較。根據本發明，將聚合期間任何時間存在之苯乙烯之含量維持在相對低水平。此可提供關於控制及耗散源自放熱反應之熱量之益處，其進而有助於提高懸浮穩定性及獲得較狹窄粒度分佈。出乎意料地，儘管苯乙烯含量低，但與具有高苯乙烯負載量之習知一步懸浮法相比，可有利地縮短生產時間，且就所產生的聚合物量而言，產物產量至少係充足或相容，且就目標珠粒尺寸及珠粒尺寸分佈而言係有利。

圖2顯示實例及比較實例之示例性 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 溫度曲線，亦即，其顯示本發明組合兩階段法及習知一步懸浮法之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 成加工時間函數關係。 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 定義為反應器介質中之溫度減去溫度調節單元中之冷卻流體(特定言之矽油)之溫度。在一特定實施例中，使用裝置系統，其中冷卻流體係循環至及循環自「反應器夾套」，以加熱或冷卻反應器內

容物。反應器介質中之溫度與反應器夾套中之冷卻流體之溫度間之差異係透過反應器壁進行熱傳遞之驅動力。其與該等方法中所產生之放熱直接相關。從圖2可得知，與習知一步懸浮法相比，本發明組合法之熱流及因此放熱明顯更少。當使用相當或類似量之絕熱劑(特定言之燈黑)時尤其係如此。此提供關於加工控制及懸浮穩定性之顯著益處。圖2亦顯示，熱流及因此放熱隨著燈黑之量增加而增加。與US 5,189,069中所提出之方法相比，本發明方法與習知一步懸浮法之比較同樣適用，因為至少就放熱控制而言，在US 5,189,069中之該方法之初級階段大體上對應於習知一步懸浮法。

圖3示例性地比較藉由本發明組合兩階段法與習知一步懸浮法製備之粒子組合物之珠粒尺寸分佈。從圖3中可見，就比較實例2而言(亦即就習知方法而言)，分佈寬廣得多(亦參見表1)，其中相當比例向較大尺寸端延伸或偏斜。此意指相當比例由習知方法所製備之粒子可視為不合格，且無法用於特定應用。相比之下，就本發明方法而言，可有利地獲得狹窄珠粒尺寸分佈，同時可達到可用目標尺寸。出乎意料且有利地，甚至在添加絕熱劑時亦可實現此目標。

較佳地，向水性混合物(亦即水性分散液或懸浮液)添加絕熱劑。特定言之，較佳在步驟(i)中提供絕熱材料，並在(ii)之懸浮聚合期間併入正在形成的種子中。較佳地，該絕熱劑係預先分散在苯乙烯單體中。絕熱材料之負載量可發生變化。當在步驟(i)中提供絕熱材料時，較佳相對於如(i)中所使用之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之量提供1至30重量%，更佳5至20重量%，甚至更佳10至20重量%及又更佳13至15重量%絕熱材料。特別有利且出乎意料的是，可將高負載量的絕熱材料併入該等粒子中。因此，即使後續進行種子聚合，在不進一步添加絕熱劑之情形下，最後獲得的珠粒仍包含足量絕熱材料，以提供所需低 λ 值及高效隔熱性能(導熱係數充分減小)，例如在最終珠粒中有約5重

量%絕熱材料。出乎意料地，在該方法之第一階段中，可併入大量絕熱劑，例如13重量%或甚至15重量%，同時容易地應對放熱反應及在總體較短的加工時間內生產具有狹窄尺寸分佈之最終粒子(亦參見實例1及2，圖3)。

通常，在調配物中併入絕熱劑可存在問題，因為懸浮液之熱曲線及行為可發生變化，且此外，(例如)懸浮劑、引發劑及添加劑之功能可發生變化、被減弱或受到抑制，潛在地導致懸浮液不穩定。因此，意外且有利地，在本發明方法中，可容易且快速地以簡單方式或甚至以高負載量併入絕熱劑。此外，儘管存在預期通常具有去穩定效應之絕熱材料，但可出乎意料地維持對放熱反應及懸浮穩定性之控制。

此有益結果例示於實例1及2中，且可與比較實例1相比較。在比較實例1中，懸浮液在絕熱劑存在下出現失效，且觀察到懸浮液聚結。此表明，在絕熱劑存在下，習知一步法中之高放熱之熱傳遞不佳。因此，習知一步法中之熱傳遞之限制會限制習知懸浮法中可添加之絕熱劑之量。相比之下，就各種含量之絕熱劑而言，本發明方法均可維持對放熱反應及懸浮穩定性之控制(亦參見表1)。此證實，在類似絕熱劑含量下，與習知一步法相比，本發明組合方法具有明顯更佳熱傳遞。出乎意料地，可有利地控制及管理放熱。可藉由實施本發明方法獲得之有利狹窄珠粒尺寸分佈證實此觀察結果，本發明方法至少部分係基於有利且穩定的懸浮條件。雖然最終受到實際上限之限制，但因此可出乎意料地(較佳)在該方法之第一步驟中添加大量絕熱劑，而不會導致難以接受的熱傳遞問題(參見例如實例1)。然而，同樣在無絕熱材料存在下，亦即未添加絕熱材料，本發明組合方法提供顯著且有用優勢。特定言之，同樣在無絕熱材料存在下，可獲得狹窄珠粒尺寸分佈(參見圖3中之實例3)，其證實該方法期間之有利懸浮穩定性

(參見圖2中之實例3)，同時可達到所期望且有用的粒度(亦參見表1)。

在EPS應用中，為尋求提供經提高隔熱值，通常需提高絕熱劑含量。為彌補在反應器一般限制內之較差熱傳遞(就冷卻能力而言)，在習知懸浮聚合中，需相應降低EPS/水比率。然而，此意味著降低生產率及增加生產成本。相比之下，本發明組合方法可有利地提供較高EPS/水比率，因此進而提供就加工效率、生產率及成本而言之益處。

該絕熱劑較佳係顆粒絕熱材料，更佳係碳黑，及甚至更佳係燈黑。在一較佳實施例中，該燈黑之特徵在於以下特徵之一者或組合：具有非晶及/或次晶(較佳非晶)形式碳；具有15至25 m²/g之BET表面積；具有低結構，較佳係約117 ml/100 g之鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值；具有於60 nm至200 nm範圍內之初始粒子；及當分散於待生產之乙烯基芳香族聚合物中時具有約1 μm至6 μm之聚集物尺寸。在一尤佳實施例中，該絕熱劑係Lamp Black 101。

較佳聚合期間及/或之後添加發泡劑，更佳戊烷，甚至更佳異戊烷及正戊烷之混合物，以形成可膨脹乙烯基芳香族聚合物。在一較佳實施例中，該發泡劑係在步驟(iii)及/或步驟(iv)中添加。出乎意料地發現，特定言之，該發泡劑可與步驟(iii)中之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物同時添加。此提供就處理及加工時間及控制而言之明顯優勢，而不會不利地影響加工穩定性。較佳地，該發泡劑係以使得所產生的可膨脹乙烯基芳香族聚合物包含基於該聚合物組合物之總重量計超過0上至7重量%，更佳2重量%至6重量%，及甚至更佳3重量%至4重量%發泡劑之量添加。術語「可膨脹」或「可發泡」意指顆粒聚合物組合物中存在發泡劑。

有利地，可使用低含量發泡劑，諸如戊烷，但仍提供可發泡聚苯乙烯之充分膨脹性質。在一實施例中，該方法另外包括預先使可膨脹乙烯基芳香族聚合物膨脹。出乎意料地發現，本發明方法的步驟組

合可提供具有45%或更多懸浮有機相含量之聚合物懸浮液，其生產可膨脹聚合物，其中可調節及控制關鍵的預膨脹性能及關鍵的發泡產品性質，特別係代表設計可膨脹聚苯乙烯加工性能之主要因素之分子量及分子量分佈。特定言之，低含量的發泡劑便足矣，因為可生產分子量足夠低的聚苯乙烯，原因在於控制了強放熱反應，同時維持整個過程中之懸浮液之競爭性苯乙烯/水比率。較佳地，所產生的乙烯基芳香族聚合物具有50,000至500,000公克/莫耳，較佳100,000至300,000公克/莫耳之平均分子量 M_w ，其係由凝膠滲透層析測定。在一較佳實施例中，生產包含3至4重量%發泡劑之可膨脹乙烯基芳香族聚合物，其中該聚合物可預先膨脹至低於 20 kg/m^3 。

有利地，本發明提供一種製備固體乙烯基芳香族聚合物粒子之簡易靈活方法，其中該方法可容易地發生變化，以使得該等粒子中可包含或不包含絕熱劑及/或該等顆粒中可包含或不包含發泡劑。此外，視情況向該組合物添加一或多種阻燃劑，較佳亦添加阻燃劑協同劑，其用量較佳為0.5至10重量%，更佳約1重量%，其係相對於整個組合物之總重量計。較佳地，該阻燃劑係有機阻燃劑，較佳係(例如)選自Emerald系列溴化聚合阻燃劑之溴化聚合阻燃劑。在一尤佳實施例中，使用溴化聚合物Emerald 3000。適宜的阻燃劑亦可選自由下列組成之群：已知鹵化及無鹵素阻燃物質，諸如氯化及溴化阻燃劑、過氧化物、磷化合物或其混合物，但不限於此。實例包括(但不限於)溴化合物、六溴環十二烷(HBCD)、磷酸酯化合物(諸如磷酸三苯酯(TPP))及其他物質(諸如聚苯氧化物/醚等)。

本發明方法使靈活生產各種產品成為可能，其中產品產量可容易地調整至所需結果，例如白色PS、白色EPS、灰色PS及灰色EPS等。視情況地，在聚合之前、期間及/或之後添加另一添加劑，其中該添加劑係選自由下列組成之群：共單體、廢聚苯乙烯、熱塑性聚合

物、成核劑、偶聯劑、表面活性劑、親水劑、顏料、染料、抗結塊劑或抗靜電劑。因此，該方法賦予(例如)關於絕熱劑、引發劑、阻燃劑系統、添加劑、填充劑等之存在、類型及含量之經改良多樣化潛力，具有滿足未來對經改良產品性能之要求之潛力。

本發明提供之其他益處在於，習知用於乙烯基芳香族聚合物粒子之懸浮聚合及/或種子聚合之現有設備可用於本發明連續組合原位兩階段法。視情況地，可對該設備進行調整，以容許在步驟(iii)中加料。在一較佳實施例中，在步驟(iii)中，以將步驟(iii)及視情況步驟(iv)之任何時間之殘餘苯乙烯維持在低於約20%之速率逐漸添加苯乙烯及/或苯乙烯衍生物、引發劑及視情況之發泡劑。

較佳地，步驟(i)及/或(iii)中之至少一種引發劑包括非芳香族引發劑，更佳為Luperox類引發劑，且最佳為1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物。在一較佳實施例中，步驟(i)中所提供之該至少一種引發劑之量係如整個方法中所提供之引發劑之總量之至多50%，更佳至多45%，甚至更佳至多40及又甚至更佳至多35%。出乎意料地發現，即使在向該懸浮液或混合物添加絕熱劑(諸如燈黑)時，儘管存在絕熱劑，仍可獲得有效且高效的聚合及穩定懸浮液。較佳地，步驟(i)中之該至少一種引發劑係以相對於如(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物0.1至1.0重量%之量提供，較佳係以相對於如(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物0.1至1.0重量%之量提供之1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物。

有利地，儘管該組合方法之第一階段中之懸浮液或混合物中之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之量相對較低，但步驟(i)中所提供之相對高的起始負載量之引發劑可導致甚至更快的轉化及快速形成種子，同時生產相對低分子量之聚合物。亦在絕熱材料存在下，且出乎意料地甚至在懸浮液或混合物中提供大量絕熱材料時，仍可獲得快速且高效

聚合，其中該絕熱材料甚至在高負載量下仍高效併入珠粒中。當在步驟(i)中提供絕熱材料且在步驟(ii)之懸浮聚合期間將其併入種子粒子中時，可控制在後續種子聚合之後最終粒子可展現絕熱材料之不均勻分佈，其中該等粒子之核心部分與外部及外殼部分相比具有更高濃度的絕熱材料，其中表面層甚至可不含或基本上不含絕熱材料。其中表面層不含或基本上不含絕熱材料之實施例可係有利，端視所需應用而定，例如融合能力、避免無意釋放及形成粉塵等。

在該方法中，在聚合期間，維持足以使苯乙烯聚合之溫度。較佳地，步驟(ii)及步驟(iii)之聚合係在介於85°C至130°C，更佳90°C至115°C，甚至更佳95°C至110°C，及又甚至更佳100°C至109°C之範圍內溫度下進行。在一較佳實施例中，懸浮聚合及後續種子聚合均係在高於乙烯基芳香族聚合物之玻璃化轉變溫度下進行。如此，便可進一步改良對放熱反應之控制，且散熱/導熱係數更佳，並提高懸浮穩定性。

儘管步驟(i)中之混合物(亦即分散液或懸浮液)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物濃度相對較低，但不僅整個組合方法，而且該方法之各單獨的第一及第二階段均可出乎意料地快速進行，同時仍達到相容且經濟上具吸引力的產品產率及產量。出乎意料地，整個組合連續方法可比使用習知高苯乙烯負載量之習知一步懸浮聚合法更快速。較佳地，步驟(ii)及步驟(iii)中之聚合係分別進行至多4小時，更佳至多3.5小時，甚至更佳至多3小時，又甚至更佳至多2.5小時及又甚至更佳至多2小時。所用引發劑之量及逐漸添加單體及膨脹縮減可導致加工時間減少。

本發明中用作原材料之單體包括乙烯基芳香族單體，諸如苯乙烯，但雖然苯乙烯單體係最佳實施例，但本發明當然不限於苯乙烯單體作為原材料。因此，用於製備(共)聚合物(亦即聚合物及/或共聚物)

之單體可選自乙烯基單體之群，較佳選自以下組成之群：苯乙烯或苯乙烯衍生物，諸如經C₁₋₃-烷基取代之苯乙烯、鹵化苯乙烯；(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、馬來酸及其酯、馬來酸酐、富馬酸及其酯及丙烯腈，但不限於此。因此，在本發明之另一態樣中，提供一種方法，其中藉由提供丙烯酸系單體及/或丙烯酸酯單體及/或其衍生物而非苯乙烯及/或苯乙烯衍生物並根據本發明使之聚合製備固體顆粒丙烯酸酯聚合物組合物而非製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物。顆粒丙烯酸酯聚合物組合物可提供就(例如)透明度及機械性質(諸如耐斷裂性及彈性，及耐久性及戶外應用之耐候性)而言之益處。在一尤佳實施例中，該等粒子包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)及/或聚(丙烯酸甲酯)(PMA)，最佳為PMMA。尤佳地，PMMA係該等粒子中所含唯一乙烯基聚合物，其視情況另外包含發泡劑以得到可膨脹PMMA。可較佳且有利地包含絕熱劑。

(i)中所提供之懸浮穩定劑可選自水溶性有機聚合物(諸如例如部分水解的聚乙烯醇或聚乙烯基吡咯啉酮)之群、或選自Mg、Ca、Al及黏土之細無機鹽之群，含或不含其他表面活性劑。在另外包含表面活性劑之情形下，其所含濃度低於臨界膠束濃度，較佳遠低於臨界膠束濃度。較佳的無機鹽為與表面活性劑組合之焦磷酸鎂。

乾可發泡苯乙烯聚合物珠粒之表面可經化學品(通常為抗結塊劑，諸如硬脂酸鋅及其他有機硬脂酸鹽)塗佈，以順利加工生產具有實質上經改善的隔熱性之隔熱板。

該方法之優勢尤其在於能維持懸浮穩定性及控制及調節放熱反應、分子量及分子量分佈、珠粒尺寸及珠粒尺寸分佈。在併入絕熱劑之情形下，可減少粉塵形成及曝露。可獲得的固體含量及加工時間及因此生產率及容量係有利，同時節能且生產低含量不合格粒子，從而導致有利的生產成本。生產低- λ /灰色及/或低戊烷EPS之能力提供其

他環境益處。整個方法的效率係基於在第一階段中如所述懸浮聚合以受控且有利的方式形成種子與相同方法之相同反應器中之種子聚合之有利組合。此外，由於根據本發明，可在實質上受控的聚合方案下生產可膨脹苯乙烯聚合物珠粒，所以狹窄珠粒尺寸分佈可比習知一步懸浮聚合法有顯著改良。另一優勢在於，可視需要在眾多分別選定的平均珠粒尺寸窗口下生長具有狹窄珠粒尺寸分佈之可發泡苯乙烯聚合物珠粒，且因此可發泡苯乙烯聚合物珠粒可用於廣泛應用領域的最終產品。

在另一態樣中，提供一種生產經膨脹/發泡聚合物產品之方法，其包括執行製備本發明固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法及使含發泡劑之珠粒膨脹或發泡之步驟。如此項技術中所習知，可進行預膨脹及整體模塑。

本發明之另一態樣係本發明方法之用途，其用於生產任何選自可膨脹聚苯乙烯(共)聚合物(EPS)、可發泡聚合物、抗靜電聚合物、熱塑性聚合物及選自GPS、SBS、HIPS及SAN之苯乙烯共聚物之產品。

實例及比較實例

在下文中，藉由實例及比較實例進一步說明本發明，從而進一步證實就懸浮穩定性及粒度分佈而言之顯著改良(亦參見表1及圖2及3)。

比較實例1

向攪拌反應器加入2061 g去礦物質水、8.29 g焦磷酸四鈉、35.0 g七水合硫酸鎂。加入41 mg過硫酸鉀、1.85 g聚乙烯蠟、10.24 g磷酸三鈣及1.23 g磷酸二鈉。添加含1746 g苯乙烯之單體溶液、5.54 g 1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)、18.45 g溴化聚合物(來自Chemtura之Emerald 3000)、9.23 g過氧化二異丙苯及92 g碳黑(來自Orion Engineered Carbon GmbH之Lamp

Black101)。將該懸浮液加熱至109°C，並在該溫度下維持95分鐘進行聚合。加熱至125°C前，加入131 g戊烷(組成為80%正戊烷:20%異戊烷且含有3.39 g第三丁基過氧化碳酸2-乙基己酯)(來自Arkema之Luperox TBEC)。在達到125°C後，溫度突然增加至132°C(高放熱)且懸浮液聚結。圖2中顯示 ΔT 曲線。 $(\Delta T = \text{溫度(反應器介質)} - \text{溫度(冷卻/加熱浴)})$ 。表1中顯示粒子分析。

比較實例2

向攪拌反應器加入1608 g去礦物質水、3.37 g磷酸三鈣及6.7 mg過硫酸鉀。添加1588 g苯乙烯、6.72 g 75%-過氧化二苯甲醯、2.21 g聚乙烯蠟、5.89 g六溴環己烷及4.45 g過氧化二異丙苯。關閉反應器，並施加0.5巴氮氣包覆壓力，並加熱至92°C。在92°C 304分鐘後，添加1.5 g去離子水及5.8 g磷酸三鈣之混合物。在92°C 354分鐘後，將該反應器冷卻至室溫。圖2中顯示 ΔT 曲線。 $(\Delta T = \text{溫度(反應器介質)} - \text{溫度(冷卻/加熱浴)})$ 。表1中及圖3顯示粒子分析。

實例1

向含1976 g去礦物質水之攪拌反應器添加82 mg過硫酸鉀、8.29 g焦磷酸四鈉、35.0 g七水合硫酸鎂、10.24 g磷酸三鈣、1.23 g磷酸二鈉及1.85 g聚乙烯蠟。

向該反應器加入含615 g苯乙烯、2.15 g 1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)、18.45 g溴化聚合物(來自Chemtura之Emerald 3000)、9.23 g過氧化二異丙苯及92.0 g碳黑(來自Orion Engineered Carbon GmbH之Lamp Black 101)之第一單體溶液。將該懸浮液加熱至109°C，並在該溫度下維持95分鐘。在繼續該方法之前，用溶解於42 g水中之0.42 g十二烷基苯磺酸鈉使該懸浮液穩定化。

隨後，歷時180分鐘加入含1131 g苯乙烯、3.39 g 1,1-二甲基丙基

1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)及1.24 g第三丁基過氧化碳酸2-乙基己酯(來自Arkema之Luperox TBEC)之單體溶液。在添加上述苯乙烯/引發劑的最後30分鐘期間添加131 g戊烷(80%正戊烷/20%異戊烷)。然後將該懸浮液加熱至125°C，以減少殘餘苯乙烯單體含量。圖2中顯示 ΔT 曲線。 $(\Delta T = \text{溫度(反應器介質)} - \text{溫度(冷卻/加熱浴)})$ 。表1中及圖3顯示粒子分析。

實例2

向含2047 g去礦物質水之攪拌反應器添加40 mg過硫酸鉀、0.31 g焦磷酸四鈉、4.60 g七水合硫酸鎂、4.83 g磷酸三鈣、0.27 g磷酸二鈉及0.62 g聚乙烯蠟。

向該反應器加入含615 g苯乙烯、2.15 g 1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)、18.45 g溴化聚合物(來自Chemtura之Emerald 3000)、9.23 g過氧化二異丙苯及46.0 g碳黑(來自Orion Engineered Carbon GmbH之Lamp Black101)之第一單體溶液。將該懸浮液加熱至109°C，並在該溫度下維持90分鐘。在繼續該方法之前，用0.75 g溶解十二烷基苯磺酸鈉及5 g磷酸三鈣及50 g水之混合物使該懸浮液穩定化。

隨後，歷時180分鐘加入含1131 g苯乙烯、3.39 g 1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)及1.24 g第三丁基過氧化碳酸2-乙基己酯(來自Arkema之Luperox TBEC)之單體溶液。在添加上述苯乙烯/引發劑的最後30分鐘期間添加131 g戊烷(80%正戊烷/20%異戊烷)。然後將該懸浮液加熱至125°C，以減少殘餘苯乙烯單體含量，並冷卻至室溫。圖2中顯示 ΔT 曲線。 $(\Delta T = \text{溫度(反應器介質)} - \text{溫度(冷卻/加熱浴)})$ 。表1中及圖3顯示粒子分析。

實例3

向含2047 g去礦物質水之攪拌反應器添加18 mg過硫酸鉀、0.14 g

焦磷酸四鈉、0.73 g七水合硫酸鎂、0.29 g磷酸二鈉、6.61 g磷酸三鈣及0.62 g聚乙烯蠟。向該反應器加入含615 g苯乙烯、2.15 g 1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)、18.45 g溴化聚合物(來自Chemtura之Emerald 3000)及9.23 g過氧化二異丙苯之第一單體溶液。將該懸浮液加熱至109°C，並在該溫度下維持90分鐘，此後，添加6.0 g磷酸三鈣、15 g去離子水及86 mg十二烷基苯磺酸鈉。

隨後，歷時180分鐘加入含1131 g苯乙烯及3.39 g 1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(來自Arkema之Luperox V-10)、1.24 g第三丁基過氧化碳酸2-乙基己酯(來自Arkema之Luperox TBEC)之單體溶液。在添加上述苯乙烯/引發劑的最後30分鐘期間添加133 g戊烷(80%正戊烷/20%異戊烷)。將該懸浮液加熱至125°C，以減少殘餘苯乙烯單體含量。圖2中顯示 ΔT 曲線。 $(\Delta T = \text{溫度(反應器介質)} - \text{溫度(冷卻/加熱浴)})$ 。表1中及圖3顯示粒子分析。

實例4

可藉由本發明組合方法製備具有實質上低戊烷之白色EPS/PS(其中該聚合物可預先膨脹至20 g/L或以下)，其中使用比較實例2中所使用的懸浮劑類別，且其中不添加碳黑/絕熱劑，並添加較低含量戊烷。

在比較實例2中，不包括絕熱劑。所得粒子/珠粒尺寸分佈相對寬廣(參見表1)，其中相當比例向較大尺寸端延伸或偏斜(參見圖3)。

比較實例1之包含絕熱劑之一步法之懸浮液失效，其中在懸浮液聚結前平均珠粒尺寸相對較小。

出乎意料地，儘管存在絕熱劑，但實例1及實例2對粒子/珠粒尺寸分佈之控制有所改良。可獲得具有對稱珠粒尺寸分佈之大平均粒度(參見表1及圖3)。控制在絕熱劑存在下之放熱係有利(參見圖2)。在不

添加絕熱劑下實施實例3，其中在控制良好的方法中得到具有有利粒度及尺寸分佈之白色EPS。(參見圖2及3)。

使用標準DIN 66165-2 (1987-04)中所述篩析測定平均粒度及粒度分佈。

如實例所示及與比較實例對比，本發明提供一種具有實質上經改良懸浮穩定性之可控方法，實質上經改良懸浮穩定性係透過對包含乙烯基芳香族單體之聚合物及視情況之阻燃劑及/或發泡劑之聚合物粒子之實質上較狹窄粒度分佈及尺寸之控制(即使在包含絕熱劑時亦然)得到證實。同樣，本發明提供一種生產低戊烷低密度EPS之方法。

表1：比較實例1及2以及實例1、2及3之實驗參數及結果。

	比較實例 1	比較實例 2			
			實例 1	實例 2	實例 3
方法類型	1-步驟	1-步驟	組合	組合	組合
燈黑[%-苯乙烯]					
步驟(i+ii)		0	15.0	7.5	0
結束步驟(iii)		0	5.3	2.7	0
最終	5.3	0	5.3	2.7	0
聚合溫度(°C)	109	92	109	109	109
引發劑純度[%-總苯乙烯]	Luperox V-10	BPO	Luperox V-10	Luperox V-10	Luperox V-10
步驟(i+ii)			0.11	0.11	0.11
步驟(iii)			0.18	0.18	0.18
最終	0.29	0.32	0.29	0.29	0.29
懸浮穩定劑[%-水]	2.8	0.9	2.8	0.9	0.7
發泡劑[%-聚合物組合物總重量]	6.54	0	6.53	6.69	6.85
苯乙烯/聚苯乙烯含量，步驟(i+ii) [%-懸浮液總重量]			20.9	20.9	21.5
有機相，步驟(iii) [%-懸浮液總重量，結束步驟(iii)]			49.2	48.1	47.9
最終	48.6	49.3	49.2	48.1	47.9

苯乙烯步驟(i+ii) [%-總苯乙烯]		35.2	35.2	35.2
就實際 ΔT 曲線而言，參見圖 2。				
0 分鐘後之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	0	0	0	0
60 分鐘後之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	5.5	1.1	1.1	0.3
120 分鐘後之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	6.0	0.9	2.0	-0.3
180 分鐘後之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	懸浮液	0.7	2.3	2.5
240 分鐘後之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	失效。	1.3	4.5	0.2
300 分鐘後之 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$		2.5		
D' [mm]	在 109 $^{\circ}\text{C}$ 期間 <0.4。	1.20	1.04	0.91
CV [%]		36.8	24.8	28.2

ΔT =溫度(反應器)-溫度(冷卻/加熱浴)、 CV =變異係數，計算方法為(標準偏差)/(平均珠粒尺寸)*100， D' =平均珠粒尺寸，1-步驟=以100%之總苯乙烯開始，組合=在步驟(i+ii)中以<60%之總苯乙烯開始，並在步驟(iii)種子聚合中使剩餘的>40%之苯乙烯聚合(本發明方法)。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法，其中該方法包括：
 - (i)提供一種水性混合物，其包含苯乙烯及/或苯乙烯衍生物、懸浮穩定劑、至少一種引發劑及視情況之阻燃劑，
其中該苯乙烯及/或苯乙烯衍生物的含量相對於該如(i)中所提供之混合物之總重量係小於40重量%，
 - (ii)使(i)之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物經由懸浮聚合而聚合以形成種子，
 - (iii)繼(ii)之後，向所形成的水性懸浮液添加額外的苯乙烯及/或苯乙烯衍生物及相同或不同的至少一種引發劑，並進一步透過種子聚合使苯乙烯及/或苯乙烯衍生物聚合以產生包含至少45重量%懸浮有機相之水性懸浮液，該含量係相對於如(iii)結束時存在之懸浮液之總重量而言。
2. 如請求項1之方法，其中如步驟(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物的含量相對於如(i)中所提供之混合物之總重量係小於35重量%，較佳小於30重量%，更佳在5與30重量%之間，甚至更佳在10與30重量%之間及最佳在20與30重量%之間。
3. 如請求項1或2之方法，其中如步驟(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物係在步驟(ii)中聚合至至少60重量%，較佳至少65重量%，更佳至少70重量%，甚至更佳至少75重量%及最佳至少80重量%之轉化率。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在步驟(ii)中，如整個方法中所提供之總苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之至多60%，較佳至多50%，更佳至多45%，甚至更佳至多40%及又更佳至多35%發生

聚合。

5. 如前述請求項中任一項之方法，其中較佳在步驟(i)中向該水性混合物添加絕熱劑，其係相對於如(i)中所提供之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之量以1至30重量%之量，較佳以5至20重量%之量添加。
6. 如前述請求項中任一項之方法，其中在聚合期間及/或之後添加發泡劑以形成可膨脹乙烯基芳香族聚合物，其中較佳地，該發泡劑係以使得所產生的可膨脹乙烯基芳香族聚合物包含基於該聚合物組合物之總重量計超過0及上至7重量%，更佳2重量%至6重量%，及甚至更佳3重量%至4重量%發泡劑之量添加。
7. 如請求項6之方法，其中該發泡劑係與步驟(iii)中之苯乙烯及/或苯乙烯衍生物同時添加。
8. 如請求項5至7中任一項之方法，其中該絕熱劑係燈黑，
其中較佳地，該燈黑之特徵在於以下特徵中之任一者或組合：
 - (a)具有非晶及/或次晶形式碳；
 - (b)具有15至25 m²/g之表面積；
 - (c)具有低結構，較佳係約117 ml/100 g之鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值；
 - (d)具有於60 nm至200 nm範圍內之初始顆粒；
 - (e)當分散於待生產之乙烯基芳香族聚合物中時具有約1 μm至6 μm之聚集物尺寸。
9. 如前述請求項中任一項之方法，其中步驟(i)及/或(iii)中之該至少一種引發劑包括非芳香族引發劑，較佳為Luperox類引發劑，且最佳為1,1-二甲基丙基1-甲氧基環己基過氧化物(Luperox V10)。
10. 如前述請求項中任一項之方法，其中該阻燃劑係有機阻燃劑，

較佳係溴化聚合阻燃劑。

11. 如前述請求項中任一項之方法，其中該所產生的乙烯基芳香族聚合物具有50,000至500,000公克/莫耳，較佳100,000至300,000公克/莫耳之平均分子量 M_w ，其係由凝膠滲透層析測定。
12. 如前述請求項中任一項之方法，其中步驟(ii)及步驟(iii)中之聚合係在高於該乙烯基芳香族聚合物之玻璃化轉變溫度下進行。
13. 如前述請求項中任一項之方法，其中繼(iii)之後，在額外步驟(iv)中，進行苯乙烯及/或苯乙烯衍生物之進一步聚合，直至將殘餘苯乙烯及/或苯乙烯衍生物耗盡至預定濃度。
14. 如前述請求項中任一項之方法，其中替代製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物，藉由提供丙烯酸系單體、丙烯酸酯單體及/或其衍生物替代苯乙烯及/或苯乙烯衍生物並使其聚合來製備固體顆粒丙烯酸酯聚合物組合物。
15. 一種生產經膨脹/發泡聚合物產品之方法，其包括以下步驟：
 - (a)進行如請求項6至13中任一項之製備固體顆粒乙烯基芳香族聚合物組合物之方法或如請求項14之製備固體顆粒聚合物組合物之方法，及
 - (b)使含發泡劑之珠粒膨脹或發泡。
16. 一種如請求項1至13中任一項之方法之用途，其係用於生產任何選自可膨脹聚苯乙烯(共)聚合物(EPS)、可發泡聚合物、抗靜電聚合物、熱塑性聚合物及選自GPS、SBS、HIPS及SAN之苯乙烯共聚物之產品。

圖式

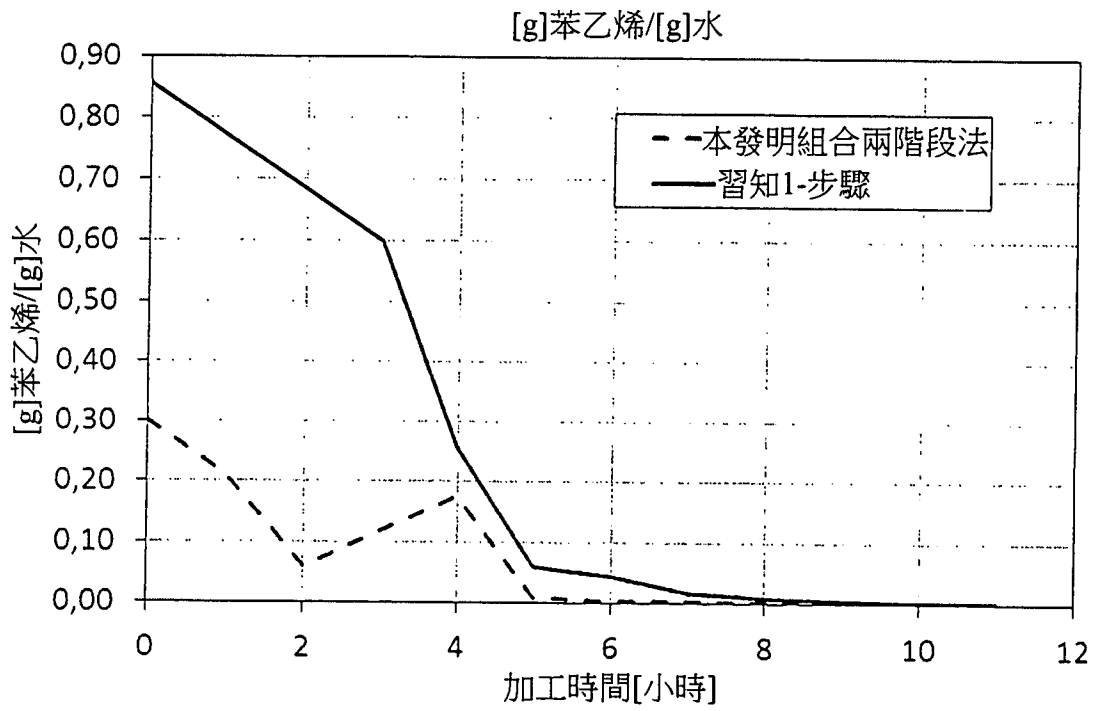
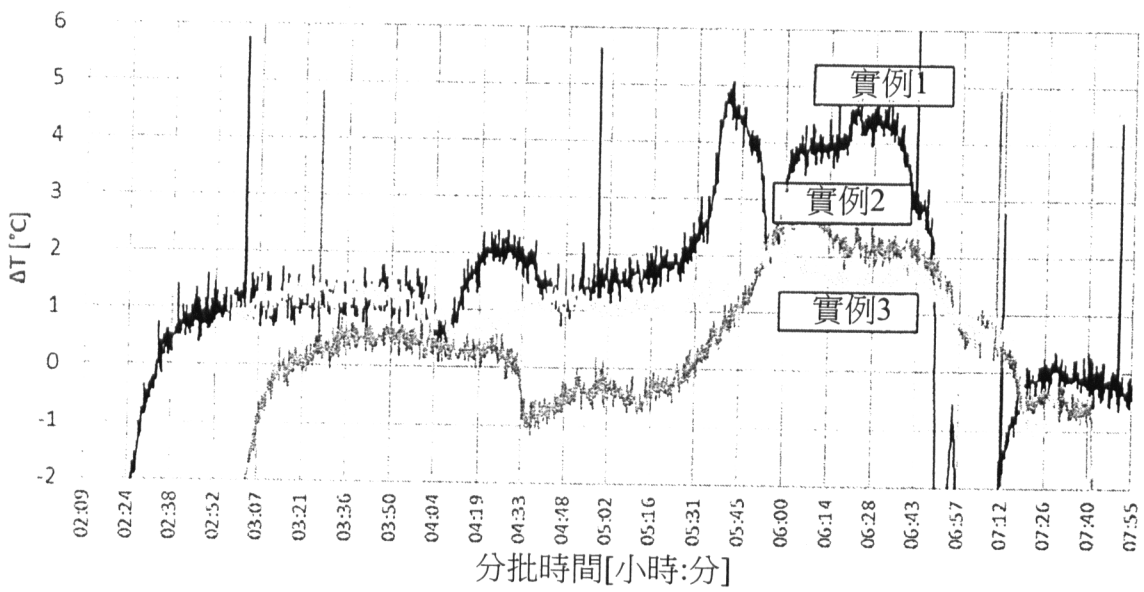
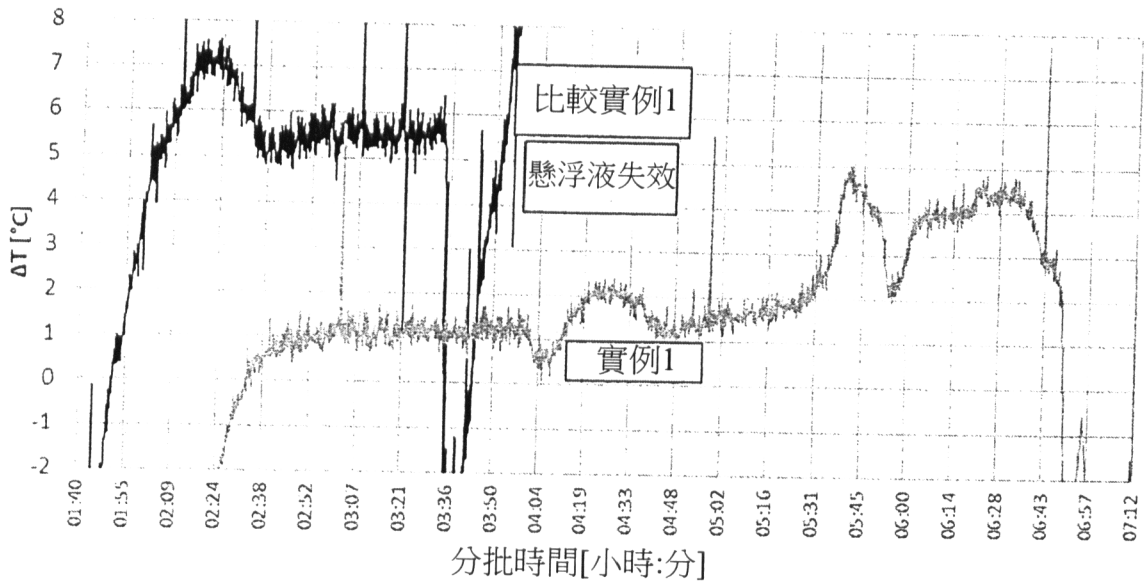


圖 1



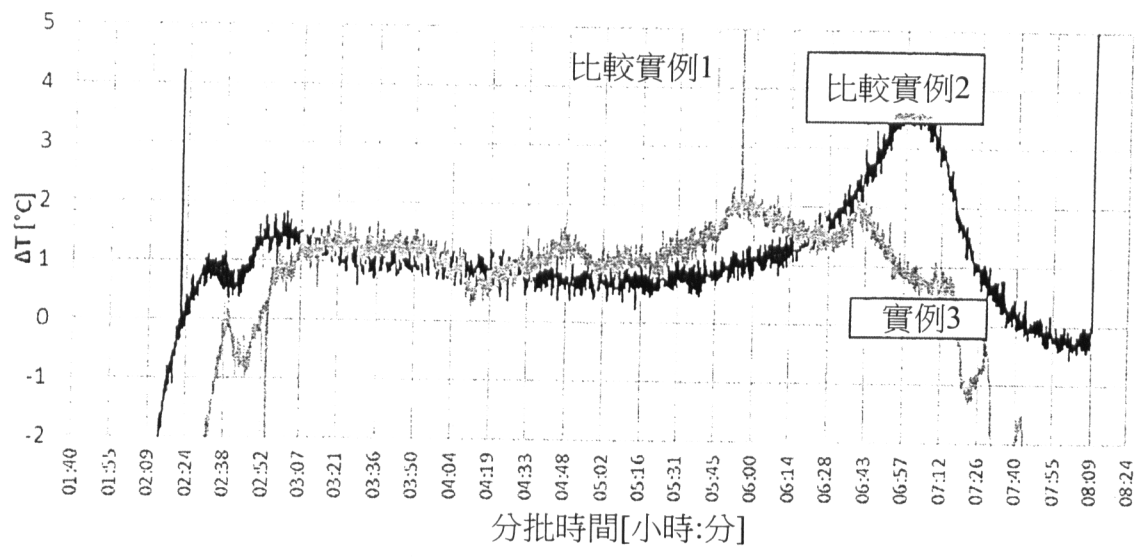


圖 2

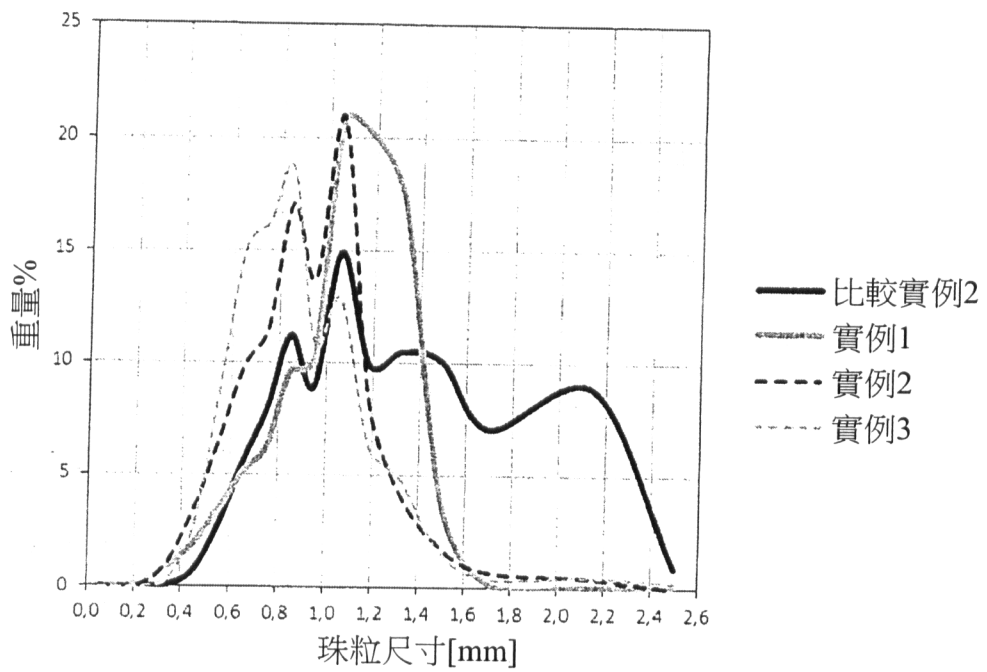


圖 3