

A4
C4

申請日期	
案號	
類別	

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	5. 傑克斯 克菲那 JACQUES KERVENNAL 6. 皮爾 荷巴德 PIERRE HEBRARD 7. 布查 塔哈 BOUCHRA TAHA
	國 籍	均法國FRANCE
	住、居所	5. 法國里昂市艾德蒙羅卡路134號 134 RUE EDMOND LOCARD F-69005 LYON FRANCE 6. 法國布力那斯市契米迪拉可特街13號 13 CHEMIN DE LA COTE F-69530 BRIGNAIS FRANCE 7. 法國聖吉那斯拉法市路西恩貝古爾路3號 3 RUE LUCIEN BEGULE F-69230 SAINT GENIS LAVAL FRANCE
	姓 名 (名 稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓	

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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 2001 年 04 月 02 日 0104425 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明所屬之技術領域

本發明係關於使用硝基氧化物形式之安定自由基當作聚合作用終止劑，以氯乙烯單獨或以另一種乙烯基單體混合之水性懸浮液聚合作用之以乙烯基為主之聚合物或共聚物。

先前技術

水性懸浮液聚合作用意指在至少一油溶性起始劑存在下進行之聚合作用，單體成分(氯乙烯單獨或與另一種乙烯基單體混合)係以機械裝置分散於包括至少一懸浮劑之水性介質介質中。

單體成分中氯乙烯之比例至少為 50 wt%，較好超過 80%。可以以水性懸浮液與氯乙烯共聚合之乙烯基單體為習知，且提及之非限制用實例包含乙烯基酯如乙酸乙烯酯、鹵化亞乙烯，如氯化亞乙烯及氟化亞乙烯，甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯。

一般懸浮液聚合作用中所用之懸浮劑為已知之保護膠體，例如溶於水中之聚合物，如聚乙基醇、聚環氧乙烷，水溶性膠體衍生物，如甲基纖維素、聚乙基吡咯啉酮、明膠及乙酸乙烯酯-馬來酸酐共聚物。此等懸浮劑可單獨使用，或以 100 重量份之單體成分為準，其量一般為 0.01 至 0.5 重量份，較好為 0.04 至 0.2 重量份之混合物使用。

應用上通常使用使水性介質之 pH 緩衝之系統。針對酸性 pH 之檸檬酸，或針對鹼性 pH 之碳酸氫鈉，該系統之用量已 100 重量份之單體成分為準，係在 0.01 至 0.2 重量份，較

五、發明說明 (3)

Irganox[®] 1076 十八烷基 [3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸鹽混合。Irganox[®] 1141 (此後稱為 IGX1141) 為市售 80wt% 份 Irganox[®] 245 及 20wt% 份 Irganox[®] 1076 之混合物。然而，此等劑類並無法完全滿足，因此持續尋找可取代，且可輕易使用 (在水性介質中之溶解度) 及至少具有相同效率之化合物。

發明內容

如今發現包括至少一選自過氧基二碳酸二烷酯、過氧基第三烷酸酯及二醯基過氧化物之化合物及至少一種選自硝基氧化物形式之安定自由基聚合終止劑，不僅可有效的終止聚合，同時可提供具有極佳白色度之 PVC 樹脂或共聚物樹脂。另外，與一般終止劑比較，選擇混合物之理由為可以水立即稀釋之優點而不須添加安定劑或溶劑。

本發明另一目的因此為氯乙烯單獨或與低於 50% 之另一種乙烯基單體混合之水性懸浮液聚合作用用之方法，其特徵為聚合起始劑系統包括至少一種選自過氧基二碳酸二烷酯、過氧基第三烷酸酯及二醯基過氧化物成分，且使用至少一種選自硝基氧化物形式之安定自由基之聚合終止劑。

氯乙烯或以氯乙烯為主之單體成分之水性懸浮液聚合作用一般係在 45 至 80℃，較好在 50 至 70℃ 下進行，且可廣泛使用過氧基二碳酸二烷酯起始劑。

過氧基二碳酸二烷酯中，各烷基可含 2 至 16 個碳原子，且為直鏈、之鏈或環狀。提及之過氧基二碳酸二烷酯非限制用實例為過氧基二碳酸二乙酯、二異丙酯、二正丙酯、

五、發明說明 (4)

二丁酯、二辛酯、雙十四烷酯、二(4-第三丁基環己基)酯及二(2-乙基己基)酯。較佳者為每一烷基含6至16個碳原子之過氧基二碳酸酯，且更好者為過氧基二碳酸二(2-乙基己基)酯。

依據本發明使用之過氧基二碳酸二烷酯歸類為快速起始劑。其一般在56-67℃下之半生期為1小時，且因此可在氯乙烯聚合溫度在約50至70℃下使用。

然而，當選用之聚合溫度不太高(50至57℃)時，通常可使用在選用之溫度下具有不同半生期之起始劑結合物，例如包括過氧基二碳酸二烷酯及極快之過氧基第三烷酸酯起始劑，或包括其一為快速另一為極快之過氧基第三烷酸酯起始劑之結合物。

極快速過氧基第三烷酸酯在53-61℃下之一般半生期為1小時。提及之極快速過氧基第三烷酸酯之非限制用實例為1,1-二甲基-3-羥基丁基過氧基新癸酸酯，過氧基新癸酸枯基酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基新癸酸酯及1,3-二(2-新癸酸過氧基丙基)苯。

當選用之聚合溫度稍高(56至63℃)時，可使用在選用溫度下具有不同半生期之起始劑結合物，例如包括過氧基二碳酸二烷酯極快速過氧基第三烷酸酯，或快速過氧基第三烷酸酯之結合物。

快速過氧基第三烷酸酯在61至71℃下之半生期一般為1小時，且因此可在50至70℃間之氯乙烯聚合溫度下使用。提及之快速過氧基第三烷酸酯之非限制用實例為過氧基新

五、發明說明 (6)

--2,2,6,6-四甲基-1-吡啶啉基氧基(通稱之為TEMPO)；

--4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-吡啶啉基氧基(通稱為4-羥基-TEMPO)；

--4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-1-吡啶啉基氧基(通稱之為4-甲氧基-TEMPO)；

--4-氧代-2,2,6,6-四甲基-1-吡啶啉基氧基(通稱之為4-氧代-TEMPO)；

--4-胺基-2,2,6,6-四甲基-1-吡啶啉基氧基(通稱之為4-胺基-TEMPO)；

--4-乙醯胺基-2,2,6,6-四甲基-1-吡啶啉基氧基(通稱之為4-乙醯胺基-TEMPO)；

--N-第三丁基-1-苯基-2-甲基丙基硝基氧化物；

--N-(2-羥基甲基丙基)-1-苯基-2-甲基丙基硝基氧化物；

--N-第三丁基-1-二乙基膦基-2,2-二甲基丙基硝基氧化物；

--N-第三丁基-1-二苄基膦基-2,2-二甲基丙基硝基氧化物；

--N-第三丁基-1-二(2,2,2-三氟乙基)-膦基-2,2-二甲基丙基硝基氧化物；

--N-第三丁基-[(1-二乙基膦基)-2-甲基丙基]硝基氧化物；

--N-(1-甲基乙基)-1-環己基-1-(二乙基膦基)硝基氧化物；

--N-(1-苯基苄基)[(1-二乙基膦基)-1-甲基乙基]硝基氧

五、發明說明(7)

化物；

--N- 苯基 -1- 二乙基膦基 -2,2- 二甲基丙基硝基氧化物；

--N- 苯基 -1- 二乙基膦基 -1- 甲基乙基硝基氧化物；

--N- (1- 苯基 -2- 甲基丙基) -1- 二乙基 - 膦基 甲基乙基硝基
氧化物；

-- 雙 (1- 氧基 -2,2,6,6- 四甲基派啶 -4- 基) 癸二酸酯，由
CIBA SPEC. CHEM. 以商標 "CXA 5415" 銷售。

此等調配物可以以如其所列般使用，或以調配物使用。

本發明所知之調配物為包括至少一硝基氧化物及視情況
之有機及 / 或無機添加劑 (NaCl、NaOH、KOH) 之水性、有
機或水性 / 有機組合物。為說明起見，提及之可用於有機
或水性 / 有機組合物中之有機溶劑為醇，如甲醇或乙醇。

所用之最特殊化合物為 4- 羥基 -TEMPO 及 N- 第三丁基 -1-
二乙基膦基 -2,2- 二甲基丙基硝基氧化物。

4- 羥基 -TEMPO 較好係以包括 0.01 至 90 wt% 之 4- 羥基 -
TEMPO 之調配物形式使用。

本發明之方法可依先前已知之方式使用，例如包含將保
護膠體溶於水性介質或單體成分中，油溶性聚合起始劑在
水性介質中或其在但體成分中溶解之分散液，或使水性介
質之 pH 緩衝之系統之溶解。去除微量之氧獲得以 100 重量
份之水為準，0.0005 至 0.05 重量份，較好 0.001 至 0.02 重量
份之溶於水中之殘留氧含量。接著將單體成分加於反應器
中，接著攪拌反應混合物，且使其溫度到達 45 至 80 °C，較
好 50 至 70 °C。

五、發明說明(8)

聚合過程中，反應混合物之壓力及溫度並不需維持一定之值。聚合循環開始或結束時溫度逐漸增加可增加起始劑之分解速率以及聚合速率。若溫度及壓力維持一定，則聚合物鏈分子量之聚分散度會在1.8至2.5之間。當聚合全部過程中均以規劃之溫度梯度聚合，則會發現聚合分散度在1.8至3.5之間。

聚合會使液體單體之濃度降低，其結果會改變單體之蒸氣/液體平衡，且會發現壓降。壓降開始時之單體轉化(重量)接近65-75%。

在立即終止劑中，本發明所用之硝基氧化物係在60至90%(重量)轉化下加入，較好為70至80%，亦即當壓降已經開始。所用硝基氧化物之量以100重量份之單體化合物為準，可為0.0001至0.1重量份，且較好為0.00015至0.01重量份。

本發明所用硝基氧化物可以與其他聚合終止劑併用，如二烷基羥基胺，例如二乙基羥基胺(DEHA)。

當聚合終止後，形成之聚合物與水性介質分離，接著脫水且乾燥。其一般為尺寸在80至250微米之顆粒形式。

實施方式

下列實例說明(但不限制)本發明，且所示之份及百分比均為重量，除非另有說明。

實例1(對照例)

在常溫攪拌下，將14公斤去離子水、2.52克檸檬酸、3.73克水解度為78莫耳%之聚乙烯醇、3.73克之具有水解

五、發明說明(9)

度為72莫耳%之聚乙炔醇、8.08克水解度為55莫耳%之聚乙炔醇水溶液(聚39%活性物質)，及13.63克聚有40%活性物質(Luperox[®] 223 EN40)之二(2-乙基己基)過氧基二碳酸酯乳液(250 rpm)加於30升容量之裝置3臂葉片攪拌器及套筒之反應器中。以氯乙炔單體(VCM)之重量為準，活性氧之含量為28 ppm，約為飼入之量。

當反應結束時，部分抽真空(6.66 kPa絕對)，且維持該壓力15分鐘。且在330 rpm攪拌下加入9公斤VCM。

以套筒中之循環冷水調節加熱，將聚合溫度維持在56.5℃30分鐘。聚合介質達到56.5℃時視同聚合開始(時間= t_0)，且參考此時之壓力(P_0)。

聚合30分鐘(或時間 t_0+30)後，在1.2公斤/小時之一定速率下將4公斤之水持續加入反應器中，以改善熱交換，同時維持套筒之表面積熱交換一定，且降低VCM轉化成PVC達60%後之水性懸浮液黏度，此係在反應器限制下測定之比熱平衡計算之轉化。

轉化由65%至70%時，反應器中VCM氣體濃度下降導致壓降。當壓力由 P_0 下降1巴時，藉由注入套筒中之冷水使介質快速冷卻終止聚合。

二(2-乙基己基)過氧基二碳酸酯之殘留物含量以單體之起始重量為準，約為90 ppm(重量)。

接著以恢復大氣壓之傳統技術(除氣)自反應介質去除殘留之VCM，接著在50℃，13.33 kPa真空下(氣提)藉由除氣去除微量之VCM。

五、發明說明 (10)

接著將所得PVC樹脂(k值=67)脫水，在流體重裝以加熱至50℃之乾燥空氣流乾燥6小時，且經過500微米篩網過篩。

在壓著板上或WIPP(白色係數壓著板)上評估該樹脂之顏色係數之方法如下：

在600毫升BRABENDER混鍊機中，96℃及50 rpm下使150克之樹脂與12克之含1份苯二酸二辛酯之17份MOK(液體形式之以錫為主之熱安定劑，由CIBA銷售)混合5分鐘。將混合物排出，使用WEBER壓著且在不超過後續15分鐘下，使20克之混合物在184℃、300巴下，於二0.05毫米後之鋁箔間之70毫米直徑及3毫米厚度之模具中壓著。所得片狀物接著於水中冷卻45秒鐘，接著於壓著後30至90分鐘之過程中，使用HUNTERLAB D 25 M DP 9000裝置測量其顏色，且藉由ASTM E313標準，依WIPP相經下式表示：

$$\text{WIPP} = \frac{L}{100} (L - 5.71 b)$$

L及b值均為設備之值。

實例2至4

如實例1般之程序，但當壓降到達0.3巴時(亦即 $P_0-0.3$ 巴)，在2分鐘內將0.04%濃度之4-羥基-TEMPO(4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基，此後稱之為OH-TEMPO)之水溶液注入反應介質中，且在冷卻前使反應介質維持在56.5℃下15分鐘，OH-TEMPO之比例(以VCM之重量為準)分別為1.5、3及6 ppm(重量)。接著如實例1般進行除氣、氣

五、發明說明 (11)

提、脫水、乾燥及過篩，且依據相同試驗以 WIPP 項評估所得 PVC 樹脂。

實例 5

如實例 1 般之程序，但當壓降到達 0.3 巴時 (亦即 $P_0-0.3$ 巴)，將 5.35% 濃度在甲醇中之 SG1 (N-第三丁基-1-二乙基膦基-2,2-二甲基丙基硝基氧化物) 注入反應介質中，且在冷卻前使反應介質維持在 56.5°C 15 分鐘，SG1 之比例 (以 VCM 之起始重量為準) 為 115 ppm。接著如實例 1 般進行除氣、氣提、脫水、乾燥及過篩。

實例 6

如實例 1 之程序，但當壓降到達 0.3 巴時 (亦即 $P_0-0.3$ 巴)，將分別為 3 ppm 及 130 ppm (以 VCM 之起始重量為準) 之 OH-TEMPO 及 DEHA 之混合物注入反應混合物中，且在冷卻前使反應混合物維持在 56.5°C 下 15 分鐘。接著如實例 1 般進行除氣、氣提、脫水、乾燥及過篩，且依據相同試驗以 WIPP 項評估所得 PVC 樹脂。

實例 7 及 8 (比較例)

重複實例 2，但以 35% 濃度之雙酚 A (BPA) 甲醇溶液取代 OH-TEMPO 水溶液，BPA 之比例以 VCM 之起始重量為準為 370 ppm (重量) (實例 7)，或以 8% 之 Irganox[®] 1141 (IGX 1141) 之環氧化大豆油溶液取代，IGX 1141 之比例以 VCM 之起始重量為準為 620 ppm (重量)。(實例 8)。

五、發明說明 (12)

下表 1 列出實例 1 至 8 及其結果。

實例	終止劑			$\Delta p/\Delta T$	WIPP
	形式	重量/單體	莫耳		
1	none	0	0	40	35
2	OH-TEMPO	1.5 ppm	0.000078	25	nd
3	OH-TEMPO	3 ppm	0.000157	15	nd
4	OH-TEMPO	6 ppm	0.000314	0	42
5	SG1	115 ppm	0.0035	0	nd
6	OH-TEMPO/ DEHA	3 ppm/ 130 ppm	0.000157/ 0.0131	0	40
7	BPA	370 ppm	0.0151	0	46
8	IGX 1141	620 ppm	0.0152	3	47

nd= 不限定

表 1

OH-TEMPO 之功能在實例 2 至 4 之條件中為聚合作用終止劑，因為壓降之斜率增加。對於 6 ppm 之 OH-TEMPO，作用為終止聚合作用。樹脂具有高白色度品質。對於 SG1，聚合作用之終止作用係在低於 115 ppm 含量下達成。

實例 9

如實例 1 之程序，但以 12.98 克含 40% 活性物質之過氧基新癸酸第三丁酯 (Luperox[®] 10M75) 乳液取代 13.63 克含 40% 活性物質 (Luperox[®] 223 EN40) 之二 (2-乙基己基) 過氧基二碳酸酯乳液，當壓降到達 0.3 巴時，在 2 分鐘內將 0.22% 濃度之 4-羥基-TEMPO 水溶液 50 克注入反應介質中，OH-TEMPO 之比例 (以 VCM 之起始重量為準) 為 12.5 ppm (重量)，且在冷卻

五、發明說明 (13)

前使反應介質在 56.5 °C 下維持 15 分鐘。

接著如實例 1 般進行除氣、氣提、脫水、乾燥及過篩，且依據相同試驗以 WIPP 項評估所得 PVC 樹脂。

實例 10

如實例 9 之程序，但使用 100 克 0.03% 濃度之 4- 羥基 - TEMPO 水溶液，OH-TEMPO 之比例以 VCM 之起始重量為準為 3 ppm。

實例 9 及 10 之結果列於下表 2 中。

實例	終止劑			$\Delta p / \Delta T$	WIPP
	形式	重量/單體	莫耳		
9	OH-TEMPO	12.5 ppm	0.00065	0	52.7
10	OH-TEMPO	3 ppm	0.000157	30	53.5

表 2

實例 11

在常溫攪拌 (250 rpm) 下，將 14 公斤去離子水、2.52 克檸檬酸、7.2 克水解度為 78 莫耳 % 之聚乙烯醇、5.4 克水解度為 72 莫耳 % 之聚乙烯醇，3.06 克水解度為 55 莫耳 % 之聚乙烯醇水溶液 (具 39% 活性物質) 加於 30 升容量之裝置 3 臂葉片攪拌器及套筒之反應器中。

當反應結束時，部分抽真空 (6.66 kPa 絕對)，且維持該壓力 30 分鐘。接著在 330 rpm 攪拌下加入 9 公斤 VCM。

調節加熱使聚合溫度維持在 70 °C (時間 = t_0) 45 分鐘。在該溫度下，添加 20 克包括 3.75 克過氧基特戊酸第三丁酯 (Luperox® 11M75) 及 16.25 克異十二烷之溶液。

五、發明說明 (14)

聚合 30 分鐘 (或時間 t_0+30) 後，在 1.2 公斤 / 小時之一定速率下將 3.4 公斤之水持續加入反應器中，以改善熱交換，同時維持套筒之表面積熱交換一定，且降低 VCM 轉化成 PVC 達 60% 後之水性懸浮液黏度，此係在反應器限制下測定之比熱平衡計算之轉化。

當壓降達到 0.3 巴時，將 50 克 0.09% 濃度之 OH-TEMPO 水溶液，獲 5 ppm (重量) 之 OH-TEMPO (以 VCM 起始重量為準) 注入反應介質中，且在冷卻前使反應介質於 70 °C 下維持 15 分鐘。

接著依實例 1 相同之方式進行除氣，氣提、脫水、乾燥及過篩。

測量 $\Delta P / \Delta t$ 及測量 WIPP，且依據實例 1 中之試驗方法進行評估。

結過如下：

$$\Delta P / \Delta t (\text{mbar} / \text{分鐘}) = 0$$

$$\text{WIPP} = 63.4$$

實例 12 及 13 (聚合作用之緊急終止)

實例 12

在常溫攪拌 (125 rpm) 下，將 500 公斤去離子水、90 克檸檬酸、132.5 克水解度為 78 莫耳 % 之聚乙炔醇、132.5 克水解度為 72 莫耳 % 之聚乙炔醇，112 克水解度為 55 莫耳 % 之聚乙炔醇水溶液 (具 39% 活性物質) 及 166 克之具有 75% 活性物質之二 (2-乙基己基) 過氧基二碳酸酯在室溫攪拌 (125 rpm) 下導入 1200 升容量之裝置 3 臂葉片式攪拌器之其中有 "破壞劑" 及套筒之氮氣加壓反應器中。該活性氧含量為 18

五、發明說明 (15)

ppm，以隨後欲饋入之VCM重量計。

當反應結束時，部分抽真空(6.66 kPa絕對)，且維持該壓力30分鐘。接著在250 rpm攪拌下加入320公斤VCM。

以套筒中之冷水調節加熱，使聚合溫度維持在56.5℃30分鐘。當聚合介質達到56.5℃時，視同開聚合(時間= t_0)，且參考此時之壓力(P_0)。

聚合40分鐘(或時間 t_0+40)後，終止套筒中之循環水。發現壓力及溫度上升，且以 $\Delta P/\Delta t$ 及 $\Delta T/\Delta t$ 敘述。

t_0+45 分鐘時，加入170克氮氣加壓槽中含有5.88 wt% OH-TEMPO之OH-TEMPO水溶液(以加於反應器中之VCM重量為準)。

紀錄溫度及壓力之變化，且列於表3中。

實例13(比較用)

如實例12之程序，但在 T_0+45 時加入1.5升具有25wt%雙酚A(BPA)或1313 ppm(重量)BPA(以注入反應器之VCM重量為準)。

如實例12，劑互溫度及壓力之變化，且列於下表3中。

實例	破壞劑		$\Delta P/\Delta t$ (mbar/分)		$\Delta T/\Delta t$ (°C/分)	
	形式	重量/單體	之前	之後	之前	之後
			添加破壞劑		添加破壞劑	
12	OH-TEMPO	31 ppm	60	0	0.2	0
13	BPA	1 313 ppm	94	3	0.3	0.03

表3

OH-TEMPO之功能在及低含量下形同緊急終止劑(破壞劑)。

四、中文發明摘要(發明之名稱：使用硝基氧化物形式之穩定自由基作為聚合作用終止劑之氯乙烯單獨的或與另一乙烯單體混合之水溶性懸浮液聚合作用)

本發明之方法係用於氯乙烯單獨或與另一乙烯基單體混合之水性懸浮液聚合作用，該聚合作用起始劑包括至少一選自過氧基二碳酸二烷酯，過氧基-第三-烷酸酯及二醯基過氧化物，且其應用係使用硝基氧化物形式之安定自由基當作聚合作用終止劑。

英文發明摘要(發明之名稱："AQUEOUS SUSPENSION POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE ALONE OR MIXED WITH ANOTHER VINYL MONOMER, USING A STABLE FREE RADICAL OF NITROXIDE TYPE AS POLYMERIZATION TERMINATOR")

In the process according to the invention for the aqueous suspension polymerization of vinyl chloride alone or mixed with another vinyl monomer, the polymerization initiator comprises at least one compound selected from the dialkyl peroxydicarbonates, the peroxy-tert-alkanoates and the diacyl peroxides, and use is made of a stable free radical of nitroxide type as polymerization terminator.

The resultant resins have good whiteness.



94 3 9

I242017

申請日期	91.4.2
案 號	91106630
類 別	C08F1406, 3/18

A4

C4

中文說明書替換本(94年3月)

(以上各欄由本局填註)

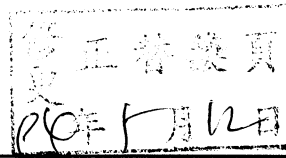
發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	使用硝基氧化物形式之穩定自由基作為聚合作用終止劑之氯乙烯單獨的或與另一乙烯單體混合之水溶性懸浮液聚合作用
	英 文	"AQUEOUS SUSPENSION POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE ALONE OR MIXED WITH ANOTHER VINYL MONOMER, USING A STABLE FREE RADICAL OF NITROXIDE TYPE AS POLYMERIZATION TERMINATOR"
二、發明人創作	姓 名	1. 克里斯汀 布那迪 CHRISTIAN BONARDI 2. 珍-路克 古特力爾 JEAN-LUC COUTURIER 3. 珊卓 格力莫迪 SANDRA GRIMALDI 4. 奧利佛 古瑞特 OLIVIER GUERRET 均法國FRANCE
	國 籍	1. 法國聖-吉尼斯-拉法市契米杜克羅斯布汀街37號 37 CHEMIN DU CLOS BURTIN F-69230 SAINT-GENIS-LAVAL FRANCE 2. 法國里昂市利特那-克羅奈普瑞佛特路26號 26 RUE LIEUTENANT-COLONEL PREVOST F-69006 LYON FRANCE 3. 法國聖特-佛伊-萊斯-里昂市杜布魯萊特路29號 29 RUE DU BRULET F-69110 SAINTE-FOY-LES-LYON FRANCE 4. 法國馬哲羅市杜萊克路6號 6 ROUTE DU LAC F-64230 MAZEROL FRANCE
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商亞圖芬那公司 ATOFINA
	國 籍	法國FRANCE
	住、居所 (事務所)	法國普圖克斯市米奇里特巷4/8號 OF 4-8 COURS MICHELET LA DEFENSE 10 F-92800 PUTEAUX FRANCE
	代 表 人 姓 名	真 理伯蘭格 JEAN LEBOULENGER

裝

訂

線



五、發明說明(2)

好在0.02至0.1重量份之間。

經常使用之油溶性起始劑系統係由一種或多種可產生帶動單體成分聚合作用之自由基之化合物。此等自由基一般係由二醯基過氧化物、過氧基二碳酸二烷酯或過氧基-四烷酸鹽之熱分解產生。呈現將起始劑加於反應混合物中之量之一般工業方法係使用起始劑系統可釋出之活性氧之總量。一般所用活性氧之總量以100重量份之單體成分為準，係在0.0005至0.01重量份之間，較好在0.0015至0.005重量份之間。若所用之起始劑混合物對於給定之溫度具有不同之半生期，則各鹼相對之比例係在1至99 wt%之間，較好為10至90 wt%之間。在相同溫度下，加於反應介質中之起始劑愈多，則反應愈快。對於相同之反應時間，聚合作用之溫度愈高，反應介質中留下之起始劑愈少。

工業上依批次模式進行之水性懸浮液聚合方法中，一般在預定之轉化達到時須終止聚合作用，使所得聚合物安定且均勻。有時在聚合之最終相過程中須終止或減緩反應，亦即當轉化以達到超過60 wt%之時，以避免不易以簡單熱交換在壁處(套筒或冷凝器)控制之最終放熱現象，或若其失控時可在短時間內終止聚合。針對該目的所用之劑類稱之為聚合終止劑。

最常用於氯乙烯之水性懸浮液聚合作用之終止劑("短時間終止劑"或"破壞劑")為ATSC(丙酮硫代縮胺基脲)、雙酚A(4,4'-伸亞異丙基雙酚)、丁基羥基苯甲醚(BHA)及Irganox[®] 245(2,4-二甲基-6-第二十六烷基酚)單獨或與

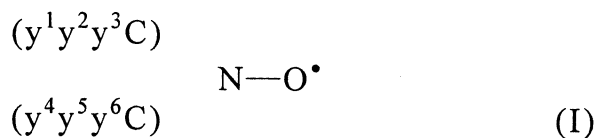
五、發明說明(5)

PC 5-12

癸酸第三丁酯及過氧基新癸酸第三戊酯。

對於相當高之聚合溫度(62至70℃)，其可使用在選擇溫度下具有不同半生期之起始劑之結合物，例如包括過氧基二碳酸二烷酯或快速過氧基第三烷酸酯及相當慢速之二醯基過氧化物，如二月桂醯過氧化物，或慢速過氧基第三烷酸酯如過氧基特戊酸第三丁酯。

本發明之聚合作用終止劑("立即終止劑"或"破壞劑")較好選自下式硝基氧化物之安定自由基。



其中 y^1 至 y^6 (相同或不同) 代表氫原子、直鏈或支鏈具有1至10個碳原子之烷基、具有3至20個碳原子之環烷基、鹵素原子、氰基、苯基、具有1至4個碳原子之羥基烷基、二烷氧基磷醯基、二苯氧基磷醯基、烷氧羰基或烷氧羰基烷基；或 y^1 至 y^6 之2或多個可以與其所代之碳原子鍵聯，形成環狀取代基，其可含一個或多個選自下列之環狀官能基：HO-、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -、 CH_3O -、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -、 $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{O}$ -，其中 R^1 代表含1至20個碳原子之烴基，或其亦可含1或多個外-或內環狀雜原子，如O或N。

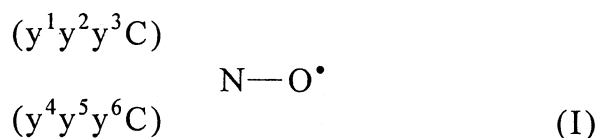
為說明本發明所用之硝基氧化物(I)，提及者為：

--2,2,5,5-四甲基-1-吡啶基氧基(一般以 PROXYL 銷售)；

--3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡啶基氧基(通稱為3-羧基 PROXYL)；

六、申請專利範圍

1. 一種氯乙烯單獨或與低於 50% 另一種乙烯單體混合之水性懸浮液聚合作用之方法，其特徵為聚合起始劑系統包括至少一種選自過氧基二碳酸二烷酯、過氧基第三烷酸酯及二醯基過氧化物之化合物，且在其使用至少一種選自硝基氧化物形式之安定自由基之聚合作用終止劑，係於當單體轉化率在介於 60% 與 90% 之間時導入。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中之聚合作用終止劑係選自下式之硝基氧化物：



其中 y^1 至 y^6 (相同或不同) 代表氫原子、直鏈或支鏈具有 1 至 10 個碳原子之烷基、具有 3 至 20 個碳原子之環烷基、鹵素原子、氰基、苯基、具有 1 至 4 個碳原子之羥基烷基、二烷氧基膦醯基；二苯氧基膦醯基、烷氧羰基或烷氧羰基烷基或 y^1 至 y^6 之 2 或多個可以與其所代之碳原子鍵聯，形成環狀結構，其可含一個或多個選自下列之外環狀官能基： $H_2N-CH_2C(O)NH-$ 、 $(CH_3)_2N-$ 、 $R^1C(O)O-$ ，其中 R^1 代表含 1 至 20 個碳原子之烴基，或其亦可含 1 或多個外-或內環狀雜原子。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該雜原子為 O 或 N。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵為硝基氧化物係以其所列之形式使用或以調配物之形式使用。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第2項之方法，其特徵為聚合作用終止劑為4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基(4-羥基-TEMPO)。
6. 如申請專利範圍第4或5項之方法，其特徵為一調配物形式使用之4-羥基-TEMPO包括0.01至90 wt%含量之4-羥基-TEMPO。
7. 如申請專利範圍第2項之方法，其特徵為聚合作用終止劑為N-第三丁基-1-二乙基磷基-2,2-二甲基丙基硝基氧化物(SG1)。
8. 如申請專利範圍第2至5及7項中任一項之方法，其中之硝基氧化物係與另一聚合作用終止劑併用。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該另一聚合作用終止劑為二烷基羥基胺。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其特徵為二烷基羥基胺為二乙基羥基胺。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中過氧基二碳酸二烷酯之各烷基含2至16個碳原子。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中過氧基二碳酸二烷酯之各烷基含6至16個碳原子。
13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中之過氧基二碳酸二烷酯為過氧基二碳酸二(2-乙基己基)酯。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之聚合起始劑系統包括過氧基二碳酸二烷酯及極快速之過氧基第三烷酸酯。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中極快速過氧基第

六、申請專利範圍

- 三烷酸酯為1,1-二甲基-3-羥基丁基過氧基新癸酸酯。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之聚合起始劑系統包括過氧基二碳酸二烷酯及快速過氧基第三烷酸酯。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中聚合起始劑系統為過氧基二碳酸二烷酯之混合物或快速過氧基第三烷酸酯與二醯基過氧化物之混合物。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中之快速過氧基第三烷酸酯為過氧基新癸酸第三丁酯，且二醯基過氧化物為二月桂基過氧化物。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之聚合起始劑系統為二種快速過氧基第三烷酸酯之混合物，或一種極快速過氧基第三烷酸酯與一種快速過氧基第三烷酸酯之混合物。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中極快速過氧基第三烷酸酯為1,1-二甲基-3-羥基丁基過氧基新癸酸酯。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中之聚合起始劑系統為慢速過氧基第三烷酸酯。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該慢速過氧基第三烷酸酯為過氧基特戊酸第三丁酯。
23. 如申請專利範圍第1至5、7及11至22項中任一項之方法，其特徵為聚合作用終止劑之使用比例以100重量份數之氯乙烯單獨或與低於50%另一種乙烯單體混合之重量為準，為0.0001至0.1重量份數。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該聚合作用終止

六、申請專利範圍

劑之比例為 0.00015 至 0.01 重量份數。

25. 一種以氯乙烯為主之聚合物及共聚物，其具有高於 35 白色係數壓著板（WIPP）值，且以如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項之方法獲得。

裝

訂

線