



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I513503 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：100107879 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 09 日

(51) Int. Cl. : **B01F17/52 (2006.01)** **C08F2/20 (2006.01)**  
**C08F14/06 (2006.01)** **C08F16/06 (2006.01)**

(30) 優先權：2011/02/21 日本 PCT/JP2011/053729

(71) 申請人：電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)  
 日本

(72) 發明人：吉井茂晴 YOSHII, SHIGEHARU (JP)

(74) 代理人：賴正健；陳昭明

(56) 參考文獻：  
 JP 2007-63369A JP 2009-108218A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

## (54) 名稱

懸浮聚合用分散劑、氯乙烯系樹脂及其製造方法

DISPERSING AGENT FOR SUSPENSION POLYMERIZATION, VINYL CHLORIDE RESIN AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57) 摘要

本發明提供一種懸浮聚合用分散劑，其作為一次分散劑之基本特性優異，即，可使所得到氯乙烯樹脂的魚眼減少並且使容積比重增加，且水溶液黏度低、溶解時的操作性優異；以及提供一種氯乙烯系樹脂及其製造方法。

本發明使用一種含有改質聚乙烯醇之懸浮聚合用分散劑，該改質聚乙烯醇係具有馬來酸烷酯等具備羰基的構成單位，皂化度為 75mol% 以上而低於 90mol%，其 0.2 質量% 水溶液或水-甲醇混合溶液在波長 280nm 的吸光度為 0.5 ~ 2.5，且以 JIS K 6726 所規定的方法測得的黏度為 4mPa · s 以上而小於 30mPa · s。

Provided is a dispersing agent for suspension polymerization. The dispersing agent as a primary dispersing agent having excellent essential characteristics, low aqueous solution viscosity and excellent operability while being dissolved is capable of reducing fish eyes and increasing bulk density of the resulted vinyl chloride resin. A vinyl chloride resin and a method for producing the same are also provided.

The present invention employs a dispersion agent for suspension polymerization containing modified polyvinyl alcohol. The modified polyvinyl alcohol is comprised of constituent unit including carbonyl group such as alkyl maleic acid ester. The degree of saponification of the modified polyvinyl alcohol is over 75mol % and below 90mol%. The absorbance of 0.2 mass% aqueous solution or water- methanol mixed solution of the modified polyvinyl alcohol at 280nm is 0.5~2.5. The viscosity of the modified polyvinyl alcohol measured in accordance with JIS K 6726 is higher than 4mPa · s and lower than 30mPa · s.

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100107879

※申請日：100.3.9

※IPC 分類：

B01F17/52 (2006.01)

C08F3/20 (2006.01)

14/06 (2006.01)

16/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

懸浮聚合用分散劑、氯乙烯系樹脂及其製造方法

DISPERSING AGENT FOR SUSPENSION

POLYMERIZATION, VINYL CHLORIDE RESIN AND

METHOD FOR PRODUCING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種懸浮聚合用分散劑，其作為一次分散劑之基本特性優異，即，可使所得到氯乙烯樹脂的魚眼減少並且使容積比重增加，且水溶液黏度低、溶解時的操作性優異；以及提供一種氯乙烯系樹脂及其製造方法。

本發明使用一種含有改質聚乙烯醇之懸浮聚合用分散劑，該改質聚乙烯醇係具有馬來酸烷酯等具備羧基的構成單位，皂化度為 75mol% 以上而低於 90mol%，其 0.2 質量 % 水溶液或水-甲醇混合溶液在波長 280nm 的吸光度為 0.5 ~ 2.5，且以 JIS K 6726 所規定的方法測得的黏度為 4mPa·s 以上而小於 30mPa·s。

### 三、英文發明摘要：

Provided is a dispersing agent for suspension polymerization. The dispersing agent as a primary dispersing agent having excellent essential characteristics, low aqueous solution viscosity and excellent operability while being dissolved is capable of reducing fish eyes and increasing bulk density of the resulted vinyl chloride resin. A vinyl chloride resin and a method for producing the same are also provided.

The present invention employs a dispersion agent for suspension polymerization containing modified polyvinyl alcohol. The modified polyvinyl alcohol is comprised of constituent unit including carbonyl group such as alkyl maleic acid ester. The degree of saponification of the modified polyvinyl alcohol is over 75mol% and below 90mol%. The absorbance of 0.2 mass% aqueous solution or water- methanol mixed solution of the modified polyvinyl alcohol at 280nm is 0.5~2.5. The viscosity of the modified polyvinyl alcohol measured in accordance with JIS K 6726 is higher than 4mPa·s and lower than 30mPa·s.

四、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：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種藉由懸浮聚合製造氯乙烯系樹脂時所使用的懸浮聚合用分散劑，使用此分散劑製造的氯乙烯系樹脂及其製造方法。更詳細而言，係關於一種用於提升含聚乙烯醇的懸浮聚合用分散劑性能的技術。

### 【先前技術】

一般而言，氯乙烯系樹脂係藉由使氯乙烯單體與聚合起始劑及分散劑等一起分散於水性溶媒中以進行聚合的懸浮聚合法而製造。就此時所使用的分散劑而言，有所謂的「一次分散劑」，其添加目的係使氯乙烯單體的分散性穩定，調節所製造的氯乙烯系樹脂的粒徑，以及所謂「二次分散劑」，其添加目的係使製造的氯乙烯系樹脂粒子中的孔隙率上升。

以往「一次分散劑」是採用聚乙烯醇(PVA)或羥丙基甲基纖維素等(參照專利文獻 1~3)，而「二次分散劑」採用皂化度低於前述一次分散劑的 PVA(參照專利文獻 4)。例如在專利文獻 4 所記載之氯乙烯系聚合物之製造方法中，一次分散劑採用皂化度為 75~85mol%之 PVA，而二次分散劑採用皂化度為 20~57mol%之 PVA。

再者，本申請人提出了一種含有改質 PVA 的聚合用分散劑，主要作為一次分散劑用，而具有馬來酸烷酯鍵結單元，以 JIS K6726 所規定的方法測得的黏度為 30mPa·s 以上而小於 400mPa·s，皂化度為 75mol% 以上而低於 90mol%(參照專利文獻 5)。另外還有文獻提出一種改質 PVA，主要作為二次分散劑用，而具有源自馬來酸二甲酯或

馬來酸酐的鍵結單元，皂化度為 20~60mol%且平均聚合度為 100~1000(參照專利文獻 6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2002-3510 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2003-327607 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2003-238606 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2005-281680 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2009-108218 號公報

[專利文獻 6] 日本特開 2007-63369 號公報

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

然而在前述以往的技術中，會有以下所揭示的問題。亦即，製造氯乙烯系樹脂時所使用的「一次分散劑」，必須在溶於水時不易產生泡沫，並使最終得到的樹脂之魚眼減少，同時提高容積比重，而專利文獻 1~4 所記載之分散劑會有該等性能未必充分的問題。

另外，在專利文獻 1~4 所記載之分散劑中，僅使用部分皂化 PVA 並無法得到令人滿意的氯乙烯樹脂，故組合使用 2 種以上的聚合物。因此，在使用該等分散劑時，溶解順序會變得複雜，甚至在使用比 PVA 更高價的 HPMC 時，還有製造成本變高的問題。相對於此，專利文獻 5 所記載的分散劑由於在 PVA 導入了雙鍵，因此可得到容積比重更高的氯乙烯系樹脂。

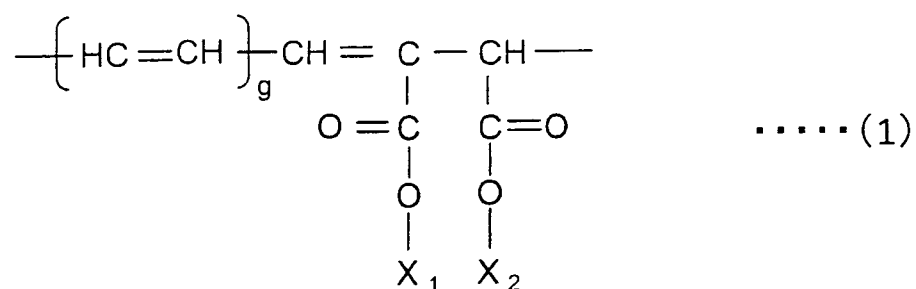
另一方面，從提升生產性的觀點看來，近年來逐漸需要易溶於水，不易起泡的懸浮聚合用分散劑。然而，「一次

分散劑」所採用之以往的 PVA，其皂化度高而且水溶液黏度大，因此在溶於水的時候會有泡沫變多、溶解速度慢，或附著於溶解槽內壁的情形變多的情形。為了解決這些問題，宜使水溶液黏度降低，然而單純只降低 PVA 的聚合度，可能會損及氯乙烯系樹脂的容積比重或魚眼特性。

於是，本發明主要目的為提供一種懸浮聚合用分散劑，其作為一次分散劑之基本特性優異，即，可使所得到的氯乙烯樹脂的魚眼減少並且使容積比重增加，而且水溶液黏度低，溶解時的操作性優異；以及提供一種氯乙烯系樹脂及其製造方法。

[用於解決課題之方法]

本發明相關的懸浮聚合用分散劑含有改質聚乙烯醇，該改質聚乙烯醇具有下述化學式(1)所表示之構成單位，皂化度為 75mol% 以上而低於 90mol%，其 0.2 質量% 水溶液或水-甲醇混合溶液在波長 280nm 的吸光度為 0.5~2.5，且以 JIS K 6726 所規定的方法測得的黏度為 4mPa·s 以上而小於 30mPa·s。



另外，在上述化學式(1)中，X<sub>1</sub> 及 X<sub>2</sub> 表示碳數 1~12 之烷基、氫原子或金屬原子，該等可相同或相異。另外，g

表示 1~3 之整數。

在本發明中，含有改質聚乙烯醇作為主成分，該改質聚乙烯醇具有上述化學式(1)所表示之構成單位，皂化度為 75mol%以上而低於 90mol%，其 0.2 質量%水溶液或水-甲醇混合溶液在 20°C、波長 280nm 的吸光度為 0.5~2.5，因此在所得到的氯乙烯系樹脂中不易發生魚眼，而且提升氯乙烯系樹脂粉體中容積比重的效果也很好。此外，此改質聚乙烯醇的水溶液黏度低，因此使用時的操作性亦優異。

在此懸浮聚合用分散劑中，前述改質聚乙烯醇的 0.2 質量%水溶液或水-甲醇混合溶液在 20°C、波長 325nm 之吸光度可定為例如 0.02~0.20。

另外，前述改質聚乙烯醇的 4 質量%水溶液，其濁點係以 50°C 以上為佳。

本發明相關之氯乙烯系樹脂，係藉由使用前述懸浮聚合用分散劑，使氯乙烯單體或含氯乙烯單體的單體混合物分散於水中以進行懸浮聚合而得到，容積比重為 0.52g/cc 以上。

本發明之氯乙烯系樹脂的容積比重高，因此可有效地儲存及輸送，提升加工現場的操作性。

本發明相關之氯乙烯系樹脂之製造方法，係藉由使氯乙烯單體或含氯乙烯單體的單體混合物分散於水中以進行懸浮聚合來製造氯乙烯系樹脂的方法，並使用含有改質聚乙烯醇的懸浮聚合用分散劑，該改質聚乙烯醇係具有上述化學式(1)所表示之構成單位，皂化度為 75mol%以上而低於 90mol%，其 0.2 質量%水溶液或水-甲醇混合溶液在 20°C、波長 280nm 之吸光度為 0.5~2.5，且以 JIS K 6726 所規定

的方法測得的黏度為  $4\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上而小於  $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

在本發明中使用的分散劑，其主成分為低黏度改質聚乙烯醇，該改質聚乙烯醇係具有上述化學式(1)所表示之構成單位，平均皂化度為  $75\text{mol}\%$  以上而低於  $90\text{mol}\%$ ，其  $0.2$  質量%水溶液或水-甲醇混合溶液在  $20^\circ\text{C}$ 、波長  $280\text{nm}$  之吸光度為  $0.5\sim 2.5$ ，因此操作性優異，而且魚眼不易發生，進一步可製造出容積比重高的氯乙烯系樹脂。

另外，在此製造方法中，還可添加聚合用分散劑，以使前述改質聚乙烯醇量，相對於氯乙烯單體總量而言為  $0.03\sim 0.10$  質量%。

#### [發明之效果]

依據本發明，由於含有平均皂化度高，並具有特定量雙鍵的改質聚乙烯醇，因此可降低水溶液黏度，而不會損及一次分散劑之魚眼抑制效果及容積比重提升效果，因此可實現溶解時操作性優異之懸浮聚合用分散劑。

#### 【實施方式】

以下，針對本發明之實施方式作詳細說明。另外，本發明不受以下所說明的實施形態限定。

#### (第 1 實施形態)

首先，針對本發明之第 1 實施形態相關之懸浮聚合用分散劑作說明。本實施形態的分散劑，係在藉由懸浮聚合製造氯乙烯系樹脂時使用，使氯乙烯單體在聚合液中發揮「一次分散劑」的作用，即穩定分散性，調節所製造的氯乙烯系樹脂之粒徑。

具體而言，本實施形態的分散劑，其係含有改質聚乙烯醇(PVA)，該改質聚乙烯醇係具有下述化學式(2)所表示之



的緣故。另外，改質 PVA 之皂化度希望在 76mol% 以上而低於 85mol%。另外，此處規定的皂化度，係以 JIS K 6726 所規定的方法測得之值。

#### [吸光度]

本實施形態之分散劑所含有的改質 PVA，其 0.2 質量% 水溶液或水-甲醇混合溶液，使用光徑長 1cm 之石英槽所測得在 20°C、波長 280nm 的吸光度為 0.5~2.5。此波長 280nm 的吸收屬於  $-(CH=CH)_2-$  構造所產生，由此不飽和雙鍵所產生的在波長 280nm 的吸光度低於 0.5 時，會有改質 PVA 作為分散劑的性質變得不足，氯乙烯系樹脂粒徑變粗的情形。另外，在波長 280nm 的吸光度若超過 2.5，則在氯乙烯懸浮聚合時產生樹脂微粒子，排放水變得白濁，排放水處理變得困難。

另外，本實施形態之分散劑所含有的改質 PVA，使用光徑長 1cm 之石英槽測得的 0.2 質量% 水溶液或水-甲醇混合溶液在 20°C、波長 325nm 的吸光度期望為 0.02~0.20。此波長 325nm 的吸收屬於  $-(CH=CH)_3-$  構造所產生，而藉著使吸光度在 0.02~0.20 的範圍，可將氯乙烯系樹脂粒徑調節在適當的範圍。

#### [黏度]

本實施形態之分散劑所含有的改質 PVA，以 JIS K 6726 所規定的方法測得的水溶液黏度(濃度 4 質量% 的水溶液在 20°C 的黏度)為 4mPa·s 以上而小於 30mPa·s。此水溶液黏度小於 4mPa·s 時，水溶液容易飛散。另外，水溶液黏度在 30mPa·s 以上時，改質 PVA 之分散劑對水的溶解速度變慢，或對溶解槽內壁的附著量增加。

另外，在分子內具有雙鍵的改質 PVA 時，若以 JIS K 6726 所規定的方法測定聚合度，則會有在前處理階段發生交聯、不溶化的現象，而無法正確求得聚合度的情形。於是，在本發明中採用 JIS K 6726 所規定的水溶液黏度範圍以代替聚合度。

#### [濁點]

本實施形態之分散劑所含有的改質 PVA，其 4 質量% 水溶液的濁點係以在 50°C 以上為佳。這是因為若該濁點低於 50°C，則在將水溶液保管於溶解槽內的期間，容易發生聚合物的沉澱或析出的緣故。

#### [改質 PVA 之製造方法]

前述改質 PVA，係在使具有乙烯性不飽和雙鍵的單體與丙烯酸單體共聚合之後，藉由使該共聚物皂化所得到。

具有乙烯性不飽和雙鍵的單體，具體而言可列舉馬來酸二甲酯、馬來酸單甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸單乙酯、馬來酸二丁酯、馬來酸二-2-乙基己酯、富馬酸二甲酯、富馬酸單甲酯、富馬酸二乙酯、富馬酸單乙酯、富馬酸二丁酯、馬來酸酐等。

該具有乙烯性不飽和雙鍵的單體，其共聚合量雖並無特別限定，但從確保分子內不飽和雙鍵含量與分散劑水溶性等觀點看來，係以相對於單體總量而言 0.1mol% 以上而低於 50mol% 為佳，更佳為 0.1mol% 以上而低於 10mol%。

另一方面，就具有丙烯酸單元的單體而言，並無特別限定，可列舉甲酸丙烯酸酯、乙酸丙烯酸酯、丙酸丙烯酸酯、戊酸丙烯酸酯、癸酸丙烯酸酯、月桂酸丙烯酸酯、硬脂酸丙烯酸酯、安息香酸丙烯酸酯、三甲基乙酸丙烯酸酯及叔碳酸丙烯酸酯等。

另外，在該等之中，特別希望使用聚合時穩定性優異的乙酸乙烯酯。

在此改質 PVA 中，還可根據需要與前述各單體共聚合的其他單體進行共聚合。此時，就可共聚合的單體而言，並無特別限定，而可列舉乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯等烯烴類、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、苯二甲酸、馬來酸、伊康酸等不飽和酸類、或其鹽類；或碳數 1~18 之單烷酯類或二烷酯類、丙烯醯胺、碳數 1~18 之 N-烷基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、2-丙烯醯胺丙烷磺酸及其鹽；丙烯醯胺丙基二甲胺及其鹽或其 4 級鹽等丙烯醯胺類；甲基丙烯醯胺、碳數 1~18 之 N-烷基甲基丙烯醯胺、N,N-二烷基甲基丙烯醯胺、二丙酮甲基丙烯醯胺、2-甲基丙烯醯胺丙烷磺酸及其鹽；甲基丙烯醯胺丙基二甲胺及其鹽或其 4 級鹽等甲基丙烯醯胺類、烷鏈長為碳數 1~18 之烷基乙烯基醚、羥烷基乙烯基醚、烷氧基烷基乙烯基醚等乙烯基醚類；N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺等 N-乙烯基醯胺類；丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯基類；氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、溴乙烯、二溴乙烯等鹵化乙烯基類；三甲氧基乙烯基矽烷等乙烯基矽烷類；乙酸烯丙酯、烯丙基氯、烯丙醇、二甲基烯丙醇等烯丙基化合物；乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷化合物及乙酸異丙烯酯等。

另外，該等可共聚合的其他單體之使用量並無特別限定，而以相對於單體總量而言的 0.001mol% 以上而低於 20mol% 為佳。

另外，該等單體之聚合方法並無特別限定，可採用周

知的聚合方法。一般而言係藉由以甲醇、乙醇及異丙醇等醇作為溶劑的溶液聚合而製造，而還可藉著塊狀聚合、乳化聚合或懸浮聚合等製造。另外，在進行溶液聚合時，連續聚合或批次聚合皆可。再者，單體可整批裝填或可分批裝填，或者也可連續或間歇性地添加。

在溶液聚合中所使用的聚合起始劑並無特別限定，可使用偶氮雙異丁腈、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物；過氧化乙醯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯基環己基磺醯、2,4,4-三甲基戊基-2-過氧化苯氧基乙酸酯等過氧化物；過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二-2-乙基己酯、過氧化二碳酸二乙氧基乙基酯等過氧化碳酸酯化合物；過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化新癸酸 $\alpha$ -異丙苯酯、過氧化新癸酸第三丁酯等過氧化酯化合物；偶氮雙二甲基戊腈、偶氮雙甲氧基戊腈等周知的自由基聚合起始劑。另外，聚合反應溫度並無特別限定，通常可設定在30~90°C左右的範圍。

另一方面，製造改質PVA時的皂化條件亦未受到特別限定，只要以周知的方法令前述方法所得到的聚合物皂化即可。一般而言可在鹼觸媒或酸觸媒的存在下，使分子中的酯鍵部位發生水解。此時，在作為聚合溶劑的醇中共聚物的濃度雖未特別受到限定，但期望為10~80質量%。

就此時所使用的鹼觸媒而言，可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉及甲醇鉀等鹼金屬之氫氧化物或醇化物等。另外，就酸觸媒而言，雖可使用例如鹽酸及硫酸等無機酸水溶液、對甲苯磺酸等有機酸，但特別期望使用氫氧化鈉。

再者，皂化反應的溫度亦雖未特別受到限定，較佳為 10~70°C 的範圍，更佳為 30~40°C 的範圍。反應時間雖未特別受到限定，但期望在 30 分鐘~3 小時的範圍進行。

皂化後的改質 PVA，可按照需要洗淨及加熱乾燥。

[其他成分]

本實施形態之分散劑亦可將複數種皂化度相異的 PVA 加以組合而使用。另外，除了前述改質 PVA 以外，還可含有平均皂化度為 70mol% 以上而低於 98mol% 的非改質 PVA。藉此可緩和氯乙烯系樹脂粒徑隨著分散劑添加量改變所發生的變化。進一步還可按照需要添加羥丙基纖維素 (HPMC) 或皂化度 30mol% 以上而低於 50mol% 的二次分散劑用 PVA 等。

如以上詳述般，本實施形態的分散劑主成分含有改質 PVA，該改質 PVA 具有特定構成單位，由不飽和雙鍵所產生的在波長 280nm 的吸光度為 0.5~2.5，因此可得到魚眼不易發生且容積比重高的氯乙烯系樹脂。

另外，由於此改質 PVA 為低黏度，其以 JIS K 6726 所規定的方法測得的黏度(濃度 4 質量%的水溶液在 20°C 的黏度)為 4mPa·s 以上而小於 30mPa·s，因此與以往的分散劑相比較容易溶解，並可溶解為高濃度，操作性亦優異。

(第 2 實施形態)

接下來，針對本發明之第 2 實施形態相關之氯乙烯系樹脂作說明。本實施形態之氯乙烯系樹脂，係藉由使用前述第 1 實施形態之分散劑使氯乙烯單體或含氯乙烯單體的單體混合物分散於水中，以進行懸浮聚合而得到，其容積比重為 0.50g/cc 以上。

該氯乙烯系樹脂係藉以下所揭示之方法製造。首先，本實施形態中，作為氯乙烯系樹脂原料的單體，係單獨為氯乙烯單體，或為氯乙烯單體以及可與其共聚合的其他單體的混合物。在混合物的情況下，氯乙烯單體期望含有 50 質量%以上。可與氯乙烯單體共聚合的其他單體種類並未受到限定，可使用例如乙酸乙烯酯、丙酸甲酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸、乙烯、丙烯、馬來酸酐、丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯等。

另外，本實施形態的氯乙烯系樹脂，可藉由懸浮聚合得到，懸浮聚合中所使用的聚合起始劑並未受到限定，可列舉過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二-2-乙基己酯、過氧化二碳酸二乙氧基乙酯等過氧化碳酸酯化合物、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化新癸酸第三己酯、過氧化三甲基乙酸第三己酯、過氧化新癸酸 $\alpha$ -異丙苯酯、新己酸第三己酯、2,4,4-三甲基戊基-2-過氧化-2-新癸酸酯等過氧化酯化合物、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙異丁腈等偶氮化合物等、過氧化月桂醯、過氧化苯甲醯、異丙苯過氧化氫、2,4,4-三甲基戊基-2-過氧化苯氧基乙酸酯等過氧化物。

再者，可在裝填水或單體之前與之後的任一時間添加聚合起始劑。或者還可預先製成水性乳膠，然後添加至聚合槽。聚合起始劑的添加量，係以相對於氯乙烯單體或含其之單體混合物 100 質量份而言的 0.02~0.2 質量份為佳。

另一方面，期望添加分散劑使其中的改質 PVA 含量成為相對於原料所含的氯乙烯單體總量而言的 0.03~0.10 質量%。藉此可製造出具有適當粒徑的氯乙烯系樹脂。另外，改質 PVA 含量低於 0.03 質量%時，會有氯乙烯單體對水的

分散性降低的情形。另外，若改質 PVA 含量超過 0.10 質量%，則所得到的氯乙烯系樹脂粒徑變得太小，會有在排放水中混入氯乙烯系樹脂，使排放水處理變得難以進行之虞。

另外，在本實施形態之氯乙烯系樹脂製造方法之各種條件可使用周知的技術。例如各原料化合物的裝填方法、單體與水的裝填比率、聚合溫度、聚合轉化率、攪拌轉速等聚合條件，皆並未特別受到限定。另外還可按照需要使用消泡劑、聚合度調節劑、鏈轉移劑、抗氧化劑、抗靜電劑等。

本實施形態之氯乙烯系樹脂由於在懸浮聚合時使用前述第 1 實施形態的分散劑，因此聚合時的操作性優異，而且魚眼不易發生。另外，由於此氯乙烯系樹脂的容積比重高，因此可有效地貯藏及輸送，還可提升加工現場的操作性。其結果，可期待提升氯乙烯系樹脂在一般用途，例如管路、接頭、纜線、窗框等製品的生產性或品質。

#### [實施例]

以下列舉本發明之實施例及比較例，針對本發明的效果作具體說明。在本實施例之中，製造了本發明範圍內的改質聚乙烯醇 A~F 及本發明範圍外的改質聚乙烯醇 G~L。接下來，使用該等實施例及比較例的改質聚乙烯醇作為分散劑，進行氯乙烯系樹脂的懸浮聚合，並評估所得到的氯乙烯樹脂之物性等。另外，只要沒有特別註明，「份」及「%」為質量基準。

#### [實施例 1~6]

##### <改質聚乙烯醇 A~C 之製造>

首先，將乙酸乙烯酯 1670g、甲醇 1160g、馬來酸二甲

酯 2.5g 及偶氮雙異丁腈 2.0g 裝入聚合罐，進行氮氣置換之後加熱昇溫至沸點。然後在反應液溫度成為 60°C 以上時，從聚合罐上方花費 5 小時緩慢連續地滴入乙酸乙烯酯 520g、甲醇 270g 及馬來酸二甲酯 23g 的混合物。結束滴入 1 小時後，在聚合率達到 65% 的時間點停止聚合。

接下來，藉由一般方法去除未反應的乙酸乙烯酯，使用氫氧化鈉調節反應溫度、反應時間及氫氧化鈉量，而以一般方法使所得到的聚合物皂化。然後在進行皂化反應之後，在 90°C 熱風乾燥 90 分鐘，得到具有上述化學式(2)所表示之構成單位且皂化度相異的改質聚乙烯醇 A~C。

#### <改質聚乙烯醇 D~F 之製造>

首先，將乙酸乙烯酯 1640g、甲醇 500g、馬來酸二甲酯 4.0g 及偶氮雙異丁腈 2.0g 裝入聚合罐，進行氮氣置換之後加熱昇溫至沸點。然後在反應液溫度成為 60°C 以上時，從聚合罐上方花費 5 小時緩慢連續地滴入乙酸乙烯酯 510g、甲醇 230g 及馬來酸二甲酯 33g 的混合物。結束滴入後 1 小時，在聚合率達到 55% 的時間點停止聚合。

接下來，藉由一般方法去除未反應的乙酸乙烯酯，並使用氫氧化鈉調節反應溫度、反應時間及氫氧化鈉量，而以一般方法使所得到的聚合物皂化。然後在進行皂化反應之後，在 90°C 熱風乾燥 90 分鐘，得到具有上述化學式(2)所表示之構成單位且皂化度相異的改質聚乙烯醇 D~F。

#### <PVA 之特性評估>

接下來分別藉由下述方法，針對所得到的改質聚乙烯醇 A~F 分別測定水溶液黏度、皂化度、在波長 280nm 的吸光度及濁點。

a)水溶液黏度：依據 JIS K6726 測定。

b)皂化度：依據 JIS K6726 測定。

c)吸光度：將濃度 0.2 質量%的改質聚乙烯醇水溶液加入光徑長 10mm 之石英比色管，使用紫外/可見光分光光度計 UV-1650PC(島津製作所股份有限公司製)測量在溫度為 20°C 的紫外光譜，以測定波長 280nm 的吸光度。

d)濁點：將濃度 4.0%的改質聚乙烯醇水溶液加入玻璃試管之後，插入溫度計並將其浸於水浴中，緩慢加熱至 90°C。將觀察到水溶液呈白濁時的溫度定為濁點。

#### <溶解速度之評估>

先在容量 500mL 燒杯加入 270g 的純水，在 25°C 室溫下以磁攪拌子攪拌同時加入改質聚乙烯醇 30g，然後攪拌 1 小時。1 小時後，測定水相固體成分濃度，並計算溶解率。

#### <不鏽鋼附著性之評估>

在溶解槽內使改質聚乙烯醇溶於水時，會有改質聚乙烯醇薄膜積層於槽內壁，堅固地附著而難以洗淨去除的情況。於是，針對改質聚乙烯醇 A~F，評估了其附著於不鏽鋼的難易度。

具體而言，首先在寬 25mm、長 100mm、厚 1mm 的不鏽鋼測試片表面，以餐具用洗潔劑清洗之後，浸於丙酮而洗淨。由於垂吊該測試片時需要留白，因此在距離測試片前端 2cm 之處，以黑色油性筆畫上標線。接下來將測試片浸於濃度 4%的改質聚乙烯醇水溶液，然後垂直拉起，並在溫度 20°C 且濕度 50%的恆溫室內乾燥 2 小時。重覆此浸漬與乾燥 5 次之後，測量測試片質量，以測定附著於測試片的改質聚乙烯醇量。

### < 氯乙烯單體的懸浮聚合 >

首先，在具備翼寬 37.5mm 的槳式攪拌翼、內容量 30 升的反應器中加入水 12000g、2.6g 改質聚乙烯醇並使其溶解。接下來，裝入作為聚合起始劑的過氧化新癸酸異丙苯酯 0.5g 與第三丁基過氧化新癸酸酯 2.3g，系統內部進行氮氣置換之後，裝入氯乙烯單體 5000g，以轉速 650rpm 攪拌，同時在溫度 57.5°C 反應 4 小時。然後在內壓成為 0.78MPa 以下的時間點使聚合反應結束，將樹脂泥漿由反應器取出，脫水乾燥而得到樹脂粉末。

### < 氯乙烯樹脂之特性評估 >

接下來針對所得到的氯乙烯系樹脂之平均粒徑、容積比重及魚眼進行評估。平均粒徑的測定係依據 JIS K6721，使用 60 網目(孔徑 250  $\mu\text{m}$ )、80 網目(孔徑 180  $\mu\text{m}$ )、100 網目(孔徑 150  $\mu\text{m}$ )、150 網目(孔徑 106  $\mu\text{m}$ )、200 網目(孔徑 75  $\mu\text{m}$ )之篩網，將累積頻率 50%之粒徑定為平均粒徑。另外，容積比重係依據 JIS K6720-2 測定。

進一步地，進行魚眼的測定，將相對於氯乙烯系樹脂 100 份而言的硬脂酸鋇 0.8 份、二氧化鈦 0.4 份、碳黑 0.05 份、苯二甲酸二辛酯 50 份、錫系穩定劑 2 份，以表面溫度 150°C 的 8 英吋輥子混練 5 分鐘，製作出厚度 0.2mm 之薄片，計算其 100cm<sup>2</sup> 內所含的魚眼數。

### [比較例 1~3]

### < 改質聚乙烯醇 G 之製造 >

首先將乙酸乙烯酯 3000g、甲醇 616.3g、馬來酸二甲酯 40.8g 及偶氮雙異丁腈 2.5g 裝入聚合罐，進行氮氣置換之後加熱昇溫至沸點，在聚合率達到 65%的時間點停止聚合。

接下來，藉由一般方法去除未反應的乙酸乙烯酯，並使用氫氧化鈉以一般方法將所得到的聚合物皂化。其後，在 90°C 熱風乾燥 90 分鐘，得到改質聚乙烯醇 G。

#### <改質聚乙烯醇 H 之製造>

首先，將乙酸乙烯酯 3000g、甲醇 76.7g、馬來酸二甲酯 50.1g 及偶氮雙異丁腈 2.5g 裝入聚合罐，進行氮氣置換之後加熱昇溫至沸點，在聚合率達到 46% 的時間點停止聚合。接下來，以一般方法去除未反應的乙酸乙烯酯，並使用氫氧化鈉以一般方法將所得到的聚合物皂化。其後，在 90°C 熱風乾燥 90 分鐘，得到改質聚乙烯醇 H。

#### <改質聚乙烯醇 I 之製造>

首先將乙酸乙烯酯 2289g、甲醇 71.0g、馬來酸二甲酯 5.0g 及偶氮雙異丁腈 2.5g 裝入聚合罐，進行氮氣置換之後加熱昇溫至沸點。然後在反應液溫度成為 60°C 以上時，從聚合罐上方花費 4 小時緩慢連續地滴入乙酸乙烯酯 711.0g、甲醇 15.0g 及馬來酸二甲酯 45.1g 的混合物。結束滴入 1 小時後，在聚合率達到 44% 的時間點停止聚合。

接下來，以一般方法去除未反應的乙酸乙烯酯，並使用氫氧化鈉調節反應溫度、反應時間及氫氧化鈉量，而以一般方法使所得到的聚合物皂化。然後，在進行皂化反應之後，於 90°C 熱風乾燥 90 分鐘，得到改質聚乙烯醇 I。

接著，使用以前述方法製造的改質聚乙烯醇 G~I，以與實施例 1~6 同樣的順序，進行溶解速度與不鏽鋼附着性的評估，以及氯乙烯單體的懸浮聚合。

#### [比較例 4]

除了將實施例 1 之改質聚乙烯醇 A 變更為市售的改質

聚乙烯醇 J(僅在分子末端具有雙鍵的改質聚乙烯醇、濃度 4 質量%的水溶液在 20°C 的黏度為 5.5mPa·s、平均皂化度為 70.2mol%、在波長 280nm 的吸光度為 1.3)這點以外，係以與實施例 1 相同的操作順序進行溶解速度與不鏽鋼附著性的評估，以及氯乙烯單體的懸浮聚合。

[比較例 5]

除了將實施例 1 之改質聚乙烯醇 A 變更為市售的改質聚乙烯醇 K(分子內具有雙鍵，濃度 4 質量%的水溶液在 20°C 的黏度為 10.8mPa·s、平均皂化度為 72.0mol%、在波長 280nm 的吸光度為 1.1)這點以外，係以與實施例 1 相同的操作順序進行溶解速度與不鏽鋼附著性的評估，以及氯乙烯單體的懸浮聚合。

[比較例 6]

除了將實施例 1 之改質聚乙烯醇 A 變更為市售的改質聚乙烯醇 L(僅在分子末端具有雙鍵，濃度 4 質量%的水溶液在 20°C 的黏度為 6.2mPa·s、平均皂化度為 72.0mol%、在波長 280nm 的吸光度為 0.8)這點以外，係以與實施例 1 相同的操作順序進行溶解速度與不鏽鋼附著性的評估，以及氯乙烯單體的懸浮聚合。

將以上的結果一併揭示於下述表 1 及表 2。

[表 1]

	實施例					
	1	2	3	4	5	6
PVA 特性分析						
分散劑名稱	A	B	C	D	E	F
水溶液黏度 (mPa·s)	10.2	6.0	12.3	27.1	16.5	22.8
皂化度 (mol%)	76.3	80.4	88.0	77.2	81.0	87.8
濁點 (°C)	85	90 以上	90 以上	88	90 以上	90 以上
吸光度 (ABS)	0.8	1.2	2.1	0.7	1.0	2.0
溶解操作性評估						
溶解率 (%)	100	100	100	100	100	100
不鏽鋼附着量 (g)	0.010	0.008	0.010	0.012	0.010	0.013
氣乙烯聚合配方						
水 (g)	12000	12000	12000	12000	12000	12000
氣乙烯單體 (g)	5000	5000	5000	5000	5000	5000
分散劑 1 (g)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
(添加量) (質量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
氣乙烯樹脂之分析結果						
容積比重 (g/mL)	0.59	0.59	0.58	0.58	0.59	0.59
平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	130	128	125	128	129	127
魚眼 (個)	1	0	1	1	1	0

[表 2]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
PVA 特性分析						
分散劑名稱	G	H	I	J	K	L
水溶液黏度 (mPa·s)	55.0	305.0	286.0	5.5	10.8	6.2
皂化度 (mol%)	77.0	80.0	86.0	70.2	72.0	72.0
濁點 (°C)	85	90 以上	90 以上	34	55	35
吸光度 (ABS)	1.1	1.9	1.6	1.3	1.0	0.7
溶解操作性評估						
溶解率 (%)	95	88	90	98	97	97
不鏽鋼附著量 (g)	0.030	0.033	0.034	0.023	0.020	0.025
氯乙烯聚合配方						
水 (g)	12000	12000	12000	12000	12000	12000
氯乙烯單體 (g)	5000	5000	5000	5000	5000	5000
分散劑 I (g)	3.0	3.0	3.0	5.0	3.3	8.0
(添加量) (質量%)	0.06	0.06	0.06	0.10	0.07	0.16
氯乙烯樹脂之分析結果						
容積比重 (g/mL)	0.55	0.59	0.57	0.44	0.46	0.40
平均粒徑 (μm)	137	132	140	148	133	128
魚眼 (個)	5	3	3	5	6	5

如上述表 1 及表 2 所示般，實施例 1~6 之改質聚乙烯醇與比較例 1~6 之改質聚乙烯醇相比，不鏽鋼附著較少，溶解速度也比較快。藉此確認了本發明之改質聚乙烯醇在氯乙烯系樹脂製造時的溶解操作性優異。再者，使用實施例 1~6 的改質聚乙烯醇所製造的氯乙烯系樹脂，相較於使用以往的改質聚乙烯醇所得的氯乙烯樹脂，容積比重較高、魚眼較少。

【圖式簡單說明】

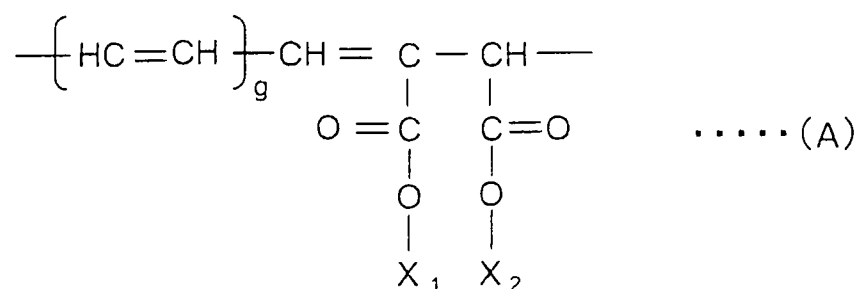
無

【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種懸浮聚合用分散劑，其係含有改質聚乙烯醇，該改質聚乙烯醇係具有下述化學式(A)所表示之構成單位，皂化度為 75mol% 以上而低於 90mol%，其 0.2 質量% 水溶液或水-甲醇混合溶液在 20°C、波長 280nm 的吸光度為 0.5~2.5，且以 JIS K 6726 所規定的方法測得的黏度為 4mPa·s 以上而小於 30mPa·s，



(式中，X<sub>1</sub> 與 X<sub>2</sub> 表示碳數 1~12 之烷基、氫原子或金屬原子，可相同或相異；g 表示 0~3 之整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之懸浮聚合用分散劑，其中前述改質聚乙烯醇的 0.2 質量% 水溶液或水-甲醇混合溶液在 20°C、波長 325nm 之吸光度為 0.02~0.20。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之懸浮聚合用分散劑，其中前述改質聚乙烯醇的 4 質量% 水溶液之濁點為 50°C 以上。
4. 一種氯乙烯系樹脂，其係使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之懸浮聚合用分散劑，藉由使氯乙烯單體或含氯乙烯單體的單體混合物分散於水中以進行懸浮聚合而得到，且容積比重為 0.50g/cc 以上。
5. 一種氯乙烯系樹脂之製造方法，其係藉由使氯乙烯單體

