

**公告本****發明專利說明書**

PD1072142(5)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96112643

(2009年11月16日修正)

※ 申請日期： 96.4.11

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

分散穩定劑

DISPERSION STABILIZER

|      |        |           |
|------|--------|-----------|
| 608F | 290/12 | (2006.01) |
|      | 16/06  | (2006.01) |
|      | 14/06  | (2006.01) |
|      | 2/16   | (2006.01) |

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可樂麗股份有限公司(株式会社クラレ)

KURARAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

和久井康明/WAKUI, YASUAKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 號

1621, Sakazu Kurashiki-City, Okayama-Pref., Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 加藤雅己/KATO, MASAKI
2. 新居真輔/NII, SHINSUKE
3. 齊藤靖知(齊藤靖知)/SAITOU, YASUTOMO
4. 仲前昌人/NAKAMAE, MASATO

國籍：(中文/英文)

1. ~4. 日本/Japan

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- |      |           |                |
|------|-----------|----------------|
| 1.日本 | 2006/4/12 | 特願 2006-109754 |
| 2.日本 | 2006/4/12 | 特願 2006-109755 |

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

### [課題]

本發明提供一種在使用於懸浮聚合或乳液聚合時具有優越的聚合穩定性之分散穩定劑。

### [解決手段]

藉由將聚乙烯醇系聚合物 (A) 以具有不飽和雙鍵之羧酸或該等之鹽加以酯化而得之在側鏈具有雙鍵的聚乙烯醇系聚合物 (B) 所構成之分散穩定劑，即可解決如上述之課題。另外，藉由將聚乙烯醇系聚合物 (A) 以在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽加以酯化而得之經羧酸改質的聚乙烯醇系聚合物 (C) 所構成之分散穩定劑，也可解決如上述之課題。

## 六、英文發明摘要：

The present invention provides a dispersion stabilizer with a superior stability of polymerization for suspension polymerization or emulsion polymerization.

To achieve the above objective, the said dispersion stabilizer comprises a polyvinyl alcohol polymer (B) having double bonds on its side chain obtained from an esterification of polyvinyl alcohol polymer (A) using carboxylic acids or their salts containing unsaturated double bonds. Furthermore, the said dispersion stabilizer also comprises a carboxylic acid-modified polyvinyl alcohol polymer (C) obtained from an esterification of polyvinyl alcohol polymer (A) using aliphatic carboxylic acids and/or aromatic carboxylic acids and their salts without olefinic unsaturated bonds in the molecule, the above objective is thus accomplished.

**七、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。

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於懸浮聚合或乳化聚合之分散穩定劑。更詳而言，本發明係關於在用於乙烯基系化合物之懸浮聚合或乳液聚合時，其係具有優越的聚合穩定性之分散穩定劑。

### 【先前技術】

迄今為止，聚乙烯醇系聚合物係廣泛地用作為乙烯基系化合物之懸浮聚合用和乳化聚合用之分散穩定劑。尤其是可用於聚氯乙烯樹脂（在下文中，也簡稱為「PVC樹脂」）之懸浮聚合用。

PVC樹脂由於其係具有優越的耐藥品性、電絕緣性等，再加上也具有優越的加工性，且可製成為硬質或軟質，因此具有用作為各種成型材料等廣泛的用途。

PVC樹脂係一般藉由：將氯乙烯等之單體（在下文中，將氯乙烯系單體也簡稱為「氯乙烯」），使用油溶性之聚合引發劑，在水性介質中及在分散穩定劑的存在下進行聚合的懸浮聚合法，且以工業化量產規模來製造。

在以懸浮聚合法製造PVC樹脂時，會影響到PVC樹脂之品質的因素係包括：PVC樹脂之聚合率、在聚合反應系統中的水與氯乙烯之比率、聚合溫度、聚合引發劑之種類和數量、聚合槽型式、聚合反應液之攪拌速度、分散穩定劑之種類等，其中，以受到分散穩定劑之種類的影響為最大。

用於氯乙烯的懸浮聚合之分散穩定劑，多半是使用聚乙

烯醇（在下文中，也簡稱為「PVA」）（發明專利文獻 1 至 4），且以提高氯乙烯在進行聚合時的穩定性（聚合穩定性）為目的，已提案一種將經熱處理的 PVA 用於聚合反應（發明專利文獻 1 至 3）之方法。然而，在使用迄今為止之分散穩定劑來實施氯乙烯之懸浮聚合時，在聚合穩定性方面並未獲得令人滿意的功效。

（發明專利文獻 1）日本特開昭第 51-45189 號公報

（發明專利文獻 2）日本特開平第 10-67806 號公報

（發明專利文獻 3）日本特開第 2004-250695 號公報

（發明專利文獻 4）日本特開平第 8-259609 號公報

另一方面，PVA 也廣泛地用作為不飽和單體之乳化聚合用分散劑，該 PVA 通常係使用皂化度為約 98 莫耳%之所謂的「完全皂化 PVA」、及皂化度為約 88 莫耳%之「部份皂化 PVA」。若係使用前者作為分散穩定劑時，雖然由於具有耐水性及流動性（高速塗佈性）而可獲得較佳的不飽和聚合物，但是由於分散穩定劑本身之界面活性能低，而具有例如水性介質之黏度會在低溫時上升、或產生凝膠化使得實施乳化聚合本身不容易進行之問題。相對地，若係使用後者作為分散穩定劑時，則雖然水性介質在低溫時的黏度上升、或會產生凝膠化之問題可獲得改善，但是所獲得之飽和聚合物在耐水性方面劣化之問題。雖然為改善此等問題而已採取兩者併用之 PVA、或使用具有兩者之中間性皂化度的 PVA 之方法，但是目前仍然未能達到可同時滿足在聚合時的穩定性及不飽和聚合物的耐水性之地步。

**【發明內容】**

〔所欲解決之技術問題〕

本發明係以提供一種在使用於懸浮聚合或乳化聚合時具有優越的聚合穩定性之分散穩定劑為其目的。

〔解決問題之技術方法〕

本發明之發明人等經專心反復進行研討結果發現：藉由將聚乙烯醇系聚合物（A）以具有不飽和雙鍵之羧酸或該等之鹽加以酯化所獲得之在側鏈具有雙鍵的聚乙烯醇系聚合物（B）所構成之分散穩定劑係可解決如上所述之課題者。另外，也發現：藉由將聚乙烯醇系聚合物（A）以在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽加以酯化所獲得之經羧酸改質的聚乙烯醇系聚合物（C）所構成之分散穩定劑係也可解決如上所述之課題者，因此達成本發明。

〔發明之功效〕

將本發明之分散穩定劑用於氯乙烯等之懸浮聚合時，則由於可將氯乙烯穩定地進行聚合，可達成例如可降低起因於聚合不穩定的塊化或污垢（scale）附著之優越功效，又可獲得粗粒少且具有尖銳的粒度分佈之聚合物微粒。另外，將本發明之分散穩定劑用於不飽和單體之乳化聚合時，也可將不飽和單體穩定地進行聚合，達成例如所製得之聚合物的過濾殘量少之優越功效。

**【實施方式】**

〔本發明之最佳實施方式〕

在本發明中，所使用的「具有不飽和雙鍵之羧酸」係包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、丙炔酸、2-戊烯酸、4-戊烯酸、2-庚烯酸、2-辛烯酸、桂皮酸、肉豆蔻酸、軟脂油酸、油酸、反油酸、異油酸（反 11-十八烯酸）、鱈油酸、芥子酸、二十四烯酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、油硬脂酸、十八碳四烯酸、花生油酸、二十碳五烯酸、鯨油酸、二十二碳六烯酸、山梨酸等之「不飽和一元羧酸」；順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、檸康酸、中康酸等之「不飽和二羧酸」；順丁烯二酸酐、反丁烯二酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐等之「不飽和羧酸酐」；丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、巴豆酸烷酯等之「不飽和羧酸烷酯」；順丁烯二酸一烷酯、反丁烯二酸一烷酯、伊康酸一烷酯等之「不飽和二羧酸一烷酯」；順丁烯二酸二烷酯、反丁烯二酸二烷酯、巴豆酸二烷酯等之「不飽和二羧酸二酯」。該等之羧酸係也可作成爲鹽來使用。羧酸或其鹽係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。

其他使用於本發明之「在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸」係包括：甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、環己烷甲酸、乙醯醋酸、乙醇酸、乳酸、抗壞血酸等之「脂肪族一元羧酸」；草酸（乙二酸）、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、酒石酸、蘋果酸等之「脂肪族二羧酸」；檸檬酸等之「脂肪族三羧酸」。

另外，「在分子內未含烯烴性不飽和鍵之芳香族羧酸」係包括：苯醋酸、苯甲酸、鄰甲苯甲酸、柳酸等之「芳香族一元羧酸」；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、對-羥基苯甲酸等之「芳香族二羧酸」。

該等之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸係也可作成爲鹽來使用。該等之中，特佳爲在分子內具有兩個以上羧基之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽。該脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。

若藉由將聚乙烯醇系聚合物（在下文中，聚乙烯醇系聚合物也簡稱爲「PVA系聚合物」）（A）加以酯化所獲得之在側鏈具有雙鍵的PVA系聚合物（B）、或經羧酸改質的PVA系聚合物（C），用作爲懸浮聚合用之分散穩定劑時，則PVA系聚合物（A）之皂化度較佳爲60莫耳%以上，更佳爲70莫耳%以上，至於該皂化度之上限則並無特殊限制。

另外，若藉由將PVA系聚合物（A）加以酯化所獲得之在側鏈具有雙鍵的PVA系聚合物（B）、或經羧酸改質的PVA系聚合物（C），用作爲乳化聚合用之分散穩定劑時，則PVA系聚合物（A）之皂化度較佳爲50莫耳%以上，更佳爲70莫耳%以上，進一步更佳爲80莫耳%以上，特佳爲83莫耳%以上，至於皂化度之上限則並無特殊限制。

另外，關於PVA系聚合物（A）之聚合度，雖然並無特殊限制，但是較佳爲100至8,000，更佳爲200至3,000，進一步更佳爲250至2,500。

在本發明中，用作為 PVA 系聚合物 (A) 之製造原料的乙烯酯系聚合物，係將乙烯酯系單體藉由採用整體 (bulk) 聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法、分散聚合法等之迄今為止所熟知的方法來加以聚合，即可製造。從工業上的觀點來看，較佳的聚合方法係溶液聚合法、乳化聚合法及分散聚合法。實施聚合操作時，也可採用分批法、半分批法及連續法中之任一聚合方式。

可用於聚合之「乙烯酯系單體」係包括例如：醋酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、支鏈烷羧酸乙烯酯等，該等之中，從工業上的觀點來看，則較佳為醋酸乙烯酯。

在聚合乙烯酯系單體時，只要不損及本發明之主旨範圍內，乙烯酯系單體也可與其他單體共聚合。可使用之單體，係包括例如：乙烯、丙烯、正丁烯、異丁烯等之「 $\alpha$ -烯烴」；丙烯酸及其鹽、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯等之「丙烯酸酯類」；甲基丙烯酸及其鹽；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、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯等之「甲基丙烯酸酯類」；丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、丙烯醯胺基丙烷磺酸及其鹽、丙烯醯胺基丙基二

甲基胺及其鹽或其四級鹽、N-羥甲基丙烯醯胺及其衍生物等之「丙烯醯胺衍生物」；甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺基丙烷磺酸及其鹽、甲基丙烯醯胺基丙基二甲基胺及其鹽或其四級鹽、N-羥甲基甲基丙烯醯胺及其衍生物等之「甲基丙烯醯胺衍生物」；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三級丁基乙烯基醚、十二基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等之「乙烯基醚」類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之「腈類」；氯乙烯、氟乙烯等之「鹵化乙烯類」；偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等之「鹵化亞乙烯類」；醋酸烯丙酯、氯丙烯等之「烯丙基化合物」；順丁烯二酸、伊康酸、反丁烯二酸等之「不飽和二羧酸及其鹽或其酯」；乙烯基三甲氧基矽烷等之「乙烯基矽烷基化合物」；醋酸異丙烯酯等。

另外，在聚合乙烯酯系單體時，也不妨以調節所製得之乙烯酯系聚合物之聚合度等為目的而與鏈轉移劑同時存在。「鏈轉移劑」係包括：乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛等之「醛類」；丙酮、甲基乙丁酮、己酮、環己酮等之「酮類」；2-羥基乙硫醇、十二基硫醇等之「硫醇類」；三氯乙烯、全氯乙烯等之「鹵化烴類」，其中，適合使用醛類及酮類。鏈轉移劑之添加量，係根據所添加的鏈轉移劑之鏈轉移常數及目的乙烯酯系聚合物之聚合度來決定，但是一般較佳為相對於乙烯酯系單體為 0.1 至 10 重量%。

在本發明中，也適合使用：將乙烯酯系單體以比通常為

高的溫度條件下聚合所獲得之乙烯酯系聚合物加以皂化所製得之 1,2-二醇鍵結含量為多的 PVA 系聚合物。在此情況，1,2-二醇鍵結含量，雖然並不受到特殊限制，但是較佳為 1.9 莫耳%以上，更佳為 2.0 莫耳%以上，進一步更佳為 2.1 莫耳%以上。

乙烯酯系聚合物之皂化反應，係可適用迄今為止之習知的氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉（甲氧鈉）等之鹼性觸媒、或對-甲苯磺酸等之酸性觸媒的加醇分解或水解反應。用於皂化反應之溶劑係包括：甲醇、乙醇等之「醇類」；醋酸甲酯、醋酸乙酯等之「酯類」；丙酮、甲基乙丁酮等之「酮類」；苯、甲苯等之「芳香族烴」等，該等係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。其中，溶劑使用甲醇或甲醇與醋酸甲酯之混合溶液，且在屬鹼性觸媒的氫氧化鈉的存在下實施皂化反應之方法係簡單且適合使用。

在本發明中，所使用的 PVA 系聚合物（A）也可在末端具有離子性官能基。該等之離子性官能基係包括羧基、磺酸基等，其中較佳為羧基。在該等之離子性基也包含其鹽，且從 PVA 系聚合物（A）較佳為屬水分散性的觀點來看，則較佳為鹼金屬鹽。在 PVA 系聚合物之末端部導入離子性官能基之方法，可使用在硫醋酸、氫硫基丙酸、3-氫硫基-1-丙烷磺酸鈉鹽等之硫醇化合物的存在下，將醋酸乙烯酯等之乙烯酯系單體進行聚合，並將所製得之聚合物加以皂化等之方法。

在本發明中，關於將 PVA 系聚合物（A）以具有不飽和

雙鍵之羧酸或其鹽、或在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸、芳香族羧酸或該等之鹽（在下文中，將該等單純地也簡稱為「羧酸（或其鹽）」）加以酯化之方法，並無特殊限制。其方法係包括例如：（i）將 PVA 系聚合物（A）在無水溶劑中，以懸浮狀態與羧酸或其鹽進行反應之方法；（ii）將羧酸或其鹽以粉末狀、或溶解或分散於甲醇、乙醇、丙醇等之醇或水後與漿體狀或粉末狀之 PVA 系聚合物（A）混合之後，在氮氣或空氣大氣下加熱處理以使其反應之方法；（iii）將羧酸或其鹽添加至糊狀聚醋酸乙烯酯使其皂化所製得之 PVA 系聚合物（A）加以加熱處理之方法；（iv）將 PVA 系聚合物（A）與羧酸或其鹽，藉由使用螺帶布拉班德（Ribbon Brabender）、V 型布拉班德（V Brabender）、亨謝爾混合機等加以乾式摻合後，使用班伯里混合機（Banbury mixer）、混合輥機、單螺桿或雙螺桿之擠出機和捏合機（kneader）等來加以熔融混合之方法等。其中，較佳為第（ii）項之經混合 PVA 系聚合物（A）與羧酸或其鹽之後，在氮氣大氣下進行加熱反應以使其反應之方法，及第（iv）項之將 PVA 系聚合物（A）與羧酸或其鹽加以熔融混合之方法。

關於如上所述之第（ii）項之方法中，將 PVA 系聚合物（A）與羧酸或其鹽之混合物加以加熱處理時之條件，雖然並無特殊限制，但是加熱處理時之溫度較佳為 60 至 190°C，更佳為 65 至 185°C，進一步更佳為 70 至 180°C。另外，加熱處理之時間較佳為 0.5 至 20 小時，更佳為 1 至 18 小時，進一步更佳為 1 至 16 小時。

關於如上所述之第 (iv) 項之方法中，將 PVA 系聚合物 (A) 與羧酸或其鹽加以熔融混合時之溫度較佳為 130 至 250 °C，更佳為 140 至 220 °C。將 PVA 系聚合物 (A) 與羧酸或其鹽在用於熔融混合之裝置內的滯留時間較佳為 1 至 15 分鐘，更佳為 2 至 10 分鐘。

也可以防止在加熱處理 PVA 系聚合物 (A) 與羧酸或其鹽時由於 PVA 分解、或在 PVA 之主鏈中形成聚烯烴 (polyene) 所引起之著色為目的，而將慣用的塑化劑與 PVA 混合以降低加熱處理時之溫度。該「塑化劑」係包括例如：甘油、二甘油、聚乙二醇、聚丙二醇、山梨醇等之「多元醇」；經在該等之醇加成環氧乙烷之化合物；水；糖類；聚醚類；醯胺化合物等，且該等係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。該等塑化劑之使用量，相對於 100 重量份之 PVA 系聚合物，通常為 1 至 300 重量份，更佳為 1 至 200 重量份，進一步更佳為 1 至 100 重量份。

另外，在加熱處理 PVA 系聚合物 (A) 與具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽時，也可混合聚合抑制劑來加熱處理，以防止具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽、或 PVA 系聚合物 (A) 在加熱處理時，由於熱聚合而產生凝膠。該「聚合抑制劑」係包括例如：氫醌、氫醌一甲基醚等之「酚系聚合抑制劑」，啡噻吡 (phenothiazine)、N,N-二苯基對-苯二胺等。聚合抑制劑之混合量，相對於 100 重量份之 PVA 系聚合物，較佳為 0.00001 至 10 重量份，更佳為 0.0001 至 1 重量份。

此外，在加熱處理 PVA 系聚合物 (A) 與羧酸或其鹽時

，若相對於 100 重量份之 PVA 系聚合物 (A) 而使其以 0.003 至 3 重量 % 之比率含有鹼金屬離子時，即可抑制 PVA 系聚合物 (A) 之熱變質、熱分解、膠體化、著色等，因而為佳。鹼金屬離子係包括例如：鉀離子、鈉離子、鎂離子等，該等係主要以醋酸、丙酸等之低碳脂肪酸之鹽的形態存在，另外，若 PVA 系聚合物 (A) 具有羧基或磺酸基時，則以該等之官能基之鹽的形態存在。另外，PVA 系聚合物中之鹼金屬離子的含量，係可以原子吸光法來測定。

在本發明中，為促進使用羧酸或其鹽的 PVA 系聚合物 (A) 之酯化，也可在經混合可作用如同觸媒之酸性物質或鹼性物質的狀態下，將 PVA 系聚合物 (A) 與具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽加以加熱處理。該「酸性物質」係包括例如：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等之「無機酸」；甲酸、醋酸、草酸、對-甲苯磺酸等之「有機酸」；對-甲苯磺酸吡啶鎊、氯化銨等之「鹽」；氯化鋅、氯化鋁、三氯化鐵、二氯化錫、四氯化錫、三氟化硼二乙基醚錯合物等之「路以士酸」等，且該等係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。另外，該「鹼性物質」係包括：氫氧化鈉、氫氧化鉀等之「鹼金屬氫氧化物」；碳酸鈉、碳酸鉀等之「鹼金屬碳酸鹽」；氧化鋇、氧化銀等之「金屬氧化物」；氫化鈉、氫化鉀等之「鹼金屬氫化物」；甲醇鈉、乙醇鈉等之「鹼金屬烷氧化物」；胺化鈉、胺化鉀等之「鹼金屬胺化物」等，且該等係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。一般而言，該等之酸性物質和鹼性物質之混合量，相對於 100 重量份之 PVA 系聚合物，

較佳為 0.0001 至 5 重量份。

在本發明中，PVA 系聚合物 (A) 係可單獨使用、或混合特性不同的兩種以上之 PVA 系聚合物 (A) 來使用。

將 PVA 系聚合物 (A) 以具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽加以酯化，即可製得在側鏈具有雙鍵的 PVA 系聚合物 (B)。由具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽之改質量，係可藉由例如將 PVA 系聚合物 (B) 溶解於 d6-DMSO 溶劑，將其以  $^1\text{H-NMR}$  (核磁共振) 加以測定，然後解析源於雙鍵的信號之方法，或以高速液相層析法測定未反應羧酸之方法等來計算得。

在本發明中，PVA 系聚合物 (B) 和 PVA 系聚合物 (C)，係藉由酯化所導入的羧酸或其鹽之改質量，相對於 PVA 系聚合物 (A) 之每一單體單元，較佳為 0.01 至 50 莫耳%，更佳為 0.01 至 25 莫耳%，進一步更佳為 0.02 至 20 莫耳%，特佳為 0.05 至 15 莫耳%。

在本發明中，若 PVA 系聚合物 (B) 為將 PVA 系聚合物 (A) 以不飽和二羧酸類加以酯化的 PVA 系聚合物時，或若 PVA 系聚合物 (C) 為將 PVA 系聚合物 (A) 以二羧酸類或三羧酸類加以酯化的 PVA 系聚合物時，則為提高其水溶性，也適合實施將未參與酯鍵結的一方之羧基，與 1 至 3 價的金屬氫氧化物、鹽類、烷氧化物、氨、銨鹽、胺鹽、胺鹽類中之任一者進行反應之方法。

PVA 系聚合物 (B) 或 PVA 系聚合物 (C)，係用作為懸浮聚合用之分散穩定劑，特別適合使用於乙烯基系化合物之懸浮聚合。該「乙烯基系化合物」係包括：氯乙烯等之「

鹵化乙烯」；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之「乙烯酯」；丙烯酸、甲基丙烯酸、該等之酯及鹽；順丁烯二酸、反丁烯二酸、該等之酯及酐；苯乙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。該等之中，尤其是將氯乙烯以單獨，或將氯乙烯及可與氯乙烯共聚合的單體一起進行懸浮聚合時，則特別適合使用。該「可與氯乙烯共聚合的單體」係包括：醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之「乙烯酯」；（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯等之「（甲基）丙烯酸酯」；乙烯、丙烯等之「 $\alpha$ -烯烴」；順丁烯二酸酐、伊康酸酐等之「不飽和二羧酸類」；丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。

乙烯基系化合物之懸浮聚合，可使用傳統慣用於氯乙烯單體等之聚合的油溶性或水溶性之聚合引發劑。該「油溶性之聚合引發劑」係包括例如：過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧二碳酸二乙氧基乙酯等之「過碳酸酯化合物」；過氧新癸酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級己酯、過氧新癸酸 $\alpha$ -異丙苯酯等之「過酯化合物」；乙醯基環己基磺醯基過氧化物、醋酸2,4,4-三甲基戊基-2-過氧基苯氧基酯、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、月桂醯過氧化物等之「過氧化物」；偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、偶氮雙（4-2,4-二甲基戊腈）等之「偶氮（azo）化合物」等。該「水溶性之聚合引發劑」係包括例如：過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫、氫過氧化異丙苯等。該等之油溶性或水溶性之聚合引發劑係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。

在進行乙烯基系化合物之懸浮聚合時，必要時可對聚合反應系統加入其他各種添加劑。該「添加劑」係包括例如：醛類、鹵化烴類、硫醇類等之「聚合調節劑」；酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等之「聚合抑制劑」等。另外，也可任意加入 pH 調整劑、交聯劑等。

在乙烯基系化合物之懸浮聚合時，其聚合溫度並無特殊的限制，可為約 20°C 之低溫度，也可調整成超過 90°C 之高溫度。另外，為提高聚合反應系統之除熱效率而使用附有回流冷凝器的聚合器之措施也是適合採取的實施模式之一。

將 PVA 系聚合物 (B) 或 PVA 系聚合物 (C) 用作為乳化聚合用之分散穩定劑時，其使用量並無特殊限制，相對於用於乳化聚合的 100 重量份之不飽和單體，以固體成份換算計，則較佳為使用 1 至 20 重量份，更佳為 2 至 15 重量份，特佳為 3 至 13 重量份之範圍。當將 PVA 系聚合物 (B) 作為分散穩定劑，且使用以如上所述之範圍內之數量時，則可更進一步提高聚合穩定性。

該「不飽和單體」係包括：乙烯、丙烯、異丁烯等之「烯烴類」；氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等之「鹵化烯烴」；甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等之「乙烯酯」；丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸 2-羥基乙酯等之「丙烯酸酯」；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯等

之「甲基丙烯酸酯」；丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯及該等之四級化物。並且，包括：丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸及其鈉鹽等之「丙烯醯胺系單體」；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對-苯乙烯磺酸及鈉、鉀鹽等之「苯乙烯系單體」；N-乙炔基吡咯啉酮；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等之「二烯系單體」。該等之不飽和單體係可單獨使用、或其兩種以上組合併用。較佳的不飽和單體之聚合物係包括：聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、(甲基)丙烯酸酯系(共)聚合物。

對於本發明之由 PVA 系聚合物 (B) 或 PVA 系聚合物 (C) 所構成之分散穩定劑，必要時可混合在懸浮聚合及乳化聚合時慣用的防腐劑、防黴劑、抗結塊劑、消泡劑等之添加劑。

將本發明之分散穩定劑使用於懸浮聚合或乳化聚合時，分散穩定劑雖然可單獨使用，但是也可與：甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素等之「水溶性纖維素酯」；聚乙烯醇、明膠等之水溶性聚合物；山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、環氧乙烷-環氧丙烷嵌段聚合物等之「油溶性乳化劑」；以及聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧化乙烯甘油油酸酯、月桂酸鈉等之「水溶性乳化劑」等一起使用。

另外，將本發明之分散穩定劑使用於懸浮聚合時，係可與水溶性或水分散性之分散穩定助劑併用，該分散穩定助劑

適合使用皂化度為少於 65 莫耳%，聚合度為 50 至 750，較佳為皂化度為 30 至 60 莫耳%且聚合度為 180 至 650 之部份皂化 PVA。另外，分散穩定助劑也可為經藉由導入羧酸或磺酸的離子性基等而賦予自乳化性者。

併用分散穩定助劑時，分散穩定劑與分散穩定助劑之添加量重量比（分散穩定劑/分散穩定助劑），由於係視所使用的分散穩定劑種類等而變化，因此不能一概而規定，但是較佳為 95/5 至 20/80 之範圍，特佳為 90/10 至 30/70。分散穩定劑與分散穩定助劑係可於聚合初期滙總加入，或在聚合途中分次加入。

#### 《實施例》

在下文中，以實施例更詳細說明本發明。在下列實施例及比較例中，除非另有特別加註，「份和%」係分別代表「重量份和重量%」。

#### [實施例 1]

#### (PVA 系聚合物 (B) 之合成-加熱處理法)

將 100 重量份之聚合度為 700、皂化度為 70 莫耳%之 PVA 系聚合物 (A) 粉末，添加至將 5 重量份之反丁烯二酸溶解於 200 重量份之甲醇的溶液中以使其膨潤後，在減壓下在 40°C 溫度乾燥 24 小時。接著，在氮氣大氣下在 130°C 實施加熱處理 1 小時後，使用四氫呋喃 (THF) 實施莎利特式 (Soxhlet) 洗淨，以製得 PVA 系聚合物 (B)。將該 PVA 系聚合物 (B) 溶解於 d6-DMSO 溶劑中，然後實施 1H-NMR (核磁共振) 測定，結果在 6.5 ppm 觀測得源於雙鍵之信號

。羧酸對於 PVA 系聚合物 (B) 之改質量為 0.5 莫耳%。另外，以原子吸光法測定所製得之 PVA 系聚合物 (B) 中之鹼金屬離子量，結果觀測得可能為源於皂化副產物的鈉離子，且若換算成醋酸鈉時，則其係 1.5 重量%。

#### ( 氯乙烯之懸浮聚合 )

將藉由如上所述之方法所製得之 PVA 系聚合物 (B)，以相當於相對於氯乙烯為 600 ppm 之數量，溶解於去離子水中，以調製得分散穩定劑。將藉此所製得之 1,150 克之分散穩定劑，加入於容量 5 公升的玻璃襯裏製高壓釜。接著，在玻璃襯裏製高壓釜加入 1.5 克之過氧二碳酸二異丙酯的 70% 甲苯溶液。然後加以除氣，直至高壓釜內壓力到達 0.0067 MPa 為止以移除氧氣後，加入 1,000 克之氯乙烯，使高壓釜內之內容物升溫至 57°C，然後在攪拌下開始聚合。聚合開始時的高壓釜內壓力為 0.83 MPa。在聚合開始後經過 7 小時，高壓釜內壓力到達 0.44 MPa 時則停止聚合，移除未反應的氯乙烯後，取出聚合漿體，在 65°C 實施乾燥過夜，以製得氯乙烯聚合物微粒。

#### ( 氯乙烯聚合物微粒之評估 )

氯乙烯聚合物微粒係根據下列方法來測定平均粒徑、粒度分佈及污垢附著量。將其評估結果展示於表 1。

##### ( 1 ) 氯乙烯聚合物微粒之平均粒徑

使用泰勒標準篩制 ( Tyler mesh ) 之金屬網，以乾式篩分析法測定粒度分佈，且計算得平均粒徑。

##### ( 2 ) 氯乙烯聚合物微粒之粒度分佈

以重量%表示 JIS 標準篩 42 篩號上的含量。數字愈小、粗粒愈少，代表粒度分佈是呈尖銳且具有優越的聚合穩定性。

### (3) 污垢附著量

以目視觀察將聚合物漿體由聚合槽取出後，在聚合槽內壁的污垢之附著狀態，並以下列基準進行評估：

- ◎：幾乎並無污垢附著，
- ：污垢之附著少，
- X：白色的污垢附著明顯。

#### [ 實施例 2 至 12 ]

除使用如表 1 所示之 PVA 系聚合物 (A) 與羧酸，且以如表 1 所示之條件實施加熱處理以外，其係使用以與實施例 1 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (B)，且以與實施例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，以製得氯乙烯聚合物微粒。氯乙烯聚合物微粒之評估結果係展示於表 1。

#### [ 比較例 1 ]

雖然將 PVA 系聚合物 (A) 粉末直接用作為分散穩定劑，並以與實施例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，但是因為氯乙烯發生結塊化而無法進行聚合，以致不能製得氯乙烯聚合物微粒。

#### [ 比較例 2 和 3 ]

除將如表 1 所示之 PVA 系聚合物 (A) 粉末加入於未含反丁烯二酸之甲醇溶液並實施加熱處理以外，其餘則以與實施例 1 相同的方式合成 PVA 聚合物，並使用其且以與實施

例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，以製得氯乙烯聚合物微粒。將其結果展示於表 1。具有粗粒且不能製得均勻的聚合物微粒，另外，污垢附著量也多，無法進行穩定的聚合。

[ 比較例 4 ]

除未實施加熱處理以外，雖然其餘則以與實施例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，但是因為氯乙烯發生結塊化而無法進行聚合，以致不能製得氯乙烯聚合物微粒。

[ 實施例 13 ]

( PVA 系聚合物 ( C ) 之合成 - 加熱處理法 )

將 100 重量份之聚合度為 750、皂化度為 72 莫耳%之 PVA 系聚合物 ( A ) 粉末，添加至將 5 重量份之丙二酸溶解於 200 重量份之甲醇的溶液並使其膨潤後，在減壓下在 40℃ 溫度乾燥 24 小時。接著，在氮氣大氣下在 140℃ 實施教熱處理 2 小時後，使用四氫呋喃 ( THF ) 實施莎利特式洗淨，以製得 PVA 系聚合物 ( C )。羧酸對於 PVA 系聚合物 ( C ) 之改質量為 0.8 莫耳%。另外，以原子吸光法測定所製得之 PVA 系聚合物 ( C ) 中之鹼金屬離子量，結果觀測得可能為源於皂化副產物的鈉離子，且若換算成醋酸鈉時，其係 0.5 重量%。

( 氯乙烯之懸浮聚合 )

將藉由如上所述之方法所製得之 PVA 系聚合物 ( C )，以相當於相對於氯乙烯為 800 ppm 之數量，溶解於去離子水中，以調製得分散穩定劑。將藉此所製得之 1,150 克之分散

穩定劑，添加至容量 5 公升的玻璃襯裏製高壓釜中。接著，在玻璃襯裏製高壓釜加入 1.5 克之過氧二碳酸二異丙酯的 70% 甲苯溶液。然後加以除氣，直至高壓釜內壓力到達 0.0067 MPa 為止以移除氧氣後，加入 1,000 克之氯乙烯，使高壓釜內之內容物升溫至 57°C，然後在攪拌下開始聚合。聚合開始時的高壓釜內壓力為 0.83 MPa。在聚合開始後經過 7 小時，高壓釜內壓力到達 0.44 MPa 時則停止聚合，移除未反應的氯乙烯後，取出聚合漿體，在 65°C 實施乾燥過夜，以製得氯乙烯聚合物微粒。

[ 實施例 14 至 20 ]

除使用如表 1 所示之 PVA 系聚合物 (A) 與羧酸，且以如表 1 所示之條件實施加熱處理以外，使用以與實施例 13 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (C)，且以與實施例 13 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，以製得氯乙烯聚合物微粒。氯乙烯聚合物微粒之評估結果係展示於表 1。

[ 比較例 5 ]

除未實施加熱處理以外，雖然其餘則以與實施例 13 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，但是因為氯乙烯發生結塊化而無法進行聚合，以致不能製得氯乙烯聚合物微粒。

表 1

|        | PVA (A) |     |                  | 加熱處理條件 |     | 羧酸 <sup>1)</sup> | 改質量   | 氯乙烯聚合物     |      |      |
|--------|---------|-----|------------------|--------|-----|------------------|-------|------------|------|------|
|        | 聚合度     | 皂化度 | 鈉量 <sup>2)</sup> | 溫度     | 時間  |                  |       | 平均粒徑       | 粒度分佈 | 污垢附著 |
|        |         | 莫耳% | 重量%              | °C     | 小時  |                  |       | 莫耳%        | 微米   | %    |
| 實施例 1  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 1   | 反丁烯二酸 (5)        | 0.5   | 137        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 2  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 1   | 順丁烯二酸 (2)        | 0.4   | 140        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 3  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 1   | 丙烯酸 (5)          | 1.2   | 158        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 4  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 1   | 巴豆酸 (5)          | 1.0   | 153        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 5  | 700     | 60  | 1.5              | 130    | 1.5 | 反丁烯二酸 (5)        | 0.5   | 165        | 1.0  | ◎    |
| 實施例 6  | 2,000   | 80  | 0.5              | 130    | 1   | 反丁烯二酸 (1)        | 0.3   | 134        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 7  | 700     | 70  | 1.5              | 100    | 1   | 順丁烯二酸 (0.1)      | 0.005 | 190        | 3.0  | ○    |
| 實施例 8  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 2   | 順丁烯二酸 (20)       | 5.0   | 122        | 2.0  | ○    |
| 實施例 9  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 2   | 順丁烯二酸 (50)       | 12.0  | 112        | 2.0  | ○    |
| 實施例 10 | 700     | 70  | 3.5              | 130    | 2   | 順丁烯二酸 (100)      | 30.0  | 188        | 3.0  | ○    |
| 實施例 11 | 700     | 70  | 0.5              | 120    | 4   | 伊康酸 (1)          | 0.2   | 140        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 12 | 2,000   | 80  | 0.5              | 80     | 2   | 順丁烯二酸酐 (1)       | 0.4   | 135        | 0.0  | ◎    |
| 比較例 1  | 700     | 70  | 1.5              | 無      | 無   | -                | -     | 因結塊化以致不能聚合 |      |      |
| 比較例 2  | 700     | 70  | 1.5              | 130    | 1   | -                | -     | 256        | 10.0 | X    |
| 比較例 3  | 2,000   | 80  | 0.5              | 130    | 1   | -                | -     | 177        | 5.0  | X    |
| 比較例 4  | 700     | 70  | 1.5              | 無      | 無   | 反丁烯二酸 (5)        | -     | 因結塊化以致不能聚合 |      |      |
| 實施例 13 | 750     | 72  | 0.5              | 140    | 2   | 丙二酸 (5)          | 0.8   | 165        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 14 | 750     | 72  | 0.5              | 140    | 2   | 己二酸 (5)          | 0.6   | 162        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 15 | 750     | 72  | 0.5              | 140    | 2   | 丙酸 (5)           | 0.5   | 187        | 2.0  | ○    |
| 實施例 16 | 750     | 72  | 0.5              | 140    | 4   | 己二酸 (50)         | 10.5  | 151        | 0.5  | ◎    |
| 實施例 17 | 750     | 72  | 0.5              | 140    | 4   | 己二酸 (100)        | 26.0  | 172        | 1.0  | ○    |
| 實施例 18 | 750     | 72  | 0.5              | 100    | 2   | 己二酸 (0.5)        | 0.005 | 182        | 1.2  | ○    |
| 實施例 19 | 2,400   | 80  | 0.2              | 140    | 2   | 己二酸 (10)         | 1.4   | 143        | 0.0  | ◎    |
| 實施例 20 | 2,400   | 80  | 0.2              | 140    | 2   | 鄰苯二甲酸 (10)       | 1.0   | 153        | 0.0  | ◎    |
| 比較例 5  | 750     | 72  | 0.5              | 無      | 無   | 丙二酸 (5)          | -     | 因結塊化以致不能聚合 |      |      |

1) ( ) 內之數字係相對於 100 重量份之 PVA (A) 之  
混合量 (重量份)

2) 醋酸鈉換算

[ 實施例 21 ]

( PVA 系聚合物 (B) 之合成-熔融混合法 )

對於 100 重量份之聚合度為 500、皂化度為 74 莫耳%之 PVA 系聚合物 (A) 粉末，將 1 重量份之反丁烯二酸加以乾式混合，並使用實驗室塑膠磨 ( Laboratory Plastomill ) 在 203°C 溫度加以熔融混合 2 分鐘，然後使用 THF 將混合物加以莎利特式洗淨，以製得 PVA 系聚合物 (B)。將 PVA 系聚合物 (B) 溶解於 d6-DMSO 溶劑中，然後實施 1H-NMR (

核磁共振) 測定，結果觀測得源於雙鍵之信號為 6.5 ppm。  
羧酸對於 PVA 系聚合物 (B) 之改質量為 0.5 莫耳 %。

( 氯乙烯之懸浮聚合 )

以與實施例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，然後將所製得之氯乙烯聚合物微粒以與實施例 1 相同的方式進行評估。其評估結果係展示於表 2。

[ 實施例 22 和 23 ]

除使用如表 2 所示之羧酸，且以如表 2 所示之條件實施加熱處理以外，使用以與實施例 21 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (B)，且以與實施例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，以製得氯乙烯聚合物微粒。氯乙烯聚合物微粒之評估結果係展示於表 2。

[ 比較例 6 ]

除並未將反丁烯二酸加以乾式混合，及以如表 2 所示之條件實施熔融混合以外，雖然使用以與實施例 21 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (B)，且以與實施例 1 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，但是因為氯乙烯發生結塊化而無法進行聚合，以致不能製得氯乙烯聚合物微粒。

[ 實施例 24 ]

( PVA 系聚合物 (C) 之合成-熔融混合法 )

相對於 100 重量份之聚合度為 550、皂化度為 74 莫耳 % 之 PVA 系聚合物 (A) 粉末，與 1 重量份之戊二酸加以乾式混合，並使用實驗室塑膠磨在 200°C 溫度加以熔融混合 2 分鐘，然後使用 THF 將混合物加以莎利特式洗淨，以製得 PVA

系聚合物 (C)。羧酸對於 PVA 系聚合物 (C) 之改質量為 0.5 莫耳 %。

( 氯乙烯之懸浮聚合 )

以與實施例 13 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，然後將所製得之氯乙烯聚合物微粒以與實施例 13 相同的方式進行評估。其結果係展示於表 2。

[ 實施例 25 ]

除取代 1 重量份之戊二酸而使用 1 重量份之己二酸，且以如表 2 所示之條件實施加熱處理以外，使用以與實施例 24 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (C)，且以與實施例 11 相同的方式實施氯乙烯之懸浮聚合，以製得氯乙烯聚合物微粒。氯乙烯聚合物微粒之評估結果係展示於表 2。

表 2

|        | PVA (A) |     |                  | 熔融混合條件 |    | 羧酸 <sup>1)</sup> | 改質量 | 氯乙烯聚合物 |      |            |
|--------|---------|-----|------------------|--------|----|------------------|-----|--------|------|------------|
|        | 聚合度     | 皂化度 | 鈉量 <sup>2)</sup> | 溫度     | 時間 |                  |     | 平均粒徑   | 粒度分佈 | 污垢附著量      |
|        |         | 莫耳% | 重量%              |        |    |                  |     |        |      |            |
| 實施例 21 | 500     | 74  | 1.2              | 203    | 2  | 反丁烯二酸 (1.5)      | 0.5 | 152    | 0.0  | ◎          |
| 實施例 22 | 500     | 74  | 1.2              | 195    | 2  | 順丁烯二酸 (0.5)      | 0.2 | 149    | 0.0  | ◎          |
| 實施例 23 | 500     | 74  | 1.2              | 195    | 2  | 伊康酸 (1)          | 0.4 | 145    | 0.0  | ◎          |
| 比較例 6  | 500     | 74  | 1.2              | 210    | 2  | -                | -   | -      | -    | 因結塊化以致不能聚合 |
| 實施例 24 | 550     | 74  | 0.6              | 200    | 2  | 戊二酸 (1.5)        | 0.5 | 152    | 0.0  | ◎          |
| 實施例 25 | 550     | 74  | 0.6              | 198    | 2  | 己二酸 (1.5)        | 0.4 | 149    | 0.0  | ◎          |

1) ( ) 內之數字係相對於 100 重量份之 PVA (A) 之混合量 (重量份)

2) 醋酸鈉換算

## 〔實施例 26〕

## (PVA 系聚合物 (B) 之合成-加熱處理法)

除使用聚合度為 1,700、皂化度為 98.5 莫耳%之 PVA 系聚合物 (A) 粉末、及 1 重量份之反丁烯二酸作為具有不飽和雙鍵之羧酸，且以如表 3 所示之條件來實施加熱處理以外，其餘則以與實施例 1 相同的方式合成 PVA 系聚合物 (B)。

## (醋酸乙烯酯之乳化聚合)

在具備攪拌機、回流冷卻管、滴液漏斗、氮氣導入管及溫度計的容量為 1 公升的玻璃製反應器中，裝入 312 克之經調整濃度為 2.5% 之 PVA 系聚合物 (B)，然後將溫度調整為 60°C 後，加入 26 克之醋酸乙烯酯、15 克之酒石酸鈉的 20% 水溶液，並將系統內以氮氣予以取代。邊以 200 rpm 攪拌反應器之內容物、邊以歷時 2.5 小時連續地逐滴加入 30 克之 5% 過氧化氫水以實施聚合。自聚合開始經過 30 分鐘後確認初期聚合已結束，再以為期 2 小時連續地添加 234 克之醋酸乙烯酯以使聚合完成，以製得固體成份濃度為 48% 之聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所製得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則為如 0.1% (固體成份) 之少，且也具有極優越的聚合時之穩定性。其結果係展示於表 3。

## 〔實施例 27 和 28〕

除使用如表 3 所示之羧酸以外，使用以與實施例 26 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (B)，且以與實施例 26

相同的方式實施醋酸乙烯酯之乳化聚合，以製得聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所獲得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則為如 0.2%（固體成份）之少，且也具有極優越的聚合時之穩定性。其結果係展示於表 3。

〔實施例 29〕

除 PVA 系聚合物（A）使用聚合度為 1,700、皂化度為 98.5 莫耳%、1,2-二醇鍵結量為 2.2 莫耳%之 PVA 以外，使用以與實施例 23 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物（B），且以與實施例 26 相同的方式實施醋酸乙烯酯之乳化聚合，以製得聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所獲得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則為如 0.05%（固體成份）之少，並且，也具有極其優越的聚合時之穩定性。將其結果展示於表 3。

〔比較例 7〕

除並未使用反丁烯二酸以外，使用以與實施例 26 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物（B），且以與實施例 26 相同的方式實施醋酸乙烯酯之乳化聚合，以製得聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所獲得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則為 20%（固體成份），且不能穩定進行乳化聚合。將其結果展示於表 3。

〔實施例 30〕

（PVA 系聚合物（C）之合成-加熱處理法）

除使用聚合度為 1,700、皂化度為 98.5 莫耳%之 PVA 系聚合物（A）粉末、及使用 1 重量份之丙二酸作為羧酸，且

以如表 3 所示之條件實施加熱處理以外，其餘則以與實施例 13 相同的方式合成 PVA 系聚合物 (C)。

(醋酸乙烯酯之乳化聚合)

在具備攪拌機、回流冷卻管、滴液漏斗、氮氣導入管及溫度計之容量為 1 公升的玻璃製反應器，裝入 312 克之經調整濃度為 2.5% 之 PVA 系聚合物 (C)，然後將溫度調整為 60°C 後，加入 26 克之醋酸乙烯酯、15 克之酒石酸鈉的 20% 水溶液，並將系統內以氮氣予以取代。邊以 200 rpm 攪拌反應器之內容物、邊以爲期 2.5 小時連續地逐滴加入 30 克之 5% 過氧化氫水以實施聚合。自聚合開始經 30 分鐘後確認初期聚合已結束，再以爲期 2 小時連續地添加 234 克之醋酸乙烯酯以使聚合完成，以製得固體成份濃度為 48% 之聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所製得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則爲如 0.2% (固體成份) 之少，且也具有極優越的聚合時之穩定性。其結果係展示於表 3。

[ 實施例 31 ]

除取代丙二酸而使用己二酸以外，使用以與實施例 30 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (C)，且以與實施例 30 相同的方式實施醋酸乙烯酯之乳化聚合，以製得聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所獲得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則爲如 0.3% (固體成份) 之少，且也具有極優越的聚合時之穩定性。其結果係展示於表 3。

[ 實施例 32 ]

除 PVA 系聚合物 (A) 係使用聚合度為 1,700、皂化度為 98.5 莫耳%、1,2-二醇鍵結量為 2.2 莫耳%之 PVA、取代丙二酸而使用己二酸作為羧酸以外，使用以與實施例 30 相同的方式所合成之 PVA 系聚合物 (C)，且以與實施例 30 相同的方式實施醋酸乙烯酯之乳化聚合，以製得聚醋酸乙烯酯樹脂乳液。將所獲得之乳液以 200 篩號之不銹鋼製金屬網加以過濾，結果過濾殘量則為如 0.03% (固體成份) 之少，且也具有極優越的聚合時之穩定性。其結果係展示於表 3。

表 3

|        | PVA (A) |      |                       |                  | 加熱處理條件 |    | 羧酸 <sup>1)</sup> | 改質量<br>莫耳% | 醋酸乙烯酯樹脂乳液<br>過濾殘量<br>% |
|--------|---------|------|-----------------------|------------------|--------|----|------------------|------------|------------------------|
|        | 聚合度     | 皂化度  | 1,2-Gly <sup>2)</sup> | 鈉量 <sup>3)</sup> | 溫度     | 時間 |                  |            |                        |
|        |         | 莫耳%  | 莫耳%                   | 重量%              | °C     | 小時 |                  |            |                        |
| 實施例 26 | 1,700   | 98.5 | -                     | 0.3              | 130    | 1  | 反丁烯二酸 (4)        | 0.5        | 0.1                    |
| 實施例 27 | 1,700   | 98.5 | -                     | 0.3              | 130    | 1  | 順丁烯二酸 (3)        | 0.7        | 0.2                    |
| 實施例 28 | 1,700   | 98.5 | -                     | 0.3              | 130    | 1  | 伊康酸 (2)          | 0.3        | 0.1                    |
| 實施例 29 | 1,700   | 98.5 | 2.2                   | 0.3              | 130    | 1  | 反丁烯二酸 (4)        | 0.5        | 0.05                   |
| 比較例 7  | 1,700   | 98.5 | -                     | 0.3              | 130    | 1  | -                | -          | 20.0                   |
| 實施例 30 | 1,700   | 98.5 | -                     | 0.1              | 140    | 1  | 丙二酸 (5)          | 0.8        | 0.2                    |
| 實施例 31 | 1,700   | 98.5 | -                     | 0.1              | 140    | 1  | 己二酸 (5)          | 0.9        | 0.3                    |
| 實施例 32 | 1,700   | 98.5 | 2.2                   | 0.1              | 140    | 1  | 己二酸 (5)          | 1.2        | 0.03                   |

1) ( ) 內之數字係相對於 100 重量份之 PVA (A) 之混合量 (重量份)

2) 1,2-Gly (1,2-二醇) 鍵結量

3) 醋酸鈉換算

本發明之分散穩定劑，由於用於懸浮聚合時具有優越的聚合穩定性，起因於聚合不穩定的結塊化（blocking）或污垢的附著將降低，可製得粗粒少而具有尖銳的粒度分佈之聚合物微粒，或由於用於乳化聚合時具有優越的聚合穩定性，可製得過濾殘量少的聚合物，因此在工業上極其有用。

## 十、申請專利範圍：

102年6月21日修正本

1. 一種分散穩定劑，係藉由將聚乙烯醇系聚合物（A）以具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽加以酯化所獲得之在側鏈具有雙鍵的聚乙烯醇系聚合物（B）所構成。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之分散穩定劑，其中在側鏈具有雙鍵的聚乙烯醇系聚合物（B），其由具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽改質之改質量係相對於聚乙烯醇系聚合物（A）之每一單體單元為 0.01 至 50 莫耳%。
3. 一種分散穩定劑，係藉由將聚乙烯醇系聚合物（A）以在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽加以酯化所獲得之經羧酸改質的聚乙烯醇系聚合物（C）所構成。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之分散穩定劑，其中在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽，係在分子內具有兩個以上羧基之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽。
5. 如申請專利範圍第 3 項所述之分散穩定劑，其中經羧酸改質的聚乙烯醇系聚合物（C），其經以在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽之改質量係相對於聚乙烯醇系聚合物（A）之每一單體單元為 0.01 至 50 莫耳%。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之分散穩定劑，其中經羧酸改質的聚乙烯醇系聚合物（C），其經以在分子內未含烯烴性不飽和鍵之脂肪族羧酸和/或芳香族羧酸或該等之鹽之

改質量係相對於聚乙炔醇系聚合物（A）之每一單體單元為 0.01 至 50 莫耳%。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之分散穩定劑，其中分散穩定劑係懸浮聚合用之分散穩定劑。
8. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之分散穩定劑，其中分散穩定劑係乳化聚合用之分散穩定劑。