



(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 I676501 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：104110005

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl.：

B01F17/52 (2006.01)**C08F218/04 (2006.01)****C08F216/06 (2006.01)****C08F228/02 (2006.01)****C08F8/12 (2006.01)****C08F2/20 (2006.01)****C08F14/06 (2006.01)**

(30)優先權：2014/03/28 英國

GB1405627.9

2014/12/03 英國

GB1421467.0

(71)申請人：英商辛色姆（英國）有限公司（英國）SYNTHOMER (UK) LIMITED (GB)
英國(72)發明人：蕭 彼得 SHAW, PETER (GB)；貝蒂 瓊 BATTY, JON (GB)；查布洛 維吉妮
CHABROL, VIRGINIE (GB)；法雷爾 莫妮卡 FARRELL, MONIKA (GB)；戴維
斯 克里斯多福 DAVIS, CHRISTOPHER (GB)

(74)代理人：楊長峯；李國光；張仲謙

(56)參考文獻：

CN 101402705A

審查人員：蘇家弘

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：1 共 77 頁

(54)名稱

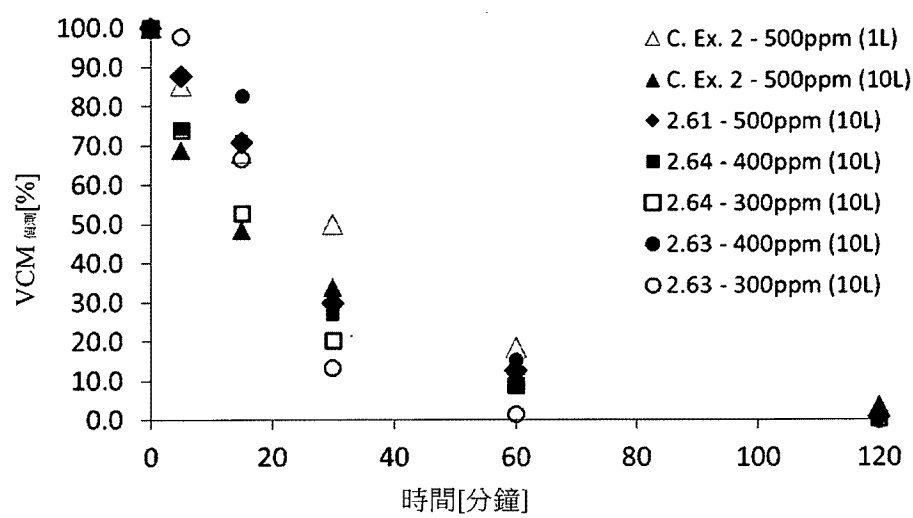
用於懸浮聚合反應的二級懸浮劑

(57)摘要

提供了一種在懸浮聚合反應中作為二級懸浮劑的聚合物之用途。聚合物包含(i)至少一個含酯單體之殘基，含酯單體包含每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一個單體之殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之該單體含有每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，聚合物任選地被部分水解，使得所述酯基比例形成醇基，聚合物的水解度從 0 mol%到 30 mol %。

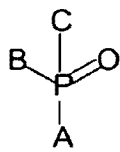
Use of a polymer as a secondary suspending agent in a suspension polymerisation reaction is provided. The polymer comprising (i) residues of at least one ester-containing monomer, the ester-containing monomer (s) comprising one polymerisable carbon-carbon double bond per monomer and an ester group, and (ii) residues of at least one monomer comprising a sulfonate, sulfonic acid, sulfonic ester, sulfonamide or sulfonyl halide group the monomer(s) comprising a sulfonate, sulfonic acid, sulfonic ester group, sulfonamide or sulfonyl halide group comprising one polymerisable carbon-carbon double bond per monomer and a sulfonate, sulfonic acid, sulfonic ester, sulfonamide or sulfonyl halide group, the polymer optionally being partially hydrolysed such that a proportion of said ester groups form alcohol groups, the degree of hydrolysis of the polymer being from 0 to 30mol%.

指定代表圖：



第 1 圖

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】用於懸浮聚合反應的二級懸浮劑

【英文發明名稱】SECONDARY SUSPENDING AGENT FOR
SUSPENSION POLYMERISATION REACTION

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種用於懸浮聚合反應的懸浮劑。更具體地說，但並非排他地，本發明係關於一種用於懸浮聚合反應的二級懸浮劑。本發明亦關於一種作為用於懸浮聚合反應的二級懸浮劑之聚合物之用途、懸浮聚合反應組合物、進行懸浮聚合反應之方法以及作為用於懸浮聚合反應的二級懸浮劑之用途的聚合物。

【先前技術】

【0002】初級懸浮劑(primary suspending reagent)及二級懸浮劑(secondary suspending reagent)通常用於懸浮聚合反應(suspension polymerisation reaction)中，如氯乙烯(vinyl chloride)的懸浮聚合。初級懸浮劑控制聚合物粒子的聚結(coalescence)，並因此主要支配這樣形成的聚合物粒子大小。二級懸浮劑一般定義聚合物粒子的二級特性，如粒子形狀及孔隙度。這種二級懸浮劑一般包含部分水解的乙酸乙烯酯(vinyl acetate)(具有典型 35 mol%至 55 mol%的水解度)。部分水解(hydrolyse)的乙酸乙烯酯之生產係為涉及聚乙酸乙烯酯之生產及隨後的部分水解之兩階段製程。因此期望能夠創造在無水解之下可作用的二級懸浮劑。

【0003】本發明試圖減輕上述問題。或者或另外，本發明試圖提供一種用

於懸浮聚合反應的替代物及/或改進的二級懸浮劑。

【發明內容】

【0004】 根據本發明的第一態樣，提供了一種在懸浮聚合反應中作為二級懸浮劑的聚合物之用途，聚合物包含 (i) 至少一個含酯單體 (ester-containing monomer) 的殘基，含酯單體包含一個可聚合的碳-碳雙鍵鍵結每單體及酯基 (ester group)；以及 (ii) 含有磺酸鹽 (sulfonate)、磺酸 (sulfonic acid)、磺酸酯 (sulfonic ester)、磺醯胺 (sulfonamide) 或磺醯基鹵基 (sulfonyl halide group) 的至少一個單體之一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體含有一個可聚合的碳-碳雙鍵鍵結每單體以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，聚合物任選地被部分水解，使得形成醇基的酯基比例，聚合物的水解度從 0 mol% 到 60 mol%。

【0005】 為了避免疑問，水解度由殘基乙酸 (RA) 值來計算。對於聚合物的殘基乙酸值係藉由以已知過量的 0.1N 氫氧化鈉溶液回流而測定。亦進行了並無聚合物的空白測試 (blank determination)。剩餘的氫氧化鈉利用酚酞指示劑的 0.1N 鹽酸滴定。聚合物中的殘基乙酸 (%RA) 百分比使用下面公式計算。

$$\text{殘基乙酸}(\%(\text{w/w})) = \frac{(V_{\text{空白測試}} - V_{\text{滴定}}) \times 0.86}{\text{樣品重量}}$$

水解度 (DH) 使用下列公式計算：

$$\text{水解度 (mol\%)} = 100 \times \frac{1.9545(100 - \text{RA})}{[1.9545(100 - \text{RA})] - \text{RA}}$$

【0006】 申請人驚奇地發現的是，這樣的聚合物可作為具有低水解度或

甚至不需被水解的二級懸浮劑而表現良好。

【0007】 為了避免疑問，用語「所述酯基的比例」包含其中所有的酯基被水解的情況。

【0008】 方法任選地包含作為二級懸浮劑的聚合物之乳液之用途。或者，聚合物可藉由溶液聚合而製成。

【0009】 聚合物可藉由乳化聚合(emulsion polymerisation)而製成，並添加至懸浮聚合反應混合物。聚合物可作為乳液添加。為了避免疑問，在此指出的是，聚合物可作為乳液添加，然而一旦添加至懸浮聚合反應混合物，乳液可保持或可不保持其乳化性質。或者或另外，聚合物可藉由乳化聚合而製成。聚合物可作為溶劑中的勻相溶液而添加至懸浮聚合反應混合物，例如，水及甲醇的混合物。或者或另外，聚合物的乾燥粒子可添加至其中乾燥粒子可任選地分散以形成乳液的懸浮聚合反應混合物。聚合物的乾燥粒子可任選地藉由使利用乳化聚合的聚合物形成，且然後將乳液乾燥，從而形成通常所稱的乾燥乳液。或者或另外，聚合物可作為，例如，任選地使用膠體(colloid)的溶劑中的乳液而分散。

【0010】 若聚合物藉由乳化聚合而製成的話，那麼聚合物任選地包含晶種。所述晶種一般位於聚合物粒子的內部。聚合物任選地可藉由晶種存在下的乳化聚合而製成。乳化聚合中的這樣的晶種之用途對於所述技術領域中具有通常知識者而言為習知的。這樣的晶種用於控制粒子大小及粒子大小分佈。這樣的晶種一般以足夠的份量提供，使得所有的聚合物生長基本上在晶種或晶種周圍發生。晶種任選地包含晶種聚合物。晶種聚合物不需與聚合物相同，亦即，晶種聚合物不需含有上述含酯單體及含硫單體的殘基。晶種在用於乳化聚合的乳液中應為膠體穩定的。晶種可預先合成。或者，晶種可就地合成。例如，晶種可從至少一個含酯單體及含有磺酸鹽、

磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一個單體中的一個或兩者而形成。

【0011】 本發明因此可提供一種作為二級懸浮劑藉由乳化聚合而製成的上述聚合物之用途。由乳化聚合製成的聚合物基本上可並未水解。

【0012】 聚合物可替代地藉由分散介質中的聚合，或溶液或整體聚合而製成。

【0013】 如上所述，聚合物可包含一個以上的含酯單體之殘基。例如，聚合物可包含乙酸乙烯酯及甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)或乙酸乙烯酯及順丁烯二酸二甲酯(dimethyl maleate)的殘基。

【0014】 下面與含酯單體關聯的陳述可適用於用來製造聚合物的一個或多個單體。

【0015】 含酯單體任選地包含任選地經由連結基團(linker)而連接至酯基的可聚合的 $C=C$ 基。在一般情況下，較佳地是，在可聚合的 $C=C$ 基與酯基之間並沒有連結基團(linker group)。酯基可，例如，包含，例如，鏈烯酸(alkenoic acid)的酯類。酯基可，例如，包含丙烯酸(acrylic acid)的酯類，例如，(甲基)丙烯酸((meth)acrylic acid)。酯基可，例如，包含烯基鏈烷酸酯(alkenyl alkanoate)。

【0016】 酯基可以與 $C=C$ 基相鄰的-O-部分(moiety)排列(如在烯基鏈烷酸酯，如乙酸乙烯酯中)，或者以與 $C=C$ 基相鄰的 $C=O$ 部分排列(如在丙烯酸烷酯(alkyl acrylate)，如丙烯酸甲酯(methyl acrylate)及甲基丙烯酸甲酯中)。

【0017】 $C=C$ 基可任選地以一個、兩個或三個位置取代。例如，每個存在的取代基可任選地選自一個或多個鹵素(halo)、羥基(hydroxy)或任選地

經取代的 C₁ 烷基至 C₆ 烷基。

【0018】 若聚合物被部分水解的話，使得至少一些酯基反應形成醇基，較佳地是，至少 5%，任選地至少 10%、任選地至少 20%、任選地至少 50%、任選地至少 70%、任選地至少 80%、任選地至少 90% 及任選地基本上所有這樣產生的羥基直接連接至聚合物。這可使用具有直接連接至 C=C 基的-O-部分之烯基鏈烷酸酯單體而實現。

【0019】 含酯單體任選地包含一個或多個乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯(vinyl benzoate)、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯(vinyl 4-tert-butylbenzoate)、氯甲酸乙烯酯(vinyl chloroformate)、桂皮酸乙烯酯(vinyl cinnamate)、癸酸乙烯酯(vinyl decanoate)、新壬酸乙烯酯(vinyl neononanoate)、新癸酸乙烯酯(vinyl neodecanoate)、新戊酸乙烯酯(vinyl pivalate)、丙酸乙烯酯(vinyl propionate)、硬脂酸乙烯酯(vinyl stearate)、三氟乙酸乙烯酯(vinyl trifluoroacetate)、戊酸乙烯酯(vinyl valerate)、甲基乙酸乙烯酯(methyl vinyl acetate)、乙酸丙烯酯(propenyl acetate)、甲基乙酸丙烯酯(methyl propenyl acetate)、乙基乙酸丙烯酯(ethyl propenyl acetate)、丁烯乙酸酯(butenyl acetate)、甲基丁烯乙酸酯(methyl butenyl acetate)、丙酸乙烯酯(vinyl propanoate)、丙酸丙烯酯(propenyl propanoate)、丁酸乙烯酯(vinyl butyrate)、己酸乙烯酯(vinyl hexanoate)、庚酸乙烯酯(vinyl heptanoate)、辛酸乙烯酯(vinyl octanoate)、2-丙基庚酸乙烯酯(vinyl 2-propylheptanoate)、壬酸乙烯酯(vinyl nonanoate)、新壬酸乙烯酯(vinyl neononanoate)、三氟乙酸乙烯酯(vinyl trifluoroacetate)。例如，一個或多個上述單體可為主要單體，在於其提供了超過 50 mol% 的含酯單體含量。另外或是或者，一個或多個上述單體可為次要單體，在於其提供了小於 50 mol% 的含酯單體含量。

【0020】含酯單體任選地包含一個或多個(甲基)丙烯酸酯類。這可為，例如，若聚合物為乳化聚合物的情況。在一般情況下，較佳的(甲基)丙烯酸的烷基酯(alkyl ester)可選自 C_1 - C_{10} 烷基(甲基)丙烯酸酯，較佳地 C_1 - C_{10} 烷基(甲基)丙烯酸酯。這樣的丙烯酸酯單體之實例包含丙烯酸正丁酯(n-butyl acrylate)、丙烯酸二級丁酯(secondary butyl acrylate)、丙烯酸乙酯(ethyl acrylate)、丙烯酸己酯(hexyl acrylate)、丙烯酸三級丁酯(tert-butyl acrylate)、丙烯酸 2-乙基己酯(2-ethyl-hexyl acrylate)、丙烯酸異辛酯(isooctyl acrylate)、丙烯酸 4-甲基-2-戊酯(4-methyl-2-pentyl acrylate)、丙烯酸 2-甲基丁酯(2-methylbutyl acrylate)、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯(butyl methacrylate)、甲基丙烯酸正丁酯(n-butyl methacrylate)、甲基丙烯酸異丁酯(isobutyl methacrylate)、甲基丙烯酸乙酯(ethyl methacrylate)、甲基丙烯酸異丙酯(isopropyl methacrylate)、甲基丙烯酸己酯(hexyl methacrylate)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯(2-ethylhexyl methacrylate)、甲基丙烯酸環己酯(cyclohexyl methacrylate)及甲基丙烯酸十六烷酯(cetyl methacrylate)。(甲基)丙烯酸的其他酯類包含 4-乙氧基苯乙基(甲基)丙烯酸酯(4-acetoxyphenethyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸鹽氯((meth)acryloyl chloride)、4-(甲基)丙烯酸鹽嗎福林(4-(meth)acryloylmorpholine)、2-(4-苯甲鹽基-3-羥基苯氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯(2-(4-benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethyl (meth)acrylate)、[2-((甲基)丙烯酸鹽氧基)乙基]三甲基氯化銨([2-((meth)acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride)、苄基 2-丙基(甲基)丙烯酸酯(benzyl 2-propyl(meth)acrylate)、甲基丙烯酸二級丁酯(sec-butyl methacrylate)、三級丁基(甲基)丙烯酸酯(tert-butyl (meth)acrylate)、2-[[(丁胺基)羰基]氧基]乙基(甲基)丙烯酸酯(2-[[(butylamino)carbonyl]oxy]ethyl (meth)acrylate)、三級丁基 2-溴基

(甲基)丙烯酸酯(*tert*-butyl 2-bromo(meth)acrylate)、4-三級丁基環己基(甲基)丙烯酸酯(4-*tert*-butylcyclohexyl (meth)acrylate)、2-羧基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-carboxyethyl (meth)acrylate)、2-氯乙基(甲基)丙烯酸酯(2-chloroethyl (meth)acrylate)、二(乙二醇)乙醚(甲基)丙烯酸酯(di(ethylene glycol) ethyl ether (meth)acrylate)、二(乙二醇)2-乙基己基醚(甲基)丙烯酸酯(di(ethylene glycol) 2-ethylhexyl ether (meth)acrylate)、2-(二甲胺基)乙基(甲基)丙烯酸酯(2-(dimethylamino)ethyl (meth)acrylate)、3-(二甲胺基)丙基(甲基)丙烯酸酯(3-(dimethylamino)propyl (meth)acrylate)、二季戊四醇五-/六-(甲基)丙烯酸酯(dipentaerythritol penta-/hexa-(meth)acrylate)、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-ethoxyethyl (meth)acrylate)、丙烯酸甲酯、2-乙基(甲基)丙烯酸酯(2-ethyl(meth)acryloyl chloride)、乙基 2-(溴甲基)(甲基)丙烯酸酯(ethyl 2-(bromomethyl) (meth)acrylate)、乙基順式-(β -氰基)(甲基)丙烯酸酯(ethyl cis-(β -cyano) (meth)acrylate)、乙二醇雙環戊基醚(甲基)丙烯酸酯(ethylene glycol dicyclopentenyl ether (meth)acrylate)、乙二醇苯醚(甲基)丙烯酸酯(ethylene glycol phenyl ether (meth)acrylate)、乙基 2-乙基(甲基)丙烯酸酯(ethyl 2-ethyl(meth)acrylate)、乙基 2-丙基(甲基)丙烯酸酯(ethyl 2-propyl(meth)acrylate)、乙基 2-(三甲基甲矽烷基)(甲基)丙烯酸酯(ethyl 2-(trimethylsilylmethyl) (meth)acrylate)、4-羥丁基(甲基)丙烯酸酯(4-hydroxybutyl (meth)acrylate)、2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯(2-hydroxyethyl (meth)acrylate)、2-羥基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯(2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate)、羥丙基(甲基)丙烯酸酯(hydroxypropyl (meth)acrylate)、異莧基(甲基)丙烯酸酯(isobornyl (meth)acrylate)、丙烯酸異丁酯(isobutyl acrylate)、甲基丙烯酸異辛酯(isooctyl methacrylate)、月桂基(甲基)丙烯酸酯(lauryl (meth)acrylate)、

甲基 2-乙醯胺基(甲基)丙烯酸酯(methyl 2-acetamido(meth)acrylate)、四
 氫呋喃甲基(甲基)丙烯酸酯(tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate)、3-(三甲
 氧基甲矽烷基)丙基(甲基)丙烯酸酯(3-(trimethoxysilyl)propyl
 (meth)acrylate)、3,5,5-三甲基己基(甲基)丙烯酸酯(3,5,5-trimethylhexyl
 (meth)acrylate)、10-十一碳烯(甲基)丙烯酸酯(10-undecenyl
 (meth)acrylate)、順丁烯二酸(maleic acid)、順丁烯二酸酐(maleic
 anhydride)、順丁烯二酸二甲酯(dimethyl maleate)、順丁烯二酸二乙酯
 (diethyl maleate)、順丁烯二酸二丙酯(dipropyl maleate)、順丁烯二酸二
 丁酯(dibutyl maleate)、順丁烯二酸二-2-乙基己酯(di 2-ethylhexyl maleate)
 (及順丁烯二酸的對應半酯類(half ester))、反丁烯二酸(fumaric acid)、反
 丁烯二酸二甲酯(dimethyl fumarate)、反丁烯二酸二乙酯(diethyl
 fumarate)、反丁烯二酸二丙酯(dipropyl fumarate)、反丁烯二酸二丁酯
 (dibutyl fumarate)、反丁烯二酸二-2-乙基己酯(di 2-ethyl hexyl fumarate)
 (及反丁烯二酸的對應半酯類)、甲基 α -溴化(甲基)丙烯酸酯(methyl
 α -bromo(meth)acrylate)、甲基 2-(溴甲基)(甲基)丙烯酸酯(methyl
 2-(bromomethyl) (meth)acrylate)、五溴苄基(甲基)丙烯酸酯
 (pentabromobenzyl (meth)acrylate)、五溴苯基(甲基)丙烯酸酯
 (pentabromophenyl (meth)acrylate)、五氟苯基(甲基)丙烯酸酯
 (pentafluorophenyl (meth)acrylate)、聚(乙二醇)丙烯酸酯(poly(ethylene
 glycol) acrylate)、甲基 2-(氯甲基)(甲基)丙烯酸酯(methyl
 2-(chloromethyl) (meth)acrylate)、甲基 3-羥基-2-伸甲基丁酸酯(methyl
 3-hydroxy-2-methylenebutyrate)、甲基 2-(三氟甲基)(甲基)丙烯酸酯
 (methyl 2-(trifluoromethyl) (meth)acrylate)、十八烷基(甲基)丙烯酸酯
 (octadecyl (meth)acrylate) 及聚(乙二醇)二甲醚(甲基)丙烯酸酯
 (poly(ethylene glycol) methyl ether (meth)acrylate)。例如，一個或多個

上述單體可為主要單體，在於其提供了超過 50 mol% 的含酯單體含量。另外或是或者，一個或多個上述單體可為次要單體，在於其提供了小於 50 mol% 的含酯單體含量。

【0021】 其他單體的殘基可被包含作為共聚單體，其包含乙烯(ethylene)、丙烯酸 4-乙氧基苯乙酯(4-acetoxyphenethyl acrylate)、4-丙烯醯嗎福林(4-acryloylmorpholine)、丙烯酸 2-(4-苯甲醯基-3-羥基苯氧基)乙酯(2-(4-benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethyl acrylate)、[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基氯化銨([2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride)、丙烯酸苄基 2-丙酯(benzyl 2-propylacrylate)、丙烯酸丁酯(butyl acrylate)、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸 2-[[(丁胺基) 羰基] 氧基] 乙酯(2-[[(butylamino) carbonyl] oxy]ethyl acrylate)、三級丁基 2-溴化丙烯酸酯(tert-butyl 2-bromoacrylate)、丙烯酸 4-三級丁基環己酯(4-tert-butylcyclohexyl acrylate)、丙烯酸 2-羧乙酯(2-carboxyethyl acrylate)、丙烯酸 2-氯乙酯(2-chloroethyl acrylate)、丙烯酸二(乙二醇)乙醚酯(di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate)、丙烯酸二(乙二醇)2-乙基己醚酯(di(ethylene glycol) 2-ethylhexyl ether acrylate)、丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯(2-(dimethylamino)ethyl acrylate)、丙烯酸 3-(二甲胺基)丙酯(3-(dimethylamino)propyl acrylate)、二季戊四醇五-/六-丙烯酸酯(dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate)、丙烯酸 2-乙氧基乙酯(2-ethoxyethyl acrylate)、丙烯酸乙酯、2-乙基丙烯醯氯(2-ethylacryloyl chloride)、乙基 2-(溴甲基)丙烯酸酯(ethyl 2-(bromomethyl)acrylate)、乙基順式-(β -氰基)丙烯酸酯(ethyl cis-(β -cyano)acrylate)、丙烯酸乙二醇雙環戊基醚酯(ethylene glycol dicyclopentenyl ether acrylate)、丙烯酸乙二醇苯醚酯(ethylene glycol phenyl ether acrylate)、乙基 2-丙烯酸乙酯(ethyl 2-ethylacrylate)、丙烯酸 2-乙基己酯(2-ethylhexyl acrylate)、丙烯酸乙基

-2-丙酯 (ethyl 2-propylacrylate)、乙基 2-(三甲基甲矽烷基)丙烯酸酯(ethyl 2-(trimethylsilylmethyl)acrylate)、丙烯酸己酯(hexyl acrylate)、丙烯酸 4-羥丁酯(4-hydroxybutyl acrylate)、丙烯酸 2-羥乙酯(2-hydroxyethyl acrylate)、丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯(2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate)、丙烯酸羥丙酯(hydroxypropyl acrylate)、i 丙烯酸甲酯(i methyl acrylate)、丙烯酸異苡酯 (sobornyl acrylate)、丙烯酸異丁酯(isobutyl acrylate)、丙烯酸異辛酯(isooctyl acrylate)、丙烯酸月桂酯(lauryl acrylate)、丙烯酸甲基 2-乙醯胺酯(methyl 2-acetamidoacrylate)、丙烯酸四氫呋喃甲酯(tetrahydrofurfuryl acrylate)、3-(三甲氧基甲矽烷基)丙烯酸丙酯 (3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate)、丙烯酸 3,5,5-三甲基己酯(3,5,5-trimethylhexyl acrylate)、丙烯酸 10-十一碳烯酯(10-undecenyl acrylate)、甲基丙烯酸甲酯、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丙酯、順丁烯二酸二丁酯、順丁烯二酸二-2-乙基己酯(及順丁烯二酸的對應半酯類)、反丁烯二酸、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二丙酯、反丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二-2-乙基己酯(及反丁烯二酸的對應半酯類)、甲基 α -丙烯酸溴化酯(methyl α -bromoacrylate)、甲基 2-(溴甲基)丙烯酸酯(methyl 2-(bromomethyl)acrylate)、丙烯酸五溴苄酯(pentabromobenzyl acrylate)、丙烯酸五溴苯酯(pentabromophenyl acrylate)、丙烯酸五氟苯酯(pentafluorophenyl acrylate)、聚(乙二醇)丙烯酸酯、甲基 2-(氯甲基)丙烯酸酯(methyl 2-(chloromethyl)acrylate)、甲基 3-羥基-2-仲甲基丁酸酯、甲基 2-(三氟甲基)丙烯酸酯(methyl 2-(trifluoromethyl)acrylate)及丙烯酸十八烷酯(octadecyl acrylate)及聚(乙二醇)甲醚(甲基)丙烯酸酯。

【0022】 為了避免疑問，在此指出的是，用語「單體」適用於包含可聚合的碳-碳雙鍵之寡聚物(oligomer)及聚合物。這樣的寡聚物包含少於五個

重複單元，而聚合物包含五個或更多個重複單元。

【0023】 如上所述，聚合物任選地包含來自一個以上的含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之單體的殘基。

【0024】 下面與包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體關聯的陳述可適用於用來製造聚合物的一個或多個這樣的單體。

【0025】 包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體一般包含任選地經由連結基團而連接至磺酸鹽(SO_3^-)基(任選地提供作為鹽類，如鈉鹽)、磺酸($-\text{SO}_3\text{H}$)基、磺酸酯($-\text{SO}_3\text{R}$ ，其中 R 係為任何合適的基，並可，例如，任選地為經取代的烷基、芳基(aryl)或烯基)、磺醯胺(一級、二級或三級)或者磺醯基鹵基($-\text{SO}_3\text{X}$ ，其中 X 係為鹵素(halogen))的可聚合的 $\text{C}=\text{C}$ 基。在一般情況下，較佳地是，有連結基團，如伸烷基(alkylene)連結基團(任選地經取代的及任選地支鏈的)、伸烷基連結基團任選地包含 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 伸烷基，如在可聚合的 $\text{C}=\text{C}$ 基與磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之間的伸甲基連結基團。

【0026】 連結基團可包含高達 10 個原子，任選地高達 8 個原子及任選地高達 5 個原子的鏈。連結基團任選地包含一個或多個醚及/或二級胺基或三級胺基。連結基團係任選地經取代的，任選地以一個或多個烷基、鹵素或羥基取代。

【0027】 包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之實例包含乙基磺酸鈉(sodium vinyl sulfonate)、(甲基)烯丙基磺酸鈉(sodium (meth)allyl sulfonate)、烯丙基磺酸鈉(sodium allyl sulfonate)、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽(2-methyl-2-propene-1-sulfonic acid sodium salt)及 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸鈉鹽(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt)、3-磺基丙基(甲基)丙烯酸酯(3-sulfopropyl

(meth)acrylate)、 α -甲苯乙烯磺酸鈉(sodium α -methylstyrene sulfonate)、乙基苯乙烯磺酸鈉(sodium ethyl styrene sulfonate)、鈉-1-烯丙氧基-2-羥丙基磺酸鹽(sodium 1-allyloxy-2-hydroxypropyl sulfonate)。同樣地，丙烯酸或甲基丙烯酸的直鏈或支鏈的 C_1 - C_{10} -烷基磺醯胺為合適的。亦合適的係為具有 2 至 10 個 C 原子的 ω -烯屬烴-1-磺酸(ω -alkene-1-sulfonic acid)。其他實例包含乙烯磺酸(vinylsulfonic acid)、烯丙磺酸(allylsulfonic acid)、甲基烯丙磺酸(methallylsulfonic acid)、2-甲基丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸(2-methacrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)、2-丙烯醯胺乙烷磺酸(2-acrylamidoethanesulfonic acid)、2-丙烯醯氧基乙烷磺酸(2-acryloyloxyethanesulfonic acid)、2-甲基丙烯醯氧基乙烷磺酸(2-methacryloyloxyethanesulfonic acid)、3-丙烯醯氧基丙烷磺酸(3-acryloyloxypropanesulfonic acid)、2,2-乙基己基胺基乙烷磺酸(2,2-ethylhexylaminoethane sulfonic acid)及 2-甲基丙烯醯氧基丙烷磺酸(2-methacryloyloxypropanesulfonic acid)、鈉 4-苯乙烯磺酸(Sodium 4-vinylbenzenesulfonate)及其鹽類及酯類。

【0028】 $C=C$ 基可任選地以一個、兩個或三個位置取代。例如，每個存在的取代基可任選地選自一個或多個鹵素、羥基或任選地經取代的 C_1 烷基至 C_6 烷基。

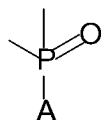
【0029】 共聚物可基於一個或多個含酯單體的殘基含量，而包含含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的一個或多個單體之高達 10 mol%、任選地高達 7 mol%、任選地高達 5 mol%、任選地高達 3 mol%、任選地高達 2 mol%、任選地高達 1 mol%、任選地至少 0.1 mol%、任選地至少 1 mol%、任選地至少 1.5 mol%、任選地從 1 mol% 至 10 mol%、任選地從 1 mol% 至 7 mol%、任選地從 2 mol% 至 7 mol%、任選地從 2 mol% 至 5 mol%、任選地從 0.1 mol% 至 2 mol% 以及任選地從 0.1 mol% 至 1.5

mol%的殘基。

【0030】 共聚物任選地包含並非至少一個含酯單體的殘基及至少一個含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基單體的殘基之單體的殘基。例如，共聚物任選地包含乙烯基單體或乙烯基芳香族(vinyl aromatic)單體的殘基，如乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯(alpha-methyl styrene)、對甲基苯乙烯(p-methyl styrene)、三級丁基苯乙烯(t-butyl styrene)或乙烯基甲苯(vinyl toluene)。共聚物亦可包含一個或多個溶劑、鏈轉移劑(chain transfer agent)及起始劑(initiator)的殘基。

【0031】 共聚物任選地包含至少 90%(任選地至少 95%及任選地至少 98%)重量的至少一個含酯單體之殘基及至少一個含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之殘基，任選地一些酯殘基被水解，以提供高達 60 mol%的水解度，由其他殘基所提供的聚合物其餘部分並不是至少一個含酯單體之殘基及至少一個含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之殘基，如溶劑、鏈轉移劑及起始劑的殘基。

【0032】 除了或者取代包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的所述至少一個單體之殘基，聚合物可包含一個或多個下面化學式(1)的單體之一個或多個殘基



化學式(1)

其中 A、B 及 C 中的至少一個包含至少一個(及任選地僅一個)可聚合的碳-碳雙鍵，並且

其中 A、B 及 C 中的至少一個包含-OH 或其鹽類或酯類。

為了避免疑問，在化學式(1)中的 P 係為磷且 O 係為氧。

【0033】 任選地，A、B 及 C 中的兩個包含-OH 或其鹽類或酯類，在這種情況下的 A、B 及 C 中的兩個可為相同或相異。

【0034】 任選地，A、B 及 C 中的兩個可包含至少一個(及任選地僅一個)可聚合的碳-碳雙鍵，在這種情況下的 A、B 及 C 中的兩個可為相同或相異。

【0035】 -OH 基的所述酯類可，例如，包含烷基酯。

【0036】 含有至少一個(及任選地僅一個)可聚合的碳-碳雙鍵的基團可包含丙烯酸基(或其鹽類或酯類)、丙烯醯胺基(或其衍生物)，或可包含，例如，乙烯基或烯丙基。

【0037】 含有至少一個膦酸(phosphonic acid)基(或其鹽類或酯類)的單體可任選地選自由乙烯膦酸(及甲酯(methyl ester))、2-丙烯膦酸(及二乙酯(diethyl ester))、磷酸 2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基丙烯醯氧基)磷酸三乙酯(2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate)、 α -(二烷基膦酸酯)丙烯酸酯(α -(dialkylphosphonate) acrylate)、 β -(二烷基膦酸酯)丙烯酸酯、二烷基膦酸酯(甲基)丙烯酸酯、N-(二烷基膦酸酯)(甲基)丙烯醯胺、二甲基(甲基丙烯醯氧基)甲基膦酸酯、二烷基乙烯基膦酸酯(如二甲基乙烯基膦酸酯、二乙基乙烯基膦酸酯、二異丙基乙烯基膦酸酯)、烯丙基膦酸&烯丙基膦酸單銨鹽(allylphosphonic acid monoammonium salt)、二甲基-1-烯丙氧基甲基膦酸酯、二烷基乙烯基醚膦酸酯(dialkyl vinyl ether phosphonate)(如 2-乙烯基羥乙基膦酸酯 (2-vinyloxyethyl phosphonate))、二乙基-2-丁烯膦酸酯、雙(2-甲基丙烯醯氧基乙基)膦酸酯(bis(2-methacryloxyethyl)phosphate)、聚乙二醇單丙烯酸酯(polyethylene glycol monomethacrylate)的膦酸酯(phosphate ester)、聚丙二醇單(甲基)

丙烯酸酯(polypropylene glycol mono(meth)acrylate)的磷酸酯、對-乙烯基苄基膦酸酯(para-vinylbenzyl phosphonate)、二乙基苄基膦酸酯(diethylbenzyl phosphonate)及其鹽類及酯類組成的群組。

【0038】 例如，聚合物可包含一個或多個化學式(1)的單體之殘基，並且基本上沒有所述至少一個含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之殘基。

【0039】 在一個實施例中，共聚物並不水解至任何顯著程度。在這種情況下，水解度係任選地不超過 10 mol%、任選地不超過 5 mol%及任選地基本上為零。申請人已發現的是，未水解的共聚物驚奇地可作為乙烯系化合物的懸浮聚合中的二級安定劑(stabilising agent)而表現良好。這特別是在當聚合物被提供作為乳液時的情況下。

【0040】 若共聚物被水解的話，水解度可任選地低於 60 mol%、任選地從 10 mol%至 50 mol%、任選地從 10 mol%至 50 mol%、任選地從 10 mol%至 45 mol%及任選地從 10 mol%至 40 mol%。水解度可任選地從 10 mol%至 30 mol%。因此，聚合物的水解度可因此從 0 mol%至 30 mol%。

【0041】 聚合物任選地基本上係為線型聚合物(linear polymer)。

【0042】 或者，聚合物可為支鏈聚合物。因此，共聚物可包含一個或多個多不飽和(polyunsaturate)單體的殘基，各包含複數個可聚合的不飽和基，如 C=C 基。所述單體可導致分支作用(branching)加入聚合物中。

【0043】 至少一個(任選地各)多不飽和單體可包含可藉由自由基機構(free radical mechanism)而聚合的任何單體。用語「單體」亦包含適當活性的寡聚物(一般包含少於 5 個重複單元)，或聚合物(一般包含 5 個或更多個重複單元)。

【0044】 至少一個(並任選地各)多不飽和單體的一個或多個(並任選地各)碳-碳雙鍵(若存在的話)可為乙烯性(ethylenic)碳-碳雙鍵。

【0045】 至少一個多不飽和單體任選地包含每分子至少兩個(並任選地至少三個)可聚合的(任選地碳-碳)雙鍵。

【0046】 至少一個多不飽和單體可包含雙不飽和單體，亦即包含兩個，且不超過兩個，可聚合的(任選地 C-C)雙鍵。合適的雙不飽和單體之實例包含二(甲基)丙烯酸酯或二烯丙基化合物，如二丙烯酸酯(diacrylate)及二(甲基)丙烯酸酯，如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯(hexanediol di (meth) acrylate)、三伸丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(tripropylene glycol di (meth) acrylate)、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(butanediol di (meth) acrylate)、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯(neopentyl glycol di (meth) acrylate)、二伸乙甘醇二(甲基)丙烯酸酯(diethylene glycol di (meth) acrylate)、三伸乙甘醇二(甲基)丙烯酸酯(triethylene glycol di (meth) acrylate)、二丙烯甘醇二(甲基)丙烯酸酯(dipropylene glycol di (meth) acrylate)及丙烯酸乙烯酯(vinyl acrylate)，如烯丙基(甲基)丙烯酸酯、丁二烯(butadiene)、二烯丙基琥珀酸(diallyl succinate)、二烯丙基碳酸酯(diallyl carbonate)、二烯丙基酞酸酯(diallyl phthalate)及經取代的其類似物。

【0047】 例如，至少一個多不飽和單體可為三不飽和單體，亦即，包含三個，並不超過三個，可聚合的(任選地 C-C)雙鍵。

【0048】 三不飽和單體包含：三伸丙二醇三(甲基)丙烯酸酯(tripropylene glycol tri (meth) acrylate)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(trimethylol propane tri (meth)acrylate)、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(pentaerythritol tri (meth)acrylate)、1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮

(1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, 「TTT」), 或順丁烯二酸二烯丙酯 (diallyl maleate)。

【0049】 至少一個多不飽和單體可包含含有四個(且僅四個)可聚合的(任選地 C-C)雙鍵之四不飽和單體。四不飽和單體之實例為季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯 (pentaerythritol tetra (meth)acrylate)。

【0050】 至少一個多不飽和單體可包含含有五個(且僅五個)可聚合的(任選地 C-C)雙鍵之五不飽和單體。五不飽和單體之實例包含：葡萄糖五(甲基)丙烯酸酯。

【0051】 聚合物可任選地包含一個或多個鏈轉移劑的殘基。這樣的鏈轉移劑可用來控制聚合物重量。一個或多個鏈轉移劑可包含硫醇類(thiol)、醇類或含羰基部分。硫醇可包含，例如，N-十二烷基硫醇(N-dodecyl mercaptan)、三級十二烷基硫醇(tertiary-dodecyl mercaptan)、三級壬基硫醇(tert-nonyl mercaptan)、季戊四醇肆(2-巰基乙酸酯) (pentaerythritol tetrakis (2-mercaptoacetate))或季戊四醇肆(3-巰基乙酸酯)。鏈轉移劑可包含醇類，如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇或鏈轉移劑可包含含羰基化合物，如乙醛(acetaldehyde)、丙醛(propionaldehyde)、丁醛(butyl aldehyde)、戊醛(pentanaldehyde)、己醛(hexyl aldehyde)、苯甲醛(benzyl aldehyde)、丙酮(acetone)、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)。其他合適的鏈轉移劑可在例如，聚合動力學及機制，第 1 卷，第 1 部分，第 1 章至第 12 章及第 4 章至第 2 章，C 部分，1967 年，馬塞爾·德克爾公司(Kinetics and Mechanisms of Polymerization, Volume 1, part 1, Chapter 1-12 and Chapter 4-2 Part C, 1967, Marcel Dekker Inc.)中找到。

【0052】 在產生聚合物的製程中使用的鏈轉移劑用量將在很大程度上取決於鏈轉移劑的效率。有效的鏈轉移劑(如硫醇)一般可以比較低效率的鏈

轉移劑(如異丙醇)以更少的量提供。

【0053】 聚合物可任選地包含一個或多個聚合起始劑的殘基。這樣的起始劑能夠產生自由基。起始劑可，例如，包含偶氮起始劑(azo initiator)，如偶氮雙二(異丁腈) (azobis (isobutyronitrile)，AIBN)、偶氮雙(2-甲基丁腈) (azobis (2-methylbutyronitrile))、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (azobis (2,4-dimethylvaleronitrile))、偶氮雙(4-氰戊酸) (azobis (4-cyanovaleric acid))或氧化劑，如過硫酸鹽(persulfate) (如過硫酸鉀、過硫酸鈉或過硫酸銨)、過氧化氫(hydrogen peroxide)、三級丁基過氧化氫，或油溶性過氧酯(peroxy ester)如過氧化二月桂醯 (dilauryl peroxide)，或第三丁基過氧化新癸酸酯(tert-butyl peroxyneodecanoate)、過氧化二苯甲醯(dibenzoyl peroxide)、過氧化二異丙苯(dicumyl peroxide)、過氧化-2-乙基己酸三級丁酯(tert-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate)、過氧化二乙基乙酸三級丁酯(tert-butyl peroxy diethyl acetate)及過氧苯甲酸三級丁酯(tert-butyl peroxy benzoate)、過氧化二碳酸酯(peroxydicarbonate)如二(正丙基)過氧化二碳酸酯(di(n-propyl)peroxydicarbonate)、二(2-乙基己)過氧化二碳酸酯(Di(2-ethylhexyl) peroxy dicarbonate)或二(4-三級丁基環己)過二碳酸酯(di (4-tertiary-butyl cyclohexyl) perdicarbonate)，或者氧化還原對(redox couple)如過氧化物與還原劑結合，如過氧化氫與甲醛次硫酸鈉(sodium formaldehyde sulfoxylate)或二硫亞磺酸鈉(sodium dithionite)或偏二亞硫酸鈉(sodium metabisulfite)或抗壞血酸(ascorbic acid)，氧化還原起始劑(redox initiator)的進一步實例可在 US2007/0184732 中找到，特別是在段落[0043]中或起始劑的組合。光起始劑系統的實例可在 US8603730 中找到，特別是在上下文中連結的第 6 行及第 7 行。任選地，起始劑可包含能夠產生受控的自由基聚合(radical polymerisation)之系統，如 RAFT、ATRP 或 NMP。

【0054】 數量平均分子量， M_n ，任選地不超過 300000、任選地不超過 150000、任選地不超過 50000、任選地不超過 10000 及任選地不超過 5000。數量平均分子量可為至少 1000，且任選地至少 2000。數量平均分子量任選地從 1200 至 200000、任選地從 1400 至 150000 及任選地從 1500 至 120000。

【0055】 重量平均分子量， M_w ，任選地不超過 2000000、任選地不超過 500000、任選地不超過 100000、任選地不超過 50000 及任選地不超過 25000。重量平均分子量可為至少 5000、任選地至少 10000 及任選地至少 15000。重量平均分子量任選地從 5000 至 50000、任選地從 5000 至 40000、任選地從 8000 至 40000 及任選地從 10000 至 30000。

【0056】 上述分子量， M_w 及 M_n ，係藉由 THF 溶液中的粒徑篩析層析法 (size exclusion chromatography, SEC) (亦稱為凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC)) 而測定。將樣品經由自動進樣器 (autosampler) 注入 PL-GPC-50® 系統中，其使用穩定的 THF 作為移動相及三個串聯的 PL gel® 管柱 (column)，各管柱具有 300 mm x 7.5 mm x 10 μ m 的尺寸。系統以 Agilent 科技所提供的 PS High Easivials 之聚苯乙烯標準品，在 6035000 g/mol 至 580 g/mol 的 M_p 分子重量範圍內校正。用於 GPC 分析的樣品藉由在 20°C 的乾燥箱中乾燥溶液或乳液而製備，然後 0.1 g 的乾燥聚合物溶解於 20 mL 的四氫呋喃 (THF) 中。

【0057】 進行由溶液或乳化聚合得到的乾燥聚合物之樣品的溶液黏度測量以測定 K 值。在這種情況下，K 值測量係在 20±0.2°C 水浴中以平衡的「C」U 形管黏度計使用合適溶劑 (一般為甲醇或乙酸乙酯 (ethyl acetate)) 中的 2% (w/v) 聚合物溶液來進行。關於平衡溶液在毛細管上的兩個標記之間流動的時間被用來計算相對溶液黏度 η_r 。

$$\eta_r = \frac{\text{記錄的 } 2\% \left(\frac{W}{V}\right) \text{ 溶液流動時間}}{\text{記錄的溶劑流動時間}}$$

【0058】 然後 K 值從下列方程式推導出：

$$\log \eta_r = \left[k + \frac{75 \times k^2}{1 + 1.5 \times k \times c} \right] \times c$$

【0059】 其中 $c = \text{g}/100\text{mL}$ 溶液中的聚合物濃度。聚合物的乾燥樣品在 20°C 的氣流下藉由乾燥溶液或乳液(用甲醇任選地溶解)的樣品而製備。

【0060】 聚合物的 K 值(K-v)係任選地從 20 至 90、任選地從 25 至 85、任選地從 30 至 80、任選地從 30 至 40 及任選地從 70 至 80。

【0061】 聚合物可包含一個或多個凝聚抑制劑(coagulation inhibitor)。一個或多個凝聚抑制劑可包含一個或多個的一個或多個界面活性劑(surfactant)及一個或多個水溶性聚合物，通常被所屬技術領域中具有通常知識者稱為「膠體(colloid)」。凝聚抑制劑抑制聚合物粒子的聚結，並穩定乳液。

【0062】 任選地，界面活性劑可為陰離子型、非離子型或陽離子型。

【0063】 界面活性劑可基於單體的總重量(亦即，含酯單體及包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體)，而任選地以從 0 wt%至 20 wt%、較佳地從 0 wt%至 10 wt%、更較佳地從 0 wt%至 5 wt%的重量份的量使用。界面活性劑的量基於如上所定義的單體總重量，而任選地包含從 0.1 wt%、任選地從 0.5 wt%及任選地 1 wt%。界面活性劑的量基於單體的總重量，而任選地包含高達 2 wt%、任選地高達 3 wt%、任選地高達 5 wt%、任選地高達 10 wt%。聚合物可在沒有界面活性劑下合成。

【0064】 取代或者除了一個或多個界面活性劑，亦可使用一個或多個膠體。合適的膠體包含多羥基(polyhydroxy)化合物，如部分乙醯化(acetylate)

的聚乙稀醇 (polyvinyl alcohol)、酪蛋白 (casein)、羥乙基澱粉 (hydroxyethyl starch)、羧甲基纖維素 (carboxymethylcellulose)、羥乙纖維素 (hydroxyethylcellulose)、羥丙纖維素 (hydroxypropylcellulose)、聚乙二醇 (polyethylene glycol) 及阿拉伯膠 (gum arabic)。一個或多個膠體可包含聚乙稀醇。在一般情況下，這些保護膠體 (protective colloid) 如上所定義的基於單體的總重量，以從 0 wt% 至 10 wt%，任選地從 0 wt% 至 5 wt% 的含量使用。膠體的量如上所定義的基於單體的總重量，任選地包含從 0.1 wt%、任選地從 0.5 wt% 及任選地從 1 wt%。界面活性劑的量基於單體的總重量，任選地包含高達 2 wt%、任選地高達 3 wt%、任選地高達 5 wt%、任選地高達 10 wt% 及任選地高達 20 wt%。聚合物可在沒有膠體下合成。

【0065】 已經發現的是，即使並未水解，上述聚合物可成功地用作懸浮聚合反應中的二級懸浮劑。藉由省略水解階段，每公噸所產生的最終產物需較少的乙酸乙稀酯。也就是說，相較於通過水解製程而產生部分水解的聚乙酸乙稀酯二級懸浮劑之常規製程，其為更原子效率 (atom efficient) 的製程。

【0066】 聚合物可以乳液的形式存在。聚合物粒子大小係任選地在 40 nm 至 1000 nm、任選地 100 nm 至 800 nm 及任選地 200 nm 至 600 nm。

【0067】 粒子大小可使用任何合適的技術測定，但一般使用乳液粒子的強度平均直徑 (intensity-average diameter) 測定，其藉由在 25°C 的溫度下使用來自 Malvern 儀器有限公司的 Zetasizer Nano-S® 使用 Zetasizer 6.2® 軟體之動態光散射 (DLS) 而測定。儀器以 Malvern 儀器有限公司提供的表現出 220±6 nm 粒徑的水中的標準聚苯乙稀乳液校正。在測量前，將樣品以去離子水稀釋。

【0068】 最初製成時的乳液任選地具有至少 5% 的總固體含量、任選地至

少 15%、任選地至少 35%、任選地不超過 70%、任選地不超過 65%及任選地不超過 60%。乳液在添加至懸浮聚合試劑(suspension polymerisation reagent)之前係任選地稀釋。

【0069】 任選地，製成時的乳液可藉由去除揮發性成分而濃縮。任選地乳液可藉由在所屬技術領域狀態中的任何已知的習知製程，如噴霧乾燥(spray drying)法或使用鹽類及連續過濾的凝聚法而從水中分離出。任選地乾燥聚合物可提供有自由流動劑(free flow agent)如碳酸鈣(calcium carbonate)或矽石(silica)，以防止乾燥粉末的「阻塞(blocking)」。

【0070】 任選地，乳液可以其中最初製成的形式直接添加至聚合反應器中，或在添加之前可以製程用水(process water)稀釋，或可由任何含水試劑流(aqueous reagent stream)稀釋至反應器，例如藉由初級懸浮劑溶液。任選地乾燥乳液可作為固體材料而直接添加至反應器中，任選地乾燥乳液粉末可添加至製程流中的一個，例如初級懸浮劑溶液，或可重新構成乳液並添加至反應器，任選地藉由摻入初級懸浮劑溶液中。

【0071】 最初製成時的乳液 pH 值可任選地不超過 9、任選地不超過 7.5、任選地不超過 6.5、任選地從 4 至 6 及任選地從 1 至 2。稀釋乳液的 pH 值(當被添加至懸浮聚合試劑時)將相應地取決於乳液的稀釋。乳液任選地包含一個或多個緩衝液(buffer)。緩衝液將 pH 值保持在可抑制 pH 值還原至發生不需要的聚合物水解之水平的期望範圍內(例如，從 4 至 6)。

【0072】 乳液黏度係小於 50 Ps，任選地不超過 30 Ps，一般小於 5 Ps，一般小於 1 Ps。黏度在 20°C 及 20 rpm 下使用 Brookfield DV-I™黏度計、轉軸(spindle)1 測定。

【0073】 懸浮聚合反應對於所述技術領域中具有通常知識者而言為習知的，並由 IUPAC 定義。懸浮聚合係為其中聚合物以連續相(continuous

phase)中的單體或單體-溶劑液滴形成的聚合，連續相係為用於形成的單體及聚合物兩者的非溶劑。此外，液滴具有超過 1 微米(micron)、一般超過 5 微米且任選地超過 10 微米的平均直徑。這個定義在純應用化學，第 83 卷，第 12 號，第 2229 頁至第 2259 頁，2011 年 9 月 (Pure Appl Chem, vol. 83, no. 12, pp 2229-2259, Sept. 2011)，「分散相中的聚合物及聚合之用語(2011 年 IUPAC 建議) (Terminology of polymers and polymerisation in dispersed phases (IUPAC Recommendations 2011))」中找到。同樣地，所述技術領域中具有通常知識者將理解用語「二級懸浮劑」。為了避免疑問，二級懸浮劑在烏爾曼工業化學大全 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第 5 版，第 A21 卷，第 717 頁至第 742 頁，1992 年，VCH 出版公司(5th Edition, vol. A21, pages 717-742, 1992, VCH Publishers Inc)，特別是第 721 頁至第 723 頁中說明。為了避免疑問，上述參照係指「二級保護膠體」，取代「二級懸浮劑」。與「二級保護膠體」關聯的上述參照之教導係藉由參照而併入本文中。二級懸浮劑亦稱為二級安定劑(stabiliser)。

【0074】 根據本發明的第二態樣，提供了一種用於乙烯系化合物的懸浮聚合之二級懸浮劑組合物，組合物包含共聚物的溶液或乳液，共聚物含有 (i)至少一個含酯單體，該含酯單體包含每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一個單體的一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之該單體含有每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯氨基，聚合物任選地被部分水解，使得所述酯基比例形成醇基，聚合物的水解度從 0 mol%到 60 mol%。

【0075】 本發明的第二態樣之二級懸浮劑組合物中使用的聚合物可包含與本發明的第一態樣的聚合物之用途關聯的那些上述特性。同樣地，所使

用的乳液可包含與本發明的第一態樣關聯的那些上述特徵。例如，聚合物可藉由乳化聚合而製成。若聚合物係藉由乳化聚合而製成的話，則聚合物可包含晶種。

【0076】 根據本發明的第三態樣，提供了一種懸浮聚合反應組合物，其包含：其中要被聚合之一個或多個單體的液滴分散於其中的連續相；一個或多個初級懸浮劑；以及包含共聚物(任選地共聚物乳液)的至少一個二級懸浮劑，該共聚物含有(i)至少一個含酯單體之殘基，含酯單體包含每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一個單體的一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的該單體含有每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯氨基，聚合物任選地被部分水解，使得所述酯基比例形成醇基，聚合物的水解度從 0 mol% 到 60 mol%。

【0077】 共聚物可具有與根據本發明的第一態樣的聚合物之用途關聯的那些上述特性。例如，聚合物可藉由乳化聚合而製成。

【0078】 被聚合的一個或多個單體可包含含有可聚合的乙烯(C=C)基之單體及任選地一個或多個共聚單體。例如，單體可包含一個或多個乙烯系鹵化物(如氯乙烯或偏二氯乙烯 (vinylidene chloride))、烯基鏈烷酸酯(如乙酸乙烯酯)、丙烯酸烷酯(如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯)、甲基丙烯酸烷酯(alkyl methacrylate) (如甲基丙烯酸甲酯)或丙烯腈(acrylonitrile)。若共聚單體存在的話，一般以比「主要」單體更少的量提供。共聚物可具有沿著聚合物鏈的單體單元之統計分佈或塊狀分佈。較佳地，聚(氯乙烯)係選自聚(氯乙烯)均聚物(homopolymer)及具有乙酸乙烯酯、丙烯腈及/或烷基(甲基)丙烯酸酯的共聚物，如氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。例如，在 PVC 的生產中，氯乙烯係以比可包含之，例如，乙酸乙烯酯及

乙烯醇的共聚物更大的量提供。

【0079】 初級懸浮劑可任選地包含一個或多個聚乙酸乙烯酯，一般具有約 70 mol%至 90 mol%的水解度(懸浮劑因此為聚(乙酸乙烯酯)-共-聚(乙烯醇))，並且亦稱為部分水解的聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇。初級懸浮劑可包含一個以上的成分。任選地，初級懸浮劑可包含纖維素聚合物(cellulosic polymer)，如羥丙基甲基纖維素(hydroxypropyl methyl cellulose)或例如羥乙基纖維素(hydroxyethyl cellulose)。初級懸浮劑的具體實例列於烏爾曼工業化學大全，第 5 版，1992 年，第 722 頁，表 3 中，其教導藉由參照而併入本文中。初級懸浮劑可包含一個或多個纖維素系聚合物。初級懸浮劑可包含一個或多個聚乙烯醇及一個或多個纖維素系聚合物。一個或多個聚乙烯醇的量一般比一個或多個纖維素系聚合物的量更多。

【0080】 被聚合的單體可使用自由基聚合而為可聚合的，且因此反應組合物可適合於自由基聚合。聚合製程可為加成聚合製程。聚合製程可為受控的活性自由基製程。

【0081】 組合物任選地包含一個或多個起始劑及一個或多個進一步的二級懸浮劑。連續相一般為水性的。

【0082】 組合物任選地包含 100 重量份的一個或多個被聚合的單體、85 重量份至 130 重量份(例如，90 重量份至 130 重量份)的連續相(例如，水)、0.04 重量份至 0.22 重量份(例如，0.05 重量份至 0.15 重量份)的初級懸浮劑、含有所述聚合物的 0.001 重量份至 0.20 重量份的所述二級懸浮劑及 0.03 重量份至 0.15 重量份(例如，0.03 重量份至 0.12 重量份，或 0.03 重量份至 0.10 重量份)的起始劑。

【0083】 為了改善得到的聚(氯乙烯)顆粒的形態，可添加進一步的添加劑，如一個或多個：一個或多個進一步的二級懸浮劑、一個或多個三級懸浮劑、

一個或多個緩衝液、氧氣、一個或多個鏈轉移劑或鏈增長劑(chain-extending agent)及一個或多個鏈終止劑(chain-terminator)、一個或多個抗氧化劑(antioxidant)及一個或多個聚集抑制劑(build up suppressant)。初級保護膠體的主要功能為控制顆粒大小，但其亦影響孔隙度及其他形態性質。此外，初級懸浮劑或另一個聚乙烯醇的添加量可在聚合期間添加以增強體密度(bulk density)，在樹脂(resin)中任選地控制泡沫，並防止差的熱歷程(thermal history)。

【0084】 在可使用的單體中可溶的自由基起始劑範圍包含過氧化二乙醯(diacetyl peroxide)、過氧二碳酸酯(peroxydicarbonate)及烷基過氧化酯(alkyl peroxyester)以及偶氮起始劑及過氧化苯甲醯。亦可使用不同起始劑的混合物。起始劑的具體實例列於烏爾曼工業化學大全，第 5 版，1992 年，第 723 頁，表 4 中，其教導係藉由參照而併入本文中。

【0085】 組合物任選地包含比二級懸浮劑更重的初級懸浮劑。組合物任選地包含比初級懸浮劑更重的二級懸浮劑。

【0086】 組合物中使用的初級懸浮劑重量係為使用的二級懸浮劑重量之任選地至少 0.5 倍、任選地至少 1.0 倍、任選地至少 1.2 倍、任選地至少 1.5 倍、任選地至少 1.8 倍及任選地至少 2.0 倍、任選地至少 5.0 倍、任選地至少 10 倍、任選地至少 20 倍、任選地至少 30 倍、任選地至少 50 倍及任選地至少 90 倍。

【0087】 組合物相對於被聚合的所述一個或多個單體之重量任選地包含 20 ppm 至 2000 ppm 的所述二級懸浮劑，任選地從 50 ppm 至 1000 ppm、任選地從 100 ppm 至 800 ppm、任選地 100 ppm 至 600 ppm 及任選地從 200 ppm 至 500 ppm。ppm 的量基於聚合物的固體含量而計算。

【0088】 組合物任選地包含一個或多個起始劑。在懸浮液及本體聚合

(mass polymerisation)中可使用的單體中可溶的自由基起始劑範圍包含過氧化二乙醯、過氧二碳酸酯及烷基過氧化酯以及偶氮起始劑及過氧化苯甲醯。亦可使用不同起始劑的混合物。起始劑的具體實例列於烏爾曼工業化學大全，第 5 版，1992 年，第 723 頁，表 4 中，其教導藉由參照而併入。

【0089】 如上所述，一個或多個被聚合的單體任選地包含氯乙烯及任選地共聚物。在本申請書中，用語「聚(氯乙烯)」包含氯乙烯的均聚物，以及具有高達 60%重量、一般高達 30%重量、較佳地高達 20%重量、更較佳地高達 17%重量(基於單體的總重量)的一個或多個共聚單體(comonomer)的氯乙烯共聚物。通常，共聚單體選自偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、三級丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、羥烷基丙烯酸酯(hydroxyalkyl acrylate)、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、乙烯異丁基醚(vinyl isobutyl ether)、氟乙烯(vinyl fluoride)、偏二氟乙烯(vinylidene fluoride)、順丁烯二酸酐及其酯類，乙烯、丙烯、苯乙烯及丁二烯及其混合物。共聚物可具有沿著聚合物鏈的單體單元之統計分佈或塊狀分佈。較佳地，聚(氯乙烯)係選自聚(氯乙烯)均聚物及具有乙酸乙烯酯、丙烯腈及/或烷基(甲基)丙烯酸酯的共聚物，如氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，一般包含 83%重量至 93%重量的聚合的氯乙烯單元及 17%重量至 7%重量的聚合的乙酸乙烯酯單元；氯乙烯/丙烯腈共聚物，一般包含 40%重量至 75%重量的聚合的氯乙烯單元及 25%重量至 60%重量的聚合的丙烯腈單元；以及氯乙烯/烷基(甲基)丙烯酸酯共聚物，一般包含 98%重量至 75%重量的聚合的氯乙烯單元及 2%重量至 25%重量的聚合的烷基(甲基)丙烯酸酯單元。最較佳地，聚(氯乙烯)係為聚(氯乙烯)均聚物。

【0090】 根據本發明的第四態樣，提供了一種製造使用懸浮聚合的聚合物之方法，方法包含：

在含有共聚物(並任選地共聚物的乳液)的二級懸浮劑的存在下聚合一個或多個單體，共聚物(並任選地共聚物的乳液)包含(i)至少一個含酯單體之殘基，含酯單體包含每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一個單體之一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之單體含有每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，聚合物任選地被部分水解，使得所述酯基比例形成醇基，該聚合物的水解度從 0 mol% 到 60 mol%。

【0091】 方法可包含在一個或多個初級懸浮劑的存在下，聚合一個或多個單體。

【0092】 方法可包含在一個或多個起始劑的存在下，聚合一個或多個單體。

【0093】 方法可包含於存在一個或多個下列物下聚合一個或多個單體：一個或多個進一步的二級懸浮劑、一個或多個三級懸浮劑、一個或多個緩衝液、氧氣、一個或多個鏈轉移劑或鏈增長劑及一個或多個鏈終止劑、一個或多個抗氧化劑及一個或多個聚集抑制劑。

【0094】 所述二級懸浮劑可具有與本發明的第一態樣之用途及本發明的第二態樣及第三態樣之組合物關聯的上述特性及特徵。

【0095】 方法任選地包含提供初電荷(initial charge)至含有形成連續相(一般為水)的液體、任選地所述二級懸浮劑及任選地一個或多個第一懸浮劑之反應器。然後，一個或多個被聚合的單體添加至初電荷。

【0096】 任選地，至少一些初級懸浮劑及任選地至少一些二級懸浮劑可與一個或多個被聚合的單體同時添加，任選地至含有一些或所有的形成連續相之液體的預熱反應器中。任選地，然後一個或多個起始劑進料(charge)

至反應器中。通常，反應器內壁可已塗有聚集的抑制劑，以防止聚(氯乙烯)附著至壁、攪拌器、冷卻籠(cooling cage) (若存在的話)及擋板(baffle) (若存在的話)。任選地，至少一些起始劑可與水及一個或多個初級懸浮劑一起添加，或接著一個或多個要被聚合的單體之引入。在進料反應器內含物(reactor content)之後或期間，一般加熱至可能導致一些起始劑分解的 40 °C 至 75 °C 的溫度。

【0097】 在某些情況下，反應為強放熱反應，在這種情況下，溫度可藉由添加更多連續相液體(任選地與更多初級懸浮劑及/或二級懸浮劑)而控制，或者，例如，藉由使用夾套(jacket)、內部線圈或冷凝器(condenser)而去除熱。攪拌一般在整個反應中持續。在一般 80%至 95%，如 80%至 90%的轉化時，反應一般在預定壓力下通常藉由添加鏈終止劑(chain terminator)及/或排放(vent off)未反應的單體被終止。

【0098】 本發明的第四態樣之方法可包含形成根據本發明的第三態樣之反應組合物。

【0099】 根據本發明的第五態樣，提供了一種如與本發明的第一態樣中作為二級懸浮劑之用途關聯的定義的聚合物(任選地藉由乳化聚合而製成)。聚合物可具有如上述與本發明的第一態樣之用途關聯的那些特性。

【0100】 將理所當然理解的是，與本發明的一個態樣關聯的所述特徵可併入本發明的其他態樣中。例如，本發明的第四態樣之方法可併入任何參照本發明的第一態樣之用途描述的特徵，且反之亦然。

【0101】 本發明現將經由僅實例、藉由參照第 1 圖、首先(在第 1 部分中)參照由溶液聚合製成的聚合物及其次(在第 2 部分中)參照由乳化聚合製成的聚合物而描述。

【圖式簡單說明】

【0102】 第 1 圖示出了氯乙烯單體(VCM)(%)相對於用於使用根據本發明的實施例之聚乙酸乙烯酯/醇類之實例而製成的聚氯乙烯聚合物的時間函數之變化圖。

【實施方式】

第 1 部分-由溶液聚合而製成的聚合物

【0103】 1.A-乙酸乙烯酯及 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽之共-聚合物

產物	名稱	Mw [g/mol]	純度 [%]	CAS n°
IPA	異丙醇	60.10	≥99	67-63-0
MeOH	甲醇	32.10	≥99	67-56-1
NaMPSA	2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽	158.15	98%	1561-92-8
TBPEH	過氧化-2-乙基己酸三級丁酯	216.30	≥99	3006-82-4
VAc	乙酸乙烯酯	86.10	≥99	108-05-4

表 1.A-材料

【0104】 乙酸乙烯酯(「VAc」)與磺酸單體，2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽(「NaMPSA」)的共-聚合物，係使用表 1.1 中所示的方法合成。MeOH 為甲醇、IPA 為異丙醇且 TBPEH 為有機過氧化物起始劑，過氧化-2-乙基己酸三級丁酯。

【0105】 簡單地說，在初始相(initial phase)中，將 NaMPSA、甲醇、異丙醇及乙酸乙烯酯裝填至反應器(1 升容積反應器)中，攪拌成分並設立氮氣流(nitrogen flow)。將試劑加熱至回流(85℃)。30 分鐘回流之後添加起始劑。在回流的進一步 30 分鐘之後，開始添加(分開地)標示「添加物(Addition)1」的組合物(包含乙酸乙烯酯、起始劑、甲醇及異丙醇)及更多的 NaMPSA。添加製程花了 210 分鐘。添加 NaMPSA 及標示「添加物 1」

的組合物之後的 30 分鐘，添加更多的起始劑，並且回流持續進一步的 120 分鐘，如表 1.1 中所示。

初始相	份量	方法
NaMPSA (在水中 40%)	0.604 g	稱取至反應器中
MeOH	41.67 g	設置反應器、設置攪拌成 95 rpm 並設置氮氣流
IPA	91.67 g	加熱直到發生回流(85°C)
VAc	120.02 g	
起始劑	份量	方法
TBPEH	0.2748 g	回流開始 30 分鐘之後添加
添加物 1	份量	方法
VAc	279.98 g	在注射起始劑之後開始用劑 添加物 1 及添加物 2 30 分鐘
TBPEH	2.20 g	用劑超過 210 分鐘
MeOH	16.52 g	
IPA	36.34 g	
添加物 2	份量	方法
NaMPSA (在水中 40%)	1.396 g	
後-添加物	份量	方法
TBPEH	0.048 g	已添加添加物 1 及添加物 2 30 分鐘之後添加
		在回流溫度下蒸煮 2 小時
		蒸餾甲醇

表 1.1–用於製成用作二級懸浮劑的聚合物之一般方法

【0106】 上述方法以不同量的 NaMPSA 進行，調整異丙醇水平以保持大致不變的分子量，及監測的轉化率，結果示於表 1.2 中。

實例編號	理論 NaMPSA:VAc [% (w/w)]	轉化率 [%]	K 值
1.1	0.2	100	19.7
1.2	0.5	100	22.0
1.3	1.0	99.8	22.2
1.4	2.0	97.5	24.8
1.5	4.1	86.2	21.0

表 1.2–作為磺酸含量函數的聚合物性質

【0107】 K 值由單點黏度測量法(single point viscosity measurement)測定，其使用校正的 U 形管黏度計，由上述方法，但使用乙酸乙酯中的 2% (w/v)聚合物溶液。

【0108】 溶液黏度=(記錄的 2% (w/v)溶液流動時間)/(記錄的乙酸乙酯流動時間)。

【0109】 對聚合物性質放大的影響進行了研究，結果示於表 1.3 中。用於得到表 1.1 中示出的聚合物之方法基本上使用 4 升反應器，並使用四倍試劑的量而再現。

實例編號	說明	理論 NaMPSA:VAc [% (w/w)]	轉化率 [%]	K 值
1.6	實例 1.1 之放大	0.2	100	18.5
1.7	實例 1.2 之放大， 但使用 2.15 倍 IPA	0.5	100	23.6
1.8	實例 1.3 之放大	1.0	99.3	24.8
1.9	實例 1.4 之放大	2.0	93.3	27.0
1.10	實例 1.5 之放大	4.1	88.2	25.8

表 1.3–作為 4 升反應器中磺酸含量函數的聚合物性質

【0110】 轉化水平在 1 升及 4 升規模上製備的聚合物為可比較的。呈現的規模引起增加的 K 值。

【0111】 併入聚合物中的 NaMPSA 實際量係藉由使用下列方法的 HPLC 測定殘餘 NaMPSA 含量而測定：

管柱：AscentisExpress® C8 15cm*4.6mm, 2.7µm (由 Sigma Supelco 提供)

移動相：丙烯腈：去礦物質水 50:50 +1 ml/升乙酸

波長：190 nm

流量：0.8 ml/分鐘

管柱溫度：40℃

運作時間：10 分鐘

【0112】 1000 ppm 的 NaMPSA 標準品藉由稱取 0.1g NaMPSA 至 100 ml 容量瓶中，並使其至具有 50:50 的丙烯腈：去礦物質水溶液的刻度而製備。來自此 100 ppm、50 ppm、10 ppm 及 5 ppm 的 NaMPSA 之原液標準品 (stock solution standard) 以適當稀釋而製備。轉移至 HPLC 樣品瓶的這些標準品由上述條件運作。

【0113】 樣品藉由稱取 0.1 g 樣品至 10 ml 容量瓶中，並使其至具有 50:50 的丙烯腈：去礦物質水溶液的刻度而製備。一旦樣品溶解，其以 Carrez® 澄清試劑盒 (BioVision 公司) 處理，並將所得沉澱物離心。將上清液 (supernatant) 傾析 (decant) 至 HPLC 樣品瓶中，並藉由上述條件運作。

【0114】 然後 NaMPSA 摻入聚合物中的百分比可從 NaMPSA 的實際值及理論值中測定，如示於表 1.4 中。在下面的表 1.4 中，C. Ex. 1 為比較例 1。

聚合物 實例 編號	理論 NaMPSA 含量 [% (w/w _{VAc})]	殘餘 NaMPSA [%]	真實 NaMPSA 含量 [% (w/w _{VAc})]	摻入 NaMPSA [%]
C. EX. 1	0	0	0	100
1.1	0.2	0.002	0.198	99.0
1.7	0.5	偵測極限 之下	> 0.498	> 99.6
1.11	1.3	偵測極限 之下	> 1.298	> 99.8
1.12	1.6	0.01	1.59	99.4
1.4	2.0	0.43	1.57	78.5
1.13	3.0	0.03	2.97	99.0
1.5	4.1	1.31	2.83	68.4

表 1.4-測定的聚合物之 NaMPSA 含量對理論 NaMPSA 含量

【0115】 GPC 用於測定上述聚合物的分子量(數量平均分子，M_n；重量平均分子量，M_w)，如示於表 1.5 中。

實例編號	NaMPSA:VAc [% w/w]	反應器大小 [升]	GPC 結果		
			M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
C. Ex. 1	0	1	11,400	35,600	3.12
Ex. 1.1	0.2	1	6,500	21,700	3.34
Ex. 1.7	0.5	1	8,200	27,700	3.39
Ex. 1.3	1.0	1	2,500	21,200	8.57
Ex. 1.11	1.3	1	6,400	21,900	3.41
Ex. 1.12	1.6	1	5,500	19,200	3.47
Ex. 1.4	2.0	1	1,400	15,300	10.92
Ex. 1.13	3.0	1	4,900	17,000	3.47
Ex. 1.5	4.1	1	1,100	10,400	9.55
Ex. 1.8	1.0	4	3,800	22,000	5.78
Ex. 1.9	2.0	4	2,900	16,000	5.55
Ex. 1.10	4.1	4	2,100	11,700	5.56
C. Ex. 2	n/a	-	5,700	15,100	2.65

表 1.5-用作二級懸浮劑的共聚物分子量

其中 C. Ex. 2 係為 Alcotex® A522P，由 Synthomer(英國)有限公司提供的標準低水解二級懸浮劑。

【0116】 M_w 及 M_n 在 THF 溶液中由粒徑篩析層析法(SEC)(亦稱為凝膠滲透層析法，GPC)而測定。將樣品經由自動進樣器注入 PL-GPC-50®系統中，其使用穩定的 THF 作為移動相及三個串聯的 PL gel®管柱，各管柱具有 300 mm x7.5 mm x10 μm 的尺寸。由 Agilent 科技所提供的系統在 6035000 g/mol 至 580 g/mol 的 M_p 分子量範圍內以聚苯乙烯標準品校正。

【0117】 要注意的是，磺酸化作用(sulfonation)水平越高，M_w 及 M_n 越低。此外，多分散性指數(PDI) (M_w/M_n)相對較高。聚合物試驗表示的是，寡聚物水平具有對於被稱為聚合物的產物之指定限制。

【0118】 產生了實例 1.8 的聚合物之二級乳液。使用 Dispermill

第 34 頁，共 67 頁(發明說明書)

Yellow-Line 2075® 高剪切分散器 (high shear disperser) (Atpen Engineering NL.)，將 2% (w/w) 水溶液的 Alcotex® 88-47 (從 Synthomer(英國)有限公司可得到的 88 mol% 水解聚乙烯醇) 滴狀 (dropwise) 添加至溶解於乙酸乙酯(在乙酸乙酯中 50% (w/w)) 中的實例 1.8 之聚合物溶液，於 6500 rpm 與 7500 rpm 之間攪拌，直至觀察到相轉變 (phase inversion)。因此得到的樣品然後在真空下層析(stripped)，以去除剩餘的乙酸乙酯。

【0119】 1.B 使用由溶液聚合得到的未水解共聚物的 PVC 之生產

【0120】 根據上述方法製成的聚合物在 PVC 的生產中被用作二級懸浮劑。

【0121】 聚合在下列條件下的 1 升不銹鋼反應器上進行：

去礦物質水	350 g
氯乙烯單體	189 g
二(4-三級丁基環己基)過氧化二碳酸酯	1000 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
初級懸浮劑 Alcotex® B72 (由 Synthomer(英國)有限公司提供)，聚(乙烯醇)具有 72.0 mole %至 74.0 mole %的水解度及乙酸酯基的塊狀分佈，4% (w/w)水溶液	950 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
二級懸浮劑 Alcotex® 552P(由 Synthomer(英國)有限公司提供)，部分水解的聚(乙酸乙烯酯)具有約 55 mole %的水解度及乙酸酯基的隨機分佈，40% (w/w)水溶液 或者	450 ppm (w/w) 的氯乙烯固體

本發明的具體實例，50% (w/w)至 80% (w/w)甲醇溶液	
碳酸氫鈉(去礦物質水中的 1% (w/w)溶液)	500 ppm (w/w) 至 700 ppm (w/w)的氯乙烯 固體

表 1.6–用於 PVC 生產之 1 升規模的一般條件

【0122】 去礦物質水、懸浮劑、緩衝液及起始劑全部進料至 1 升 Büchi® 不銹鋼反應器(其中已預先塗有由 Synthomer(英國)有限公司提供的 Alcotex® 225 聚集的抑制劑)，並組裝在設備上。配方被設計成給予與一般商業產品一致的最終顆粒大小(final grain size)。然後將反應器壓力試驗，脫氣(degas)至大氣壓力，且然後將氯乙烯單體在氮氣壓力下經由容量鋼瓶(volumetric bomb)進料。氯乙烯的懸浮液在約 750 rpm 攪拌下製備。然後將反應器在以 750 rpm 攪拌下在 6 分鐘內加熱至 57℃ 的期望聚合溫度，持續以約 750 rpm 攪拌，記錄最大壓力，且反應在 0.2 MPa 的壓力降之後終止(藉由冷卻並脫氣至大氣壓力)。然後將反應器進行大約 50 kPa 的真空 45 分鐘。然後將反應器內含物傾析到過濾漏斗，並且以 1% (w/w)月桂硫酸鈉溶液(作為抗靜電處理)洗滌兩次。然後將樣品放置在 50℃ 的循環風扇烘箱 12 小時以乾燥。

【0123】 將得到的 PVC 樣品分析顆粒大小(D₅₀)、顆粒大小分佈(GSD)、冷塑化劑吸收重(cold plasticiser absorption，CPA)、體密度(BD)及填充因數(PF)。這些參數的測量討論如下：

【0124】 D₅₀-這是顆粒大小(一般以微米呈現)的測量，且由此測定。稱取 12.5g 樹脂，並放置在分別具有 315、250、200、160、100 及 75 微米開口的堆疊篩板(sieve)上，並且收集盤(collecting pan)用於收集通過 75 微

米篩板的任何東西。堆疊被固定至振動器，並振動 15 分鐘。記錄各篩板中的樹脂質量，且每個值除以 12.5，以呈現由該篩板擷取到的總質量分率之測量。值被繪製在對數圖上，並測定達到 50%質量的值。

【0125】 GSD-顆粒大小分佈。GSD 藉由使用用於 D_{50} 顆粒大小測量所得到的圖測定，以測定達到 16%質量的樹脂之顆粒大小，及達到 84%質量的樹脂之顆粒大小。然後藉由得出介於其中達到 84%質量的顆粒大小與達到 16%質量的顆粒大小之間的差值而計算出，並且以 D_{50} 除該結果而計算。

【0126】 BD-體密度-放置樹脂份量在流體床乾燥機(fluid bed dryer)中並在 50°C 下乾燥一小時。將樹脂冷卻一小時。然後將樹脂通過漏斗倒入符合 ASTM 1895B 的精確地 100 cm³ 不銹鋼容器中。尖銳的刀片用來弄平樹脂團，並將容器稱重。BD(體密度)可從容器中的樹脂質量及體積計算出。

【0127】 CPA-CPA(冷塑化劑吸收重)可藉由仔細地稱取 2.5g 樹脂及 4g 酞酸二辛酯(dioctyl phthalate) (塑化劑)至含有薄膜的容器中而測定。將容器夾套，並以 3000 rpm 離心一小時(以呈現與 ASTM 標準品相同的值)。將容器再稱重以測定已被樹脂吸附的塑化劑質量。可計算出相對於樹脂質量的百分比圖。

【0128】 PF-填充率係為樹脂顆粒大小填充在一起多充分之測量。由此計算：

$$PF = \frac{(1 + 0.014CPA)(0.1BD)}{1.4}$$

【0129】 使用未水解的聚乙酸乙烯酯產生的 PVC 聚合物性質示於表 1.7 中，與基於亦稱為 C. Ex. 2 的 Alcotex® 552P 的一些一系列試驗一起，市售常規的部分水解的聚乙酸乙烯酯二級懸浮劑從 Synthomer (英國)有限公司可得到。未水解的產物以甲醇溶液的形式添加至 PVC 反應器中。表 1.7 中表示的聚合物在 PVC 生產中被用作二級懸浮劑。

實例編號	理論 NaMPSA 水平 [% (w/w _{VAc})]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. Ex. 2	n/a	144	0.32	33.6	464	48.7
C. Ex. 2	n/a	129	0.30	30.4	485	49.5
C. Ex. 2	n/a	130	0.28	29.9	464	47.7
C. Ex. 1	0	168	0.33	27.1	493	48.6
1.1	0.2	134	0.24	34.3	469	49.6
1.7	0.5	126	0.25	28.7	473	47.4
1.3	1.0	167	0.31	34.1	448	47.3
1.3	1.0	164	0.28	33.1	477	49.9
1.11	1.3	>500	N/D	N/D	N/D	N/D
1.12	1.6	>500	N/D	N/D	N/D	N/D
1.4	2.0	156	0.30	33.7	460	48.4
1.4	2.0	>300	N/D	N/D	N/D	N/D
1.13	3.0	>300	N/D	N/D	N/D	N/D
1.5	4.1	291	N/D	N/D	N/D	N/D
1.5	4.1	>300	N/D	N/D	N/D	N/D

表 1.7-PVC 特性在 1 升反應器中作為生產的二級懸浮劑之函數

N/D-表示如大於 250 微米的顆粒大小 D₅₀，性質並未被測量出

【0130】 未改質的聚乙酸乙烯酯，(C.Ex.1)被用作用於這組實驗的控制；
磺酸鹽共聚單體的添加已增加孔隙度，並降低 PVC 樹脂的顆粒大小。然而，具有增加份量的磺酸鹽共聚單體之增加顆粒大小的趨勢係為明顯的。

【0131】 得到了滿意的顆粒大小值，未水解的磺酸鹽實例與 C. Ex. 2 結果之比較表示出觀察到可相比的 CPA 值，這是出乎意料的。CPA 值反映出 PVC 顆粒內可及的孔隙度，並且因此易於樹脂在使用中可塑化，或 VCM 在聚合的末端時從樹脂中層析出。10 升反應器中的放大實驗使用一些聚合物進行，該聚合物在作為像二級懸浮劑一樣潛在用途之 1 升實驗中被鑑定。下列條件以此規模使用。

去礦物質水	3,800 g
氯乙烯單體	2,500 g
二(4-三級丁基環己基)過氧化二碳酸酯，40% (w/w)水性分散液	1000 ppm (w/w)

稀釋至 4% (w/w)	的氯乙烯固體
初級懸浮劑 Alcotex® B72 (由 Synthomer(英國)有限公司提供)，聚(乙烯醇)具有 72.0 mole %至 74.0 mole %的水解度及乙酸酯基的塊狀分佈，4% (w/w)水溶液	1000 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
二級懸浮劑 Alcotex® 552P(由 Synthomer(英國)有限公司提供)，部分水解的聚(乙酸乙烯酯)具有約 55 mole %的水解度及乙酸酯基的隨機分佈，40% (w/w)水溶液	500 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
或者	
本發明的具體實例，4% (w/w)甲醇溶液	
碳酸氫鈉(去礦物質水中的 1% (w/w)溶液)	200 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
2+3-三級丁基-4-羥基甲氧苯(甲醇中的 0.2% (w/w))	200 ppm (w/w) 的氯乙烯固體

表 1.8–用於 10 升規模上的 PVC 生產之一般方法

【0132】 接著壓力試驗，去礦物質水、懸浮劑及緩衝液全部進料至 10 升不銹鋼反應器(其中已預先塗有由 Synthomer(英國)有限公司提供的 Alcotex® 225 聚集的抑制劑)。配方被設計成給予與一般商業產品一致的最終顆粒大小。然後將氯乙烯單體在氮氣壓力下經由質量流量計(mass flow meter)進料。氯乙烯的懸浮液在 600 rpm 攪拌下製備。然後將反應器在 600 rpm 的持續攪拌下加熱至 57°C。一旦批式內含物達到 57°C，起始劑在氮氣壓力下進料至容器中。記錄起始劑添加時的反應器壓力，並且反應在 0.2 MPa 的壓力降後終止(藉由短暫中止的添加、冷卻並脫氣至大氣壓力)。然後將反應器經受大約 80 kPa 的真空 45 分鐘。然後將反應器內含物傾析到過濾漏斗，並且以 1% (w/w)月桂硫酸鈉溶液(作為抗靜電處理)洗滌兩次。

【0133】 這些實驗的結果示於表 1.9 中。

聚合物實例 編號	理論 NaMPSA 水平 [% (w/w _{VAc})]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. Ex. 2	n/a	150	0.30	30.8	470	48.0
1.1	0.2	135	0.25	27.4	536	53.0
1.1	0.2	146	0.26	25.2	522	50.4
1.7	0.5	186	0.33	28.0	507	50.4
1.3	1.0	168	0.35	28.4	477	47.7

表 1.9-PVC 特性在 10 升反應器中作為生產的二級懸浮劑之函數

【0134】 對於磺酸鹽聚合物對常規二級懸浮劑的 CPA 結果之比較表示的是，雖然體密度值係為可相比的或更高的，但其產生類似或稍微較低的值。

【0135】 1.C-乙酸乙烯酯及 NaMPSA 的部分水解共聚物

【0136】 一些上述聚合物使用酸催化劑或鹼催化劑而水解。聚乙酸乙烯酯之水解對於所屬技術領域中具有通常知識者而言為悉知的。與水解關聯的進一步指導可在「聚乙烯醇發展(Polyvinyl alcohol developments)」中找到，由 C.A. Finch 編輯，(C) 1992 John Wiley & Sons 有限公司，第 3 章：聚乙酸乙烯酯對聚乙烯醇的水解(Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol)，由 F.L. Marten；C.W. Zvanut，第 57 頁至第 77 頁。所得到的水解值在表 1.10 中以催化劑、起始聚合物及水解時間的函數示出。

聚合物 實例 編號	理論 NaMPSA [% (w/w _{VAc})]	催化劑	水解水平 [% mol]				
			30 分	60 分	90 分	120 分	150 分
1.7	0.5	酸	27.7	32.4	38.7	44.6	48.1
			Ex. 1.70	Ex. 1.71	Ex. 1.72	Ex. 1.73	Ex. 1.74
1.8	1.0	酸	-	29.7	33.4	43.0	42.4
				Ex.	Ex.	Ex.	Ex.

				1.81	1.82	1.83	1.84
1.8	1.0	鹼	16.2	23.8	29.7	33.8	35.0
			Ex. 1.85	Ex. 1.86	Ex. 1.87	Ex. 1.88	Ex. 1.89
1.9	2.0	鹼	24.1	31.4	34.4	34.6	36.6
			Ex. 1.91	Ex. 1.92	Ex. 1.93	Ex. 1.94	Ex. 1.95
1.10	4.1	鹼	26.2	31.3	25.2	25.6	27.4
			Ex. 1.101	Ex. 1.102	Ex. 1.103	Ex. 1.104	Ex. 1.105
1.7	0.5	鹼	14.5	17.0	26.5	20.0	22.0
			Ex. 1.75	Ex. 1.76	Ex. 1.77	Ex. 1.78	Ex. 1.79

表 1.10-用作二級懸浮劑的部分水解聚合物

【0137】 1.D 使用由溶液聚合得到的水解共聚物之 PVC 的生產

【0138】 一些在表 1.10 中鑑定的實施例在 1 升規模的氯乙烯聚合中作為預期的二級懸浮劑測試，且如此製成的 PVC 特性示於表 1.11 中。使用了在 1 升反應器中用於生產 PVC 的上述一般方法。水解的實例聚合物作為甲醇溶液添加。

實施例 聚合物編號	說明	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. Ex. 2	標準品	147	0.47	28.6	500	50.03
C. Ex. 2	標準品	136	0.36	30.0	482	48.91
1.73	0.5% (w/w) NaMPSA, 45mol%水解酸	169	0.37	31.1	462	47.43
1.78	0.5% (w/w) NaMPSA, 20mol%水解鹼	132	0.24	30.1	483	49.03
1.86	1.0% (w/w) NaMPSA, 24mol%水解鹼	167	0.34	31.5	482	49.59
1.88	1.0% (w/w) NaMPSA, 34mol%水解鹼	171	0.34	33.3	493	51.64
1.92	2.0% (w/w) NaMPSA, 31mol%水解鹼	> 300	N/D	N/D	N/D	N/D
1.94	2.0% (w/w) NaMPSA, 35mol%水解鹼	292	N/D	N/D	N/D	N/D

表 1.11-使用部分水解的聚合物製成的 PVC 特性

N/D-表示在顆粒大小 D₅₀ 大於 250 微米時性質並未被測量出

【0139】 來自磺酸鹽聚合物的 CPA 值與 C. Ex. 2 控制組的可相比，並趨向隨水解度降低而降低。

【0140】 來自磺酸鹽聚合物的顆粒大小值示出對樣品水解度的關聯性，一般隨水解度及隨磺酸化程度增加而增加。

【0141】 使用部分水解的聚合物產生的 PVC 填充率及體密度係至少可與使用標準品，C. Ex. 2 聚合物產生的 PVC 填充率及體密度相比。

第 2 部分-由乳化聚合製成的聚合物

【0142】 2.A-由乳化聚合製成的乙酸乙烯酯及 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽之共-聚合物。

產物	名稱	Mw [g/mol]	純度 [%]	CAS n°
AHPS	3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙烷磺酸	218.20	40	52556-42-0
AMPS	2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸鈉鹽	229.23	50	5165-97-9
A88-47	Alcotex 88-47	≈90 000	≥99	900-89-5
H ₂ O ₂	過氧化氫	34.0	35	7722-84-1
IPA	異丙醇	60.10	≥99	67-63-0
MeOH	甲醇	32.1	≥99	67-56-1
NaMPSA	2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽	158.1	≥98	1561-92-8
NaPS	過硫酸鈉	238.1	≥98	7775-27-1
NDM	N-十二烷基硫醇	202.4	≥98	112-55-0
SB	碳酸氫鈉	84.0	≥99	144-55-8
SC	檸檬酸鈉	214.1	≥99	18996-35-5
SDBS	十二烷基苯磺酸鈉	348.5	≥99	25155-30-0
SDHS	琥珀酸二己酯磺酸鈉	388.45	~80	2373-38-8
SDS	十二基硫酸鈉	288.4	≥98	151-21-3
SVS	乙烯基磺酸鈉	130.10	25	3039-83-6

tBHP	過氧化三級丁基	90.12	35	75-91-2
VAc	乙酸乙烯酯	86.1	≥99	108-05-4
VCM	氯乙烯	62.5	≥99	75-01-4

表 2.A-材料

【0143】 現將描述乙酸乙烯酯(「VAc」)與磺酸鹽，2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽(「NaMPSA」)的乳化共-聚合物之合成。

【0144】 250g 水(H₂O)及所需份量的 NaMPSA 進料至 1 升反應器中，並在攪拌下加熱至 70°C。接近達到 70°C 時，引入 10g NaPS (13.8% wt)水溶液。在 5 分鐘之後，單體(混合 50g IPA 之 150g VAc)及 40g NaPS (13.8% wt)水溶液的延遲添加係分別進料超過 1 小時。一旦已完成這些添加，將溶解於 50g H₂O 中的 2g NaMPSA 溶液添加至反應器中，並將反應加熱且在 70°C 下攪拌進一步的 2 小時，接著立即在 85°C 下進行進一步的 2 小時(稱為「蒸煮步驟(cooking step)」)。

【0145】 一些水平的 NaMPSA 進行評估及一系列的試驗列於表 2.1 中。

實例編號	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	K-v ⁱ⁾	最終 TSC [%]
C. Ex. 3	0.3	不穩定	
C. Ex. 4	1.0	不穩定	
Ex. 2.1	1.3	30.3	23.2
Ex. 2.2	1.7	36.0	24.1
Ex. 2.3 ¹⁾	1.7	32.7	30.0
Ex. 2.4	2.3	35.0	25.1
Ex. 2.5 ²⁾	2.3	31.8	28.9
Ex. 2.6	3.0	35.0	23.4
Ex. 2.7	3.7	35.0	22.9
Ex. 2.8	1.7	32.8	37.0

表 2.1

ⁱ⁾在 MeOH 中測量

¹⁾在用於蒸煮步驟的 25g 水中的 1g NaPS

²⁾在 4 升反應器中的實例 4 之放大

【0146】 TSC 試驗方法

【0147】 總固體含量(TSC)的百分比係在 IR 燈下乾燥 2 小時之前及之後藉由稱取材料樣品而測定。

$$\text{TSC}(\%) = \left(\frac{W3-W1}{W2-W1} \right) \times 100$$

其中，W1=樣本容器重量

W2=乾燥之前的容器加樣品重量

W3=乾燥之後的容器加樣品重量

K-v 如上述使用甲醇作為溶劑而測量。

【0148】 以上實例 2.8 與其他上述實例略有不同的是，包含 VAc 的「晶種」在反應開始時產生於反應器中。200g 水、NaMPSA (0.5g)及 VAc (5g)進料至 1 升反應器中，並在攪拌下加熱至 70°C。接近達到 70°C 時，引入在水(50g)中的 4g NaPS 水溶液。在 5 分鐘之後，單體(混合有 50g IPA 之 200g VAc)及在水(50g)中的 NaPS (3g)之延遲添加係分別進料超過 1 小時。一旦完成這些添加，添加過氧化氫溶液 1mL (35% wt)至反應器中，並將反應加熱且在 70°C 下攪拌進一步的 2 小時，接著立即在 85°C 下進行進一步的 2 小時(稱為「蒸煮步驟」)。

【0149】 實例 2.1 至實例 2.8 的 pH 值被發現相當低，其可能導致乙酸酯基在升高的溫度下水解成羥基。根據本發明的進一步的聚合物在緩衝液的存在下合成，以產生具有更高 pH 值的乳液(表 2.2)。

【0150】 現將說明所使用的一般方法。250g 水及 3.5g NaMPSA 混合於 1

升反應器中，並在攪拌下加熱至 70°C。接近達到 70°C 時，引入 10g NaPS (7.4% wt)水溶液。在 5 分鐘之後，單體(混合有 50g IPA 之 200g VAc)及 40g NaPS (7.4% wt)水溶液之延遲添加係分別進料至反應器超過 1 小時。與此同時，亦添加緩衝液(但在不同的時間標度)。在完成單體及 NaPS 的添加時，添加 1mL 的過氧化氫(H₂O₂)，並且反應在 70°C 下進一步蒸煮 2 小時及在 85°C 下蒸煮 2 小時。

實例編號	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	NaPS:VAc [% (w/w)]	緩衝液:NaPS [% (w/w)]	緩衝液添加	K-v ⁱ⁾	最終 pH
2.9A	2.30	5.3	N/A	N/A	N/A	1.7
2.9	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=30min 時進料超過 30min	31.3	5.0
2.10	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=0 時進料超過 1h	35.1	5.0
2.11	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=0 時進料超過 2h	NA	5.3
2.12 ¹	1.75	2.0	SB 100 SC 100	在 t=0 時進料超過 2h	NA	5.2
2.13	2.33	5.3	SB 100 SC 100	在 t=0 時進料超過 2h	26.3	5.3
2.14 ²	1.75	2.4	SB 67 SC 67	在 t=0 時進料超過 2h	26.8	6.1

表 2.2

ⁱ⁾在 MeOH 中測量

¹⁾未添加 H₂O₂

²⁾NaMPSA 之進料：初期 250g H₂O、1g NaMPSA。250g VAc、75g IPA、在 50g H₂O 中的 6g NaPS 及 2.5g NaMPSA、4g SB 及在 50g H₂O 中的 4g SB 係分別進料超過 1 小時如 NaPS 溶液。一旦進料已完成添加 1mL H₂O₂，並讓反應在 70°C 下反應進一步的 2 小時及在 85°C 下反應 2 小時。

【0151】 在表 2.2 中，在 t=30min 時超過 30 分鐘的進料被定義為初始單體及起始劑進料之後 30 分鐘，開始緩衝溶液之添加，並且緩衝溶液添加至反應器 30 分鐘以上。同樣地，在 t=0 分鐘時超過 1 小時的進料被定義為與初始單體及起始劑進料同時開始的緩衝溶液之添加，並且緩衝溶液添加至反應器超過 1 小時。

【0152】 可看出的是，最終的乳液 pH 值大於其中使用緩衝液的那些實例中的 5。

【0153】 根據本發明使用的聚合物乳液之進一步的實例係使用 NDM 作為鏈轉移劑而合成。

實例編號	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	NaPS:VAc [% (w/w)]	CTA	CTA:VAc [% (w/w)]	K-v	pH
2.14A	1.7	2.0	NDM	0.9	72	5.0

表 2.3

【0154】 實例 2.14A 係基於實例 2.14，但使用 NDM 作為鏈轉移劑。發現的是，減小 IPA 的量導致所得乳液之不穩定。發現的是，以 NDM 取代 IPA 提供了穩定的乳液，但所得到的聚合物(除了實例 2.14A 的)不溶於甲醇中。

【0155】 上述實例的乳液係為自穩定的，亦即，並未有界面活性劑或膠體添加以穩定乳液。進一步的乳液使用各種界面活性劑及膠體而合成。反應在 70°C 下，以 250g H₂O、3.5g NaMPSA、1.5g 界面活性劑、150g VAc、50g IPA、在 50g H₂O 中的 8g NaPS 進行。如同 NaPS 溶液，VAc 及 IPA 溶液進料超過 1 小時。然後，在添加的末端時，讓反應在 70°C 下反應 2 小時且在 85°C 下反應 2 小時。

實例編號	NaMPSA:VAc [% (w/w)]	界面活性劑	界面活性劑:VAc [% (w/w)]	K-v ⁱ⁾
2.15 ¹	2.3	SDBS	1.0	32.7
2.16 ²	2.3	SDBS	1.0	32.8

¹—基於實例 2.4

²—基於實例 2.12

表 2.4

【0156】 使用 SDBS 形成的乳液被發現為穩定的，而在 SDS 凝聚 (coagulate)的存在下製備聚合物。

【0157】 根據本發明使用的聚合物乳液係使用聚乙烯醇膠體而合成，在這種情況下的 Alcotex® 88-47(由 SYNTHOMER(英國)有限公司提供)，聚(乙烯醇)具有 86.7 mole%至 88.7 mole%的水解度及 45 mPa.s 至 49 mPa.s 的黏度(4% (w/w)水溶液，20°C)。膠體以不同的方式引入乳液配方 (emulsion formulation)：初始添加、延遲添加及後添加(post-add)，且其結果示於表 2.5 中。

【0158】 對於實例 2.17，250g 水、5g VAc、2g Alcotex® 88-47 及 0.5g NaMPSA 混合於 1 升反應器中，並在 70°C 下加熱。一旦達到 70°C，引入 10g NaPS (7.4% wt)水溶液。在 5 分鐘之後，單體(混合有 50g IPA 的 200g VAc)、在 7.4% wt 的 40g NaPS 水溶液及由 4g 碳酸氫鈉、4g 檸檬酸鈉及 50g H₂O 中的 3g NaMPSA 組成的溶液之延遲增加係分開進料超過 1 小時。一旦完成添加，添加 1mL H₂O₂，並將反應在 70°C 下進一步的蒸煮 2 小時及在 85°C 下蒸煮 2 小時。對於其他實例的製程設置於表 2.5 中。

實例編號		2.17	C. Ex. 100 ^{d)}	C. Ex. 101 ^{c)}	C. Ex. 102 ^{d)}	C. Ex. 103 ^{c)}	C. Ex. 104 ^{c)}	2.18	2.19	C. Ex. 105 ^{c)}	C. Ex. 106 ^{d)}
初始	H ₂ O [g]	250	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	NaMPSA [g]	0.5	3.5	1	3.5	1	3.5	3.5	3.5	3.5	1.0
	VAc [g]	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A88 [g]	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
進料	VAc/IPA [g/g]	200/50	250/75	250/75	250/75	250/75	300/75	150/50	200/50	250/50	250/50

	NaPS/H ₂ O [g]	4/50	6/50	6/50	6/50	6/50	6/50	8/50	8/50	4/50	4/50
	SC/SB/H ₂ O [g/g/g]	4/4/50	5/5/50	5/5/50	5/5/50	5/5/50	4/4/50	-	-	4/4/50	4/4/50
	NaMPSA [g]	3	-	2.5	-	2.5	-	-	-	-	2.5
	A88/H ₂ O [g/g]	-	2/50	2/50	-	-	-	-	-	-	-
後	A88/H ₂ O [g/g]	-	-	-	2/50	2/50	4/50	3/50	2/50	4/50	4/50

c)凝聚

d)在室溫下並非穩定儲存

表 2.5

【0159】 實例 2.17 的乳液示出 TSC 35%、轉化率 95%、K 值 37、pH 值 5.0。表 2.5 的實例及比較例意味著，對於這種特定的聚合物，期望的是在起始反應混合物中具有一些膠體，特別是在如果反應為緩衝的話。

【0160】 乳液使用替代的聚乙烯醇膠體而形成，而不使用 IPA。實例 2.20 的乳化聚合物合成如下：將 300g 蒸餾水及 10g M5-88(由 Celanese 公司提供的 Celvol® 205 聚乙烯醇)引入 1 升反應器中，且溫度設定在 80°C。一旦達到這個溫度，且 PVOH 為充分溶解的，添加 200g VAc 超過 2 小時(以 1.79mL/分鐘)。與此同時，下列溶液添加超過 2 小時(以 0.4mL/分鐘)；i)在 50g 蒸餾水中的 1g NaPS 及 ii)在 50g 蒸餾水中的 1.2g 碳酸氫鈉、1.2g 檸檬酸鈉及 2.5g NaMPSA。一旦完成添加，將反應在 80°C 下進一步蒸煮 1 小時。乳液特性為：

GC：1.5%VAc

K 值：74.3

TSC：35.8%

pH 值：4.7

顆粒大小：440nm

【0161】 殘餘乙酸乙烯酯測量係使用 Perkin Elmer Turbomatrix®頂空進樣裝置(headspace sampling device)進行。稱取 0.5g 樣品至頂空樣品瓶中。添加 1mL 水，接著 2mL 內標準品(internal standard) (1,4-二噁烷(1,4-dioxane)由西格瑪奧德里奇有限公司(Sigma Aldrich Co. LLC)提供)。在裝入頂空旋轉料架(headspace carousel)之前，將頂空樣品瓶蓋緊，並放置在搖動器(shaker)上 30 分鐘。

【0162】 在將頂空蒸氣注入裝設有火焰游離偵測器(Flame Ionisation Detector，FID)的 GC 之前，將樣品瓶在 90℃下加熱 1 小時。

【0163】 作為替代膠體之實例，在 80℃下於由陶氏化學公司(Dow Chemical Company)提供的羥丙基甲基纖維素 F50®的存在下，使用纖維素穩定劑(cellulosic stabiliser)，配方係基於實例 2.20。

實例編號	F50 [% (w/w _{VAc})]	磺酸鹽單體 [% (w/w _{VAc})]	TSC [%]
2.20a	5	NaMPSA 1.75	33.5
2.20b	2	NaMPSA 1.75	33.7
2.20c	2	AMPS 1.75	33.7

表 2.5a

【0164】 根據本發明使用的進一步的聚合物係藉由首先合成聚乙酸乙烯酯晶種，且然後添加剩餘的乙酸乙烯酯、NaMPSA 及過硫酸鈉而製成。實例示於表 2.6 中。

實例編號	改質	NaMPSA [% (w/w _{VAc})]	TSC _{theo} [%]	VAc _{GC} [%]	K-v ⁱ⁾	PS [nm]
2.21	參照組	1.75	35.8	1.53	74.3	440
2.22	批式中的緩衝液	1.75	35.8	1.37	98.0	420
2.23	較高的 TSC	1.75	41.0	1.67	87.8	455

2.24	較高的 NaMPSA%	2.00	35.8	NA	94.5	NA
2.25	SVS 0.25% (w/w _{VAc})	1.66	35.9	1.68	74.3	364
2.26	SVS 1.75% (w/w _{VAc})	0	35.8	NA	81.9	NA
2.27	AMPS 1.75% (w/w _{VAc})	0	35.8	NA	71.9	NA
2.28	AHPS 1.75% (w/w _{VAc})	0	35.8	NA	80.0	NA
2.29	MA80 1.1% (w/w _{VAc})	2.30	31.8	2.10	78	424
2.30	MA80 1.1% (w/w _{VAc})	0	35.8	0.15	78	430

表 2.6

SVS:乙烯基磺酸鈉

AHPS:3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙烷磺酸

MA80: 琥珀酸二己酯磺酸鈉

【0165】 表 2.6 的實例表明的是，除了 NaMPSA 以外，可使用含硫單體。

【0166】 現在在下面描述表 2.6 的乳化聚合物之合成。

【0167】 實例 2.21

【0168】 將 900g 蒸餾水引入 4 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 2.2g NaPS，並進料 60g VAc 超過 30 分鐘(以 2.14mL/分鐘)。在添加的末端時，以 4.8mL/分鐘添加 540g VAc 超過 2 小時，同時以 0.8mL/分鐘添加下列溶液的 2 個進料超過 2 小時；i)在 100g 蒸餾水中的 0.8g NaPS 及 ii)在 100g 蒸餾水中的 0.75g 碳酸氫鈉、0.75g 檸檬酸鈉、10.5g NaMPSA。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0169】 實例 2.22

【0170】 除了 0.75g 檸檬酸鈉及 0.75g 碳酸氫鈉進料至批式以外，重複實例 2.21。

【0171】 實例 2.25

【0172】 將 225g 蒸餾水引入 1 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 0.55g NaPS，並添加 15g VAc 超過 30 分鐘(以 0.5mL/分鐘)。在添加的末端時，添加 135g VAc 超過 2 小時(1.2mL/分鐘)，同時添加下列溶液的 2 個進料超過 2 小時(0.2mL/分鐘)；i)在 25g 蒸餾水中的 0.2g NaPS 及 ii)在 25g 蒸餾水中的 0.2g 碳酸氫鈉、0.2g 檸檬酸鈉、2.5g NaMPSA 及 1.5g SVS。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0173】 實例 2.29

【0174】 將 225g 蒸餾水及 0.2g 碳酸氫鈉、0.2g 檸檬酸鈉引入 1 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 0.55g NaPS，並以 0.5mL/分鐘添加 15g VAc 超過 30 分鐘。在添加的末端時，以 1.2mL/分鐘添加 135g VAc 超過 2 小時，同時以 0.2mL/分鐘添加下列溶液的 2 個進料超過 2 小時；i)在 25g 蒸餾水中的 0.2g NaPS 及 ii)在 25g 蒸餾水中的 3.5g NaMPSA 及 1.65g Aerosol MA-80(琥珀酸二己酯磺酸鈉)。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0175】 實例 2.23

【0176】 將 900g 蒸餾水、1.3g 碳酸氫鈉及 1.3g 檸檬酸鈉引入 4 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到這個溫度，在攪拌(150rpm)下引入 2.2g NaPS，並進料 60g VAc 超過 30 分鐘(以 2.14mL/分鐘)。在添加的末端時，添加 690g VAc 超過 2 小時 40 分鐘(以 4.6mL/分鐘)，同時添加下列溶液的 2 個進料超過 2 小時 40 分鐘(以 0.63mL/分鐘)；i)在 100g 蒸餾水中的 1.1g NaPS 及 ii)在 100g 蒸餾水中的 13.1g NaMPSA。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0177】 實例 2.30

【0178】 將 225g 蒸餾水及 0.2g 碳酸氫鈉、0.2g 檸檬酸鈉引入 1 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 0.55g NaPS，並添加 15g VAc 超過 30 分鐘(以 0.5mL/分鐘)。在添加的末端時，添加 135g VAc 超過 2 小時(以 1.2mL/分鐘)；同時以 0.2mL/分鐘在 25g 蒸餾水中添加下列 0.2g NaPS、1.65g MA-80 的溶液超過 2 小時。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0179】 實例 2.26

【0180】 除了 0.2g 碳酸氫鈉、0.2g 檸檬酸鈉進料至批式中，及 ii)25g 蒸餾水中的 3g SVS(乙烷基磺酸鈉)以外，重複實例 2.25。

【0181】 實例 2.28

【0182】 除了 ii)在 21g 蒸餾水中以 40%wt 的 6.5g 3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙烷磺酸 (AHPS)以外，重複實例 2.22。

【0183】 實例 2.27

【0184】 除了 ii)在 22.4g 蒸餾水中以 50%wt 的 5.25g 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鈉鹽 (2-acrylamino-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt，AMPS)溶液以外，重複實例 2.28。

【0185】 進一步的實驗藉由將含硫單體摻入「晶種」而進行。聚乙烯醇用於穩定形成的乳液。

【0186】 根據本發明使用的聚合物之進一步的實例係使用更高水平的鏈轉移劑、過硫酸鹽或添加第二起始劑(過氧化氫)而合成。

實例編號	改質	K-v
2.22	參照組	98
2.31	NDM 0.5% (w/w _{VAc})	78

2.32	NDM 0.6% (w/w _{VAc})	38
2.33	NDM 1.0% (w/w _{VAc})	37
2.34	NaPS 0.7% (w/w _{VAc})	66
C. Ex. 200	NaPS 1.0% (w/w _{VAc})	63
C. Ex. 201	NaPS 2.0% (w/w _{VAc})	54
C. Ex. 202	NaPS 5.0% (w/w _{VAc})	不穩定
2.35	H ₂ O ₂ 0.1% (w/w _{VAc})	48
C. Ex. 203	H ₂ O ₂ 0.5% (w/w _{VAc})	不穩定

表 2.7

【0187】 合成係基於實例 2.22。表明的是，增加鏈轉移劑的量導致了較低的 K 值。

【0188】 根據本發明使用的聚合物之進一步的實例係使用基於用於實例 2.22 的合成之交聯單體、TTT(1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)而合成。實例 2.36 含有 1% w/w TTT，且實例 2.37 含有乙酸乙烯酯的 5% w/w TT，皆呈現不溶於甲醇及 THF 中的聚合物。

【0189】 根據本發明使用的聚合物之實例係使用除了 VAc 之外的一個或多個單體而合成，其結果示於下面表 8 中。

實例編號	單體	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
C. Ex. 300	MMA	不穩定		
2.38	MMA + NDM 1.75% (w/w _{MMA})	15,300	59,000	3.9
2.39	MMA + BA (50/50)	55,800	545,600	9.8
2.40	BA	52,300	487,000	6.3

表 2.8

【0190】 其中，MMA 係為甲基丙烯酸甲酯，而 BA 係為丙烯酸丁酯。所有試驗均在 80°C 下使用 275g H₂O、0.2g SB、0.75g SC、0.75g NaPS、150g(混合)丙烯酸酯單體、2.6g NaMPSA 而進行。

【0191】 這些聚合物被發現並不溶於甲醇中，因此分子量數據(M_w 及 M_n)

係藉由 THF 溶液中的粒徑篩析層析法 (SEC) (亦稱為凝膠滲透層析法 (GPC))而測定。將樣品經由自動進樣器注入 PL-GPC-50®系統中，其使用穩定的 THF 作為移動相及三個串聯的 PL gel®管柱，各管柱具有 300 mm x7.5 mm x10 µm 的尺寸。系統以 Agilent 科技所提供的在 6035000 g/mol 至 580 g/mol 的 Mp 分子量範圍內的聚苯乙烯標準品校正。

【0192】 其中， M_n =數量平均分子量、 M_w =重量平均分子量及多分散性指數(PDI)係定義為 M_w/M_n 。

【0193】 根據本發明使用的聚合物之進一步的實例係使用晶種中不同比率的磺酸鹽單體、不同的磺酸鹽單體含量及不同的固體含量而合成。

實例編號	硫單體 [% (w/w _{VAc})]	硫單體 [初始:延遲之比率]	TSC [%]	k-v	pH
2.41	0	n/a	33.0	61.6	4.7
2.42 (1)	NaMPSA; 2	1 : 2	17.1	49.2	7.0
2.43	SVS ; 2	1 : 2	36.2	41.6	4.7
2.44	AMPS : 2	1 : 2	36.0	32.7	4.7
2.45	NaMPSA; 2	2 : 1	35.5	59.7	4.7
2.46	SVS ; 2	2 : 1	35.5	45.7	5.0
2.47	AMPS : 2	2 : 1	36.1	36.9	5.0
2.48	NaMPSA: 2	3 : 0	32.0	n/a	5.0
2.49	SVS ; 2	3 : 0	35.4	37.3	5.0
2.50	AMPS : 2	3 : 0	35.2	36.0	5.6
2.51	NaMPSA: 2.5	1 : 2	32.9	73.0	5.4
2.52	NaMPSA: 3.0	1 : 2	33.1	79.2	5.3
2.53	NaMPSA: 5.0	1 : 2	不穩定		
2.54 (2)	NaMPSA: 2	1 : 2	34.5	27.8	5.4
2.55	NaMPSA: 2	1 : 2	48.5	34.6	5.5
2.56 (2)	NaMPSA: 2	1 : 2	48.7	44.5	5.5
2.57 (2)	AMPS:2	0 : 3	51.3	21.4	5.2
2.58 (2, 3)	AMPS:2	-	50.8	23.1	5.3
2.59 (2, 4)	AMPS:2	0 : 3	49.5	29.8	4.9

- 1)以 20%碳酸氫鈉水溶液調整 pH 值
- 2)以 1% NDM % (w/w_{VAc})

3)如下面解釋的磺酸鹽單體之添加

4)如下面解釋的延遲的起始劑溶液之添加

表 2.9

【0194】 實例 2.42

【0195】 將 225g 蒸餾水、2g 碳酸氫鈉、2g 檸檬酸鈉及 1g NaMPSA 引入 1 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 1g NaPS，並添加 15g VAc 超過 30 分鐘(以 0.5mL/分鐘)。在添加的末端時，添加 135g VAc 超過 2 小時(以 1.2mL/分鐘)；同時以 0.2mL/分鐘添加下列溶液超過 2 小時，i)在 25g 蒸餾水中的 0.5g NaPS，ii)在 25g 蒸餾水中的 2g NaMPSA。一旦完成添加，將反應在 85℃下進一步蒸煮 2 小時。

【0196】 實例 2.57

【0197】 將 800g 蒸餾水、10g 碳酸氫鈉、10g 檸檬酸鈉引入 4 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 6.72g NaPS，並添加具有 0.48g NDM 的 48g VAc 超過 1 小時(以 0.86mL/分鐘)。在添加的末端時，添加具有 9.12g NDM 的 912g VAc 超過 4 小時 11 分鐘(以 3.89mL/分鐘)；同時以 0.4mL/分鐘添加下列溶液超過 2 小時，i)在 100g 蒸餾水中的 2.88g NaPS 及 ii)在 62g 蒸餾水中的 38.4g AMPS。一旦完成添加，將反應在 80℃下進一步蒸煮 1 小時。

【0198】 實例 2.58

【0199】 將 800g 蒸餾水、10g 碳酸氫鈉、10g 檸檬酸鈉引入 4 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下引入 6.72g NaPS，並以 0.3mL/分鐘添加 62g 蒸餾水中的 38.4g AMPS 水溶液超過 5 小時 11

分鐘。同時，添加具有 0.48g NDM 的 48g VAc 超過 1 小時(以 0.86mL/分鐘)。在 VAc-NDM 添加的末端，添加具有 9.12g NDM 的 912g VAc 超過 4 小時 11 分鐘(以 3.9mL/分鐘)，並且以 0.4mL/分鐘添加在 100g 蒸餾水中的 2.88g NaPS 超過 2 小時。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0200】 實例 2.59

【0201】 將 187g 蒸餾水、1.25g 碳酸氫鈉、1.25g 檸檬酸鈉引入 1 升反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌(150rpm)下添加溶解於 12.5g 蒸餾水中的 1.58g NaPS 及具有 0.48g NDM 的 48g VAc 超過 1 小時。在 1 小時之後，在添加的末端時，添加具有 2.28g NDM 的 228g VAc 超過 4 小時 11 分鐘；同時添加下列溶液超過 4 小時 11 分鐘，i)在 25g 蒸餾水中的 0.72g NaPS，ii)在 15.4g 蒸餾水中的 9.6g AMPS。一旦完成添加，將反應在 80℃ 下進一步蒸煮 1 小時。

【0202】 不同配方在 500 升(0.5T)及 1000 升(1.0T)反應器中放大。

樣品	反應器	TSC [%]	RVT [cP]	pH	PS [nm]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
2.60	0.5 T	35.2	15.0	4.43	240	111,900	1,430,100	12.8
2.61	0.5 T	36.3	3.0	5.3	320	40,600	267,600	6.6
2.62	1.0 T	36.0	8.0	5.3	326	-	-	-
2.63	1.0 T	41.0	23.5	5.0	213	16,500	87,200	5.3
2.64	0.5 T	51.0	33.5	5.1	312	19,500	102,300	5.3
2.65	1.0 T	49.8	113.5	5.1	195	21,300	108,800	5.1
2.66	1.0 T	53.7	588.0	5.2	205	17,200	117,700	6.9
2.67	1.0 T	53.4	268.0	5.1	233	26,000	118,100	4.6

表 2.10

【0203】 實例 2.60

【0204】 將 277.7kg 蒸餾水、0.292kg 碳酸氫鈉、0.292kg 檸檬酸鈉引入

反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌下引入溶解於 6.408kg 蒸餾水中的 0.641kg NaPS。添加 17.494kg VAc 超過 30 分鐘。在添加的末端時，添加 157.445kg VAc 超過 2 小時，同時添加下列溶液超過 2 小時，i)在 21.696kg 蒸餾水中的 0.233kg NaPS，ii)在 14.916kg 蒸餾水中的 7.013kg AMPS。一旦完成添加，將反應在 80℃下進一步蒸煮 1 小時。在 65℃時，進料 0.053kg tBHP，並在 10 分鐘之後，添加溶解於 0.534kg 蒸餾水中的 0.053kg 抗壞血酸超過 10 分鐘。

【0205】 實例 2.61

【0206】 將 271.59kg 蒸餾水、2.355kg 碳酸氫鈉、2.355kg 檸檬酸鈉及 4.716kg AMPS 引入反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌下引入溶解於 11.773kg 蒸餾水中的 1.177kg NaPS。添加 17.659kg VAc 超過 30 分鐘。在添加的末端時，添加 158.929kg VAc 超過 2 小時，同時添加下列溶液超過 2 小時，i)在 16.688kg 蒸餾水中的 0.589kg NaPS，ii)在 14.916kg 蒸餾水中的 2.359kg AMPS。一旦完成添加，將反應在 80℃下進一步蒸煮 1 小時。在 65℃時，進料 0.053kg tBHP，並在 10 分鐘之後，添加溶解於 0.534kg 蒸餾水中的 0.053kg 抗壞血酸超過 10 分鐘。

【0207】 實例 2.62

【0208】 在 1T 反應器而非 0.5T 反應器中重複實例 2.61 之放大。

【0209】 實例 2.63

【0210】 將 520kg 蒸餾水、4.16kg 碳酸氫鈉、4.16kg 檸檬酸鈉引入反應器，並將溫度設定在 80℃。一旦達到溫度，在攪拌下引入溶解於 3kg 蒸餾水中的 2.8kg NaPS。添加混合有 0.2kg NDM 的 20kg VAc 超過 1 小時。在添加的末端時，添加混合有 3.8kg NDM 的 380kg VAc 超過 4 小時，同時添加下列溶液超過 4 小時，i)在 27.6kg 蒸餾水中的 1.2kg NaPS，ii)在

第 57 頁，共 67 頁(發明說明書)

12.8kg 蒸餾水中的 16kg AMPS。一旦完成添加，將反應在 80°C 下進一步蒸煮 1 小時。在 65°C 時，進料 0.15kg tBHP，並在 10 分鐘之後，進料溶解於 2.8kg 蒸餾水中的 0.2kg 抗壞血酸超過 10 分鐘。在 30°C 時，添加 0.1kg 去泡劑(antifoam)及 0.686kg H₂O₂。

【0211】 實例 2.64

【0212】 將 215.1kg 蒸餾水、2.486kg 碳酸氫鈉、2.48kg 檸檬酸鈉引入反應器，並將溫度設定在 80°C。一旦達到溫度，在攪拌下引入 1.673kg NaPS。添加混合有 0.12kg NDM 的 11.95kg VAc 超過 1 小時。在添加的末端時，添加混合有 2.271kg NDM 的 227.05kg VAc 超過 4 小時，同時添加下列溶液超過 4 小時，i)在 16.491kg 蒸餾水中的 0.717kg NaPS，ii)在 7.648kg 蒸餾水中的 9.56kg AMPS。一旦完成添加，將反應在 80°C 下進一步蒸煮 1 小時。在 65°C 時，進料 0.089kg tBHP，並在 10 分鐘之後，加入溶解於 0.621kg 蒸餾水中的 0.086kg 抗壞血酸超過 10 分鐘。

【0213】 實例 2.65

【0214】 在 1T 反應器而非 0.5T 反應器中重複實例 2.63 之放大，除了在試驗的末端，其中，在 30°C 下添加 0.1kg 去泡劑及 0.403kg H₂O₂。

【0215】 實例 2.66

【0216】 將 390kg 蒸餾水、5.4kg 碳酸氫鈉、5.4kg 檸檬酸鈉引入反應器，並將溫度設定在 80°C。一旦達到溫度，在攪拌下引入 3.64kg NaPS。添加混合有 0.26kg NDM 的 26kg VAc 超過 1 小時。在添加的末端時，添加混合有 4.94kg NDM 的 494kg VAc 超過 4 小時，同時添加 14.56kg 蒸餾水中的 20.8kg AMPS 超過 4 小時，並且添加 33.8kg 蒸餾水中的 1.56kg NaPS 超過 4 小時 15 分鐘。一旦完成 NaPS 溶液的添加，將反應在 85°C 下進一步蒸煮 1 小時。在 75°C 及 65°C 時，進料 0.193kg tBHP，並在 10 分鐘之

後，進料溶解於 1.352kg 蒸餾水中的 0.169kg 抗壞血酸超過 10 分鐘。在 30°C 時，添加 0.13kg 去泡劑及 0.446kg H₂O₂。

【0217】 實例 2.67

【0218】 將 390kg 蒸餾水、5.4kg 碳酸氫鈉、5.4kg 檸檬酸鈉引入反應器，並將溫度設定在 80°C。一旦達到溫度，在攪拌下引入 3.64kg NaPS。添加混合有 0.31kg NDM 的 26kg VAc 超過 1 小時。在添加的末端時，添加混合有 5.928kg NDM 的 494kg VAc 超過 4 小時，同時添加 14.56kg 蒸餾水中的 20.8kg AMPS 超過 4 小時，並且添加 33.8kg 蒸餾水中的 1.56kg NaPS 超過 4 小時 15 分鐘。一旦完成 NaPS 溶液的添加，將反應在 85°C 下進一步蒸煮 1 小時。在 75°C 時，進料 0.193kg tBHP，並在 10 分鐘之後，進料溶解於 1.352kg 蒸餾水中的 0.156kg 抗壞血酸超過 10 分鐘。在 30°C 時，添加 0.13kg 去泡劑及 0.446kg H₂O₂。

【0219】 一般情況下，利用晶種階段製程(seed stage process)得到的乳液對凍融循環(freeze-thaw cycle)產生了良好的穩定性(其中乳液(2mL)的樣品被冷凍 2 小時，且然後解凍)。此循環重複了三次，並直觀地評估穩定性。

【0220】 此外，這些乳液亦表明了剪切穩定性(藉由在管(直徑=0.8 mm)中以 10 mL/分鐘、20 mL/分鐘、30 mL/分鐘及 40 mL/分鐘，以 30% TSC、20% TSC 及 10% TSC 傾注(pump)乳液 1 小時而測量；黏度在使用 Brookfield DV-I viscometer®的這些實驗之前及之後測量。測量在 25°C 下以轉軸 1 進行，且穩定性被定義為留在± 2mPas 之內的測量)。

【0221】 2.B 使用由乳化聚合得到的未水解共聚物之 PVC 的生產

【0222】 如同現將說明的在氯乙烯的懸浮聚合中使用上述聚合物作為二級懸浮劑。

【0223】 反應在 PVC 實驗工廠 1 升 Buchi®不銹鋼反應器中進行，係使用下列條件：

溫度：57°C

攪拌速度：750 rpm

攪拌器類型：標準(如提供)

去礦物質水	350g
氯乙烯單體	189g
二(4-三級丁基環己基)過氧化二碳酸酯	1000 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
初級懸浮劑 Alcotex® B72 (由 Synthomer(英國)有限公司提供)，聚(乙烯醇)具有 72.0 mole %至 74.0 mole %的水解度及乙酸酯基的塊狀分佈，4% (w/w)水溶液	1000 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
二級懸浮劑，本發明的具體實例	可變 ppm (w/w) 的氯乙烯固體
碳酸氫鈉(去礦物質水中的 1% (w/w)溶液)	800 ppm (w/w) 的氯乙烯固體

表 2.11

【0224】 去礦物質水、懸浮劑、緩衝液及起始劑全部進料至 1 升 Büchi®不銹鋼反應器(其中已預先塗有由 Synthomer(英國)有限公司提供的 Alcotex® 225 聚集的抑制劑)，並組裝在設備上。配方被設計成給予與一般商業產品一致的最終顆粒大小。然後將反應器壓力試驗，脫氣至大氣壓力，且然後將氯乙烯單體在氮氣壓力下經由容量鋼瓶進料。氯乙烯的懸浮液以 750 rpm 攪拌而製備。然後將反應器在 6 分鐘內加熱至 57°C 的期望聚合溫度，並以 750 rpm 攪拌，此維持直到記錄最大壓力，且反應在 0.2 MPa

的壓力降後終止(藉由冷卻並脫氣至大氣壓力)。然後將反應器經受大約 50 kPa 的真空 45 分鐘。然後將反應器內含物傾析到過濾漏斗，並且以 1% (w/w)月桂硫酸鈉溶液(作為抗靜電處理)洗滌兩次。然後將樣品放置在 50 °C 的循環風扇烘箱 12 小時以乾燥。

【0225】 將得到的 PVC 樣品分析顆粒大小(D₅₀)、顆粒大小分佈(GSD)、冷塑化劑吸收重(CPA)、體密度(BD)及填充因數(PF)。這些參數的測量係在部分 1 中的上述。

實例編號	硫單體:VAc [% (w/w)]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. EX. 400 *	N/A	166	0.26	23.6	513	49.7
C. EX. 2 **	N/A	134	0.38	29.0	511	51.4
C. EX. 401 (1)	N/A	152	0.27	22.5	492	47.1
C. EX. 402 (2)	N/A	224	0.28	28.2	547	54.5
2.41	0	214	0.61	27.6	526	52.1
2.2	1.7	145	0.29	21.2	511	47.8
		159	0.23	22.2	533	51.4
2.3	1.7	126	0.21	34.1	467	49.3
2.4	2.3	124	0.21	31.3	461	47.9
		126	0.20	32.2	451	48.7
2.5	2.3	130	0.21	34.8	468	49.9
2.6	3.0	147	0.25	28.3	495	50.9
2.7	3.7	125	0.20	23.6	506	48.7
2.10	1.75	151	0.24	28.4	505	50.4
2.14A	1.70	122	0.21	33.8	439	46.2
2.15	2.3	不穩定				
2.17	1.75	132	0.22	35.5	465	49.8
2.18	2.30	125	0.20	31.0	459	47.1
2.19	1.75	150	0.40	33.6	456	47.9
2.20	1.70	134	0.21	29.4	504	50.8
2.21	1.66	127	0.19	28.8	451	46.2
2.24	2.00	197	0.22	23.2	519	51.9
2.25	2.00	130	0.21	29.4	504	50.8
2.26	1.70	123	0.21	27.4	508	50.2
2.27	1.75	123	0.22	33.0	457	47.7
2.28	1.73	159	0.25	26.8	508	49.8
2.29	3.20	127	0.20	31.6	462	47.7
2.30	0.88	150	0.40	28.6	508	50.8
2.32	1.73	270	0.18	24.2	528	50.5

2.39	1.73	141	0.25	29.2	503	50.6
2.42	2.00	165	0.25	25.3	494	47.8
		176	0.24	27.4	483	47.7
2.45	2.00	169	0.23	25.4	517	50.0
2.47	2.00	163	0.23	26.2	500	48.8
2.48	2.00	126	0.21	29.6	481	48.5
2.54	2.00	126	0.19	27.0	477	47.0
2.55	2.00	130	0.19	30.0	474	48.1
2.56	2.00	164	0.23	30.1	450	46.7

表 2.12

*無二級懸浮劑

**平均結果

1, C. EX. 401 係為由 Synthomer (英國)有限公司提供的固體聚乙酸乙烯酯，M30[®]，Mw=85,000 g/mol

2, C. EX. 402 係為由 Synthomer (德國)有限公司提供的丙烯酸共聚物分散液，Plextol[®] R760

【0226】 在表 2.12 中，實例編號表示用作二級懸浮劑的聚合物身分，其中該聚合物係根據本發明。聚合物在基於氯乙烯的 500 ppm 水平下進料，除了 C. EX. 402，其中聚合物+穩定劑係基於氯乙烯為 500 ppm。

【0227】 表 2.12 中的數據清楚地表示的是，實例的乳化聚合物可成功地用作二級懸浮劑，特別是關於氯乙烯的懸浮聚合。使用實例的聚合物而產生的聚合物 CPA 值係比得上的，並且在許多情況下優於由使用 C. EX. 2 之常規二級懸浮劑而合成的聚合物所示的 CPA 值。CPA 值被視為隨著二級懸浮劑中的含硫單體量而變化，對於含硫單體的含量有約 2%至 3%(w/w) 的最佳值。此外，使用實例的聚合物而製成的 PVC 顆粒大小分佈(GSD) 係一般低於使用常規二級懸浮劑而製成的 PVC 之 GSD 值。

【0228】 以晶種階段製程得到的樣品亦已經在 sPVC(氯乙烯單體的懸浮聚

合)中測試；另外，較少量的二級懸浮劑亦評估於配方中。

實例編號	進料 [ppm]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. EX. 400*	0	166	0.26	23.6	513	49.7
C. EX. 2**	500	134	0.38	29.0	511	51.4
2.42	500	165	0.25	25.3	494	47.8
		176	0.24	27.4	483	47.7
2.42	400	140	0.34	30.4	481	49.1
2.42	310	124	0.22	30.0	493	50.1
2.47	500	163	0.23	26.2	504	48.9
2.47	400	127	0.19	30.4	471	48.0
2.55	500	130	0.19	30.0	-	-
2.55	400	125	0.19	32.0	488	50.4
2.55	350	123	0.22	29.2	459	46.2
2.60	500	223	0.62	26.2	491	47.9
2.60	300	123	0.21	30.2	499	50.8
2.61	500	163	0.22	25.6	504	48.9
2.61	400	127	0.19	30.4	471	48.0
2.61	300	131	0.15	29.4	489	49.3
2.62	400	122	0.24	32.8	482	50.3
2.63	500	115	0.25	34.2	478	50.5
2.63	400	121	0.24	33.8	468	49.2
2.63 (1)	400	124	0.20	30.2	497	50.5
2.63	300	121	0.23	32.4	501	52.0
2.64	500	127	0.19	29.4	497	49.9
2.64	400	123	0.24	30.2	493	50.1
2.64 (1)	400	124	0.21	31.6	495	51.0
2.64	300	135	0.24	29.3	490	49.4
2.65	500	114	0.28	22.6	520	48.9
2.65	300	123	0.22	20.2	530	52.7
2.66	500	130	130	32.2	495	51.3
2.66	400	135	135	29.2	509	51.2
2.66	300	137	0.25	29.8	512	51.8
2.67	500	134	0.21	29.8	501	50.8

表 2.13

*無二級懸浮劑

**平均結果

(1)–乳化溶解於 MeOH 中

【0229】 表 2.13 中的結果表示的是，在晶種存在下產生的聚合物之乳液以較低負載而良好地進行。

【0230】 一般情況下，觀察到良好的顆粒大小控制。在大規模(1T)產生的聚合物以類似實驗室規模產生聚合物之方式進行。

【0231】 PVC 係使用本發明的聚合物在 10 升反應器中合成，且實驗結果示於表 2.14 中

實例編號	進料 [ppm]	D ₅₀ [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/L]	PF
C. EX. 2	500	136	0.27	30.2	497	50.5
C. EX. 2*	500	135	0.29	28.8	505	50.6
2.61	500	153	0.24	27.2	515	51.0
2.61	400	139	0.26	26.4	523	51.1
2.63	500	120	0.25	27.4	502	49.6
2.63	400	171	0.25	25.8	543	52.8
2.63	300	156	0.24	26.0	545	53.1
2.64	500	138	0.26	27.4	533	52.7
2.64	400	152	0.26	25.8	543	52.8
2.64	300	175	0.19	24.6	545	52.3
2.65	500	166	0.24	28.0	527	52.7
2.65	400	153	0.24	27.0	539	53.0
2.65*	400	145	0.27	27.2	544	53.7
2.65	300	156	0.24	27.6	538	53.2

*在顯著的氧氣水平之存在下

表 2.14

【0232】 在 10 升 PVC 實驗工廠中得到的數據示出的是，對於具有磺酸鹽的 PVAc 二級懸浮劑之 PVC 樹脂得到的顆粒大小值係在 130 μm 至 180 μm 的範圍內，連同接近於 C. EX. 2 之常規二級懸浮劑的 24%至 28% CPA 值，但具有在其製造上更佳的原子效率及基本上並無需溶劑存在之優點。

【0233】 儘管本發明已參照具體實施例描述並說明，對所屬技術領域中具有通常知識者而言將理解的是，本發明提供本身在本文中並無具體說明

的許多不同變化。藉由僅實例之方式，現將說明某些可能的變化。

【0234】 上面實例說明了作為用於 PVC 的製造之二級懸浮劑的聚合物之用途。聚合物可用於其他聚合物的製造。

【0235】 用作二級懸浮劑的聚合物可具有不同於上面實例中描述的聚合物之組合物。

【0236】 VCM 脫附動力學在具有磺酸鹽的 PVAc 之 10 升反應器中得到的 PVC 樹脂上進行，並與以各種負載的 C. EX. 301 相比。

【0237】 將樹脂在反應之後過濾，並在 70°C 烘箱中乾燥。樣品取 0、5、15、30、60 及 120 分鐘。對於以 0、5、15 分鐘的前三個樣品(將 0.1g PVC 樣品溶解在 10 mL 環己酮中)；而對於以 30、60 及 120 分鐘的樣品，將 0.25g PVC 溶解在 10 mL 環己酮中。在環己烷的添加之後，將樣品保留至攪拌，直到 PVC 溶解。

【0238】 在各樣品中的剩餘 VCM 水平係藉由具有 1 ppm 的偵測極限及 50 ppm 的檢量極限之 GC 頂空法而測量。0.1/0.25g PVC 樣品溶解於 20 mL 頂空樣品瓶中的 10 ml 環己酮中。VCM 在 50°C 下從使用 PDMS carboxen SPME fibre®(由 Supelco 公司提供)的樣品瓶頂部空間中萃取 30 分鐘。然後將 SPME 纖維在 Shimadzu GC-MS®注射器中脫附 3 分鐘，並且使用 60M HP-5(1.25mm + 1µm)®管柱(由 Agilent 科技有限公司提供)運作。一組 DCM 標準品係在 100 ppm 至 0.1 ppm 的範圍內製備，且直接注射至 Shimadzu GC-MS®並以相同方式運作。

【0239】 對於作為 PVC 樹脂的時間函數之 VCM (%)的脫附實驗之結果係示於第 1 圖中，PVC 樹脂使用作為二級懸浮劑的各種聚合物而產生(C. EX. 2 (△-1 升反應器，▲-10 升反應器)、實例 2.61(◆-500 ppm，10 升反應器)、實例 2.64(■-400 ppm，10 升反應器，□-300 ppm，10 升反應器)

第 65 頁，共 67 頁(發明說明書)

及實例 2.63(●-400 ppm，10L 反應器，○-300 ppm，10 升反應器))。

【0240】如第 1 圖中所示，所有樣品在脫附的前 20 分鐘期間示出類似的行為。在 30 分鐘時，及隨後的時間，對於在磺酸鹽的 PVAc 之存在下產生的 PVC 樹脂相比於以標準二級懸浮劑而產生的 PVC 樹脂得到了較低的 VCM %值。應注意的是，後者的 PVC 在表 2.14 中具有最高的 CPA 值 (30.2%)。此外，第 1 圖表示的是，對於使用 400 ppm 或 300 ppm 之本發明的磺酸鹽聚合物而產生的那些 PVC 樹脂，VCM 脫附係更有效率。

【0241】在本申請書中表明的 PVC 聚合實例係為被稱為冷進料(cold charge)之類型，具有存在於進料順序初期的初級懸浮劑及二級懸浮劑。其他方法係為習知的。通常，水、保護膠體及進一步的任選添加劑係首先進料至反應器中，且然後將氯乙烯單體液化，並添加任選的共聚單體。任選地，保護膠體之進料可與氯乙烯單體同時進入含有一些或所有水相的預熱反應器中。任選地，保護膠體之進料可與形成水相的一些或所有熱去礦物質水同時一起，依水、膠體及單體(如氯乙烯)在到達期望聚合溫度或接近期望聚合溫度下隨時間之這樣的方式進料至反應器。此製程被稱為「熱進料(hot charging)」。任選地，然後將起始劑進料至反應器中。

【0242】聚乙烯醇二級懸浮劑可與其他保護膠體結合使用，如初級保護膠體與其他二級保護膠體及三級保護膠體。保護膠體的具體實例列於烏爾曼的工業化學大全，第 5 版，1992 年，第 722 頁，表 3 中。

【0243】儘管本發明已參照具體實施例描述並說明，對所屬技術領域中具有通常知識者而言將理解的是，本發明提供本身在本文中並無具體說明的許多不同變化。藉由僅實例之方式，現將說明某些可能的變化。

【0244】上面實例說明了作為用於 PVC 的製造之二級懸浮劑的聚合物之用途。聚合物可用於其他聚合物的製造。

【0245】 用作二級懸浮劑的聚合物可具有不同於上面實例中描述的聚合物之組合物。

【0246】 其中在前面說明中，提及之整體或元件具有習知、明顯或可預見的等效物，則這樣的等效物係併入本文中，如同已單獨闡述一樣。應進行參照申請專利範圍，以確定本發明的真實範疇，本發明應被詮釋為涵蓋任何這樣的等效物。讀者亦將理解的是，被描述為較佳的、有利的、方便的或類似的本發明之整體或特徵係為任選的，且並不限制獨立項的範疇。此外，要理解的是，在本發明的一些實施例中的可能益處，這樣任選的整體或特徵可能並非期望的，且其他實施例中可能因此不存在。

【符號說明】



I676501

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於懸浮聚合反應的二級懸浮劑

【英文發明名稱】SECONDARY SUSPENDING AGENT FOR
SUSPENSION POLYMERISATION REACTION

【中文】

提供了一種在懸浮聚合反應中作為二級懸浮劑的聚合物之用途。聚合物包含(i)至少一個含酯單體之殘基，含酯單體包含每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一個單體之殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之該單體含有每單體一個可聚合的碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，聚合物任選地被部分水解，使得所述酯基比例形成醇基，聚合物的水解度從 0 mol% 到 30 mol%。

【英文】

Use of a polymer as a secondary suspending agent in a suspension polymerisation reaction is provided. The polymer comprising (i) residues of at least one ester-containing monomer, the ester-containing monomer(s) comprising one polymerisable carbon-carbon double bond per monomer and an ester group, and (ii) residues of at least one monomer comprising a sulfonate, sulfonic acid, sulfonic ester, sulfonamide or sulfonyl halide group the monomer(s) comprising a sulfonate, sulfonic acid, sulfonic ester group, sulfonamide or sulfonyl halide group comprising one

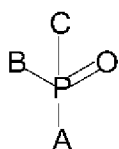
polymerisable carbon-carbon double bond per monomer and a sulfonate, sulfonic acid, sulfonic ester, sulfonamide or sulfonyl halide group, the polymer optionally being partially hydrolysed such that a proportion of said ester groups form alcohol groups, the degree of hydrolysis of the polymer being from 0 to 30mol%.

【指定代表圖】 第(1)圖

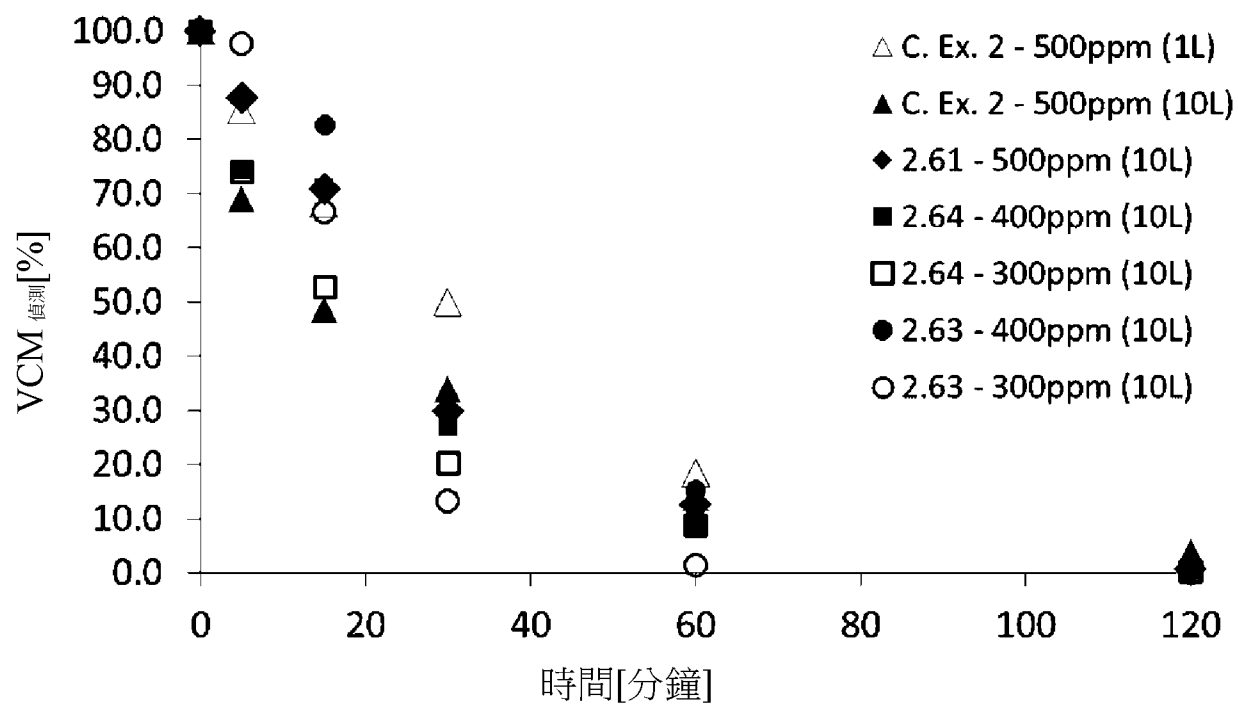
【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明圖式】



第 1 圖

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】一種在懸浮聚合反應中作為二級懸浮劑的聚合物之用途，該聚合物包含(i)至少一種含酯單體之殘基，該至少一種含酯單體包含每單體可聚合之一碳-碳雙鍵以及一酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一種單體之一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的之該至少一種單體含有每單體可聚合之一碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，該聚合物任選地被部分水解，使得該酯基之比例形成醇基，該聚合物的水解度從 0 mol% 到 5 mol%。
- 【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之用途，其中包含該聚合物的乳液之用途。
- 【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述之用途，其中該聚合物的溶液係添加至一懸浮聚合反應混合物。
- 【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述之用途，其中該聚合物係藉由一乳化聚合反應製成，或從經乳化之該聚合物而得到。
- 【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述之用途，其中該聚合物係在一晶種存在下藉由一乳化聚合反應而形成。
- 【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述之用途，其中該聚合物係在一晶種存在下藉由一乳化聚合反應而形成，該晶種包含一晶種聚合物。
- 【第7項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中之任一項所述之用途，其中該聚合物係藉由一分散介質中的聚合反應，或溶液或整體聚合反應而製成。

- 【第8項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中該聚合物包含一個以上的該含酯單體之殘基。
- 【第9項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中該含酯單體包含連接至該酯基的該可聚合 $C=C$ 基，在該可聚合 $C=C$ 基與該酯基之間並沒有一連結基團。
- 【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述之用途，其中該酯基以與該 $C=C$ 基相鄰的一-O-部分排列。
- 【第11項】如申請專利範圍第 9 項所述之用途，其中該酯基以與該 $C=C$ 基相鄰的一 $C=O$ 部分排列。
- 【第12項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中該含酯單體的該 $C=C$ 基以一個、兩個或三個位置作取代。
- 【第13項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中該含酯單體包含乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、甲基乙酸乙烯酯、乙酸丙烯酯、甲基乙酸丙烯酯、乙基乙酸丙烯酯、丁烯乙酸酯、甲基丁烯乙酸酯、丙酸乙烯酯、丙酸丙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、2-丙基庚酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯或三氟乙酸乙烯酯。
- 【第14項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中該聚合物包含一個以上的含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之單體的殘基。
- 【第15項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中

包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之該單體在可聚合的該 C=C 基與磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之間包含一連結基團。

【第16項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基之該單體含有乙烯基磺酸鈉、烯丙基磺酸鈉、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽及 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸鈉鹽、3-磺酸基丙基(甲基)丙烯酸酯、鈉-1-烯丙氧基-2-羥丙基磺酸鹽、丙烯酸的直鏈或支鏈的 C₁-C₁₀-烷基磺醯胺或甲基丙烯酸的直鏈或支鏈的 C₁-C₁₀-烷基磺醯胺或具有 2 至 10 個 C 原子的 ω -烯屬烴-1-磺酸。

【第17項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中共聚物包含高達 5 mol%的含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之殘基。

【第18項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中共聚物包含高達 3 mol%的含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之殘基。

【第19項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中共聚物包含從 0.1 mol%至 1.5 mol%的含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的單體之殘基。

【第20項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中共聚物包含至少 90%重量的至少一種含酯單體之殘基及含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一種單體之殘基，一些酯類殘基任選地被部分水解，以提供高達 60 mol%的水解度，該聚合物之其餘部分由其他殘基所提供，並

不是該至少一種含酯單體之殘基及含有磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的該至少一種單體之殘基。

【第21項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中之任一項所述之用途，其中水解度基本上為零。

【第22項】一種用於乙烯系化合物的懸浮聚合反應之二級懸浮劑組合物，該組合物包含一共聚物的溶液或乳液，該共聚物含有(i)至少一種含酯單體之殘基，該至少一種含酯單體包含每單體可聚合的一碳-碳雙鍵以及一酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一種單體之一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的該至少一種單體每單體含有可聚合的一碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，該聚合物任選地被部分水解，使得該酯基之比例形成醇基，該聚合物的水解度從 0 mol% 到 5 mol%。

【第23項】一種懸浮聚合反應組合物，其包含：

一連續相，其中要被聚合之一個或多個單體的液滴分散在其中；

一個或多個初級懸浮劑；以及

至少一個二級懸浮劑，其包含一共聚物，該共聚物含有(i)至少一種含酯單體之殘基，該至少一種含酯單體包含每單體可聚合的一碳-碳雙鍵以及一酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一種單體之一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的該至少一種單體含有每單體可聚合的一碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，該聚合物任選地被部分水解，使得

該酯基之比例形成醇基，該聚合物的水解度從 0 mol%到 5 mol%。

【第24項】如申請專利範圍第 23 項所述之反應組合物，其中要被聚合的一個或多個單體包含含有可聚合的一乙烯(C=C)基之單體及一個或多個共單體。

【第25項】如申請專利範圍第 23 項所述之反應組合物，其中該初級懸浮劑包含具有約 70 mol%至 90 mol%水解度的一個或多個聚乙酸乙烯酯。

【第26項】如申請專利範圍第 25 項所述之反應組合物，其中該初級懸浮劑包含一個或多個纖維素系聚合物。

【第27項】如申請專利範圍第 23 項至第 26 項中之任一項所述之反應組合物，其中該反應組合物係適用於自由基加成聚合作用。

【第28項】如申請專利範圍第 23 項至第 26 項中之任一項所述之反應組合物，其包含 100 重量份的要被聚合的一個或多個單體、85 重量份至 130 重量份的連續相、0.04 重量份至 0.22 重量份的該初級懸浮劑、含有該聚合物的 0.001 重量份至 0.20 重量份的該二級懸浮劑及 0.03 重量份至 0.15 重量份的該起始劑。

【第29項】如申請專利範圍第 23 項至第 26 項中之任一項所述之反應組合物，其中該組成物中所使用的該初級懸浮劑之重量係為含有該聚合物的該二級懸浮劑重量的至少 0.5 倍，並且任選地至少 5.0 倍。

【第30項】如申請專利範圍第 23 項至第 26 項中之任一項所述之反應組合物，該組合物相對於要被聚合的該一個或多個單體之重量包含 100 ppm 至 800 ppm 的該二級懸浮劑。

【第31項】一種使用懸浮聚合作用製造聚合物之方法，該方法包含：

在一二級懸浮劑的存在下聚合一個或多個單體，該二級懸浮劑包含(i)至少一種含酯單體之殘基，該至少一種含酯單體包含每單體可聚合的一碳-碳雙鍵以及一酯基；以及(ii)包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的至少一種單體之一或多個殘基，包含磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基的該至少一種單體含有每單體可聚合的一碳-碳雙鍵以及磺酸鹽、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或磺醯基鹵基，該聚合物任選地被部分水解，使得該酯基之比例形成醇基，該聚合物的水解度從 0 mol% 到 5 mol%。

【第32項】如申請專利範圍第 31 項所述之方法，其包含形成如申請專利範圍第 23 項至第 30 項中之任一項所述之反應組合物。