

415953

申請日期	1997.04.16th
案 號	86104914
類 別	CO8J 3/02, CO8F 1/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 415953

一、發明 名稱	中 文	乙 烯 樹 脂 之 製 法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING VINYL RESIN
二、發明 創 作 人	姓 名	高 田 重 喜
	國 籍	日 本
	住、居所	岡 山 縣 倉 敷 市 酒 津 1621 番 地 株 式 會 社 ク ラ レ 內
三、申請人	姓 名 (名稱)	可 樂 麗 股 份 有 限 公 司 (株 式 會 社 ク ラ レ)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	岡 山 縣 倉 敷 市 酒 津 1621 番 地
	代 表 人 姓 名	松 尾 博 人

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 1996年4月19日 特願平8-97881(主張優先權)
案號： 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於一種乙烯化合物之懸浮聚合製法，係藉由使用具有優越生產率之配備有回流冷凝器的聚合反應器。更特定言之，其係關於一種乙烯樹脂製法，其特徵在於將聚合反應器中之發泡減至最小。

相關技藝之敘述

在一般工業實務上製造乙烯樹脂(於此文稱為"PVC")係藉由批式懸浮聚合法，其中係將氯化乙烯單體(於此文稱為"VCM")在懸浮劑之存在下懸浮於水性介質中，藉由使用一聚合反應器，將油可溶性聚合起始劑喂入反應器中，然後將其中之溫度提高以進行聚合作用。

在近年來，因為其已經要求縮短一批聚合作用所需要的周期以強化其生產率，已經提議的是一種採用配備有回流冷凝器的聚合反應器以增加聚合反應熱的移除率之製法，及一種將預熱之水性介質喂入聚合反應器以縮短用於升高溫度的時間周期(於此文稱為「熱進熱方法」)。然而，在採用一種配備有回流冷凝器的聚合反應器之個例中，出現的難題是由於在回流冷凝器的附近壓力降低而顯著地產生濕泡沫和乾泡沫，伴隨著VCM蒸氣之冷凝現象。濕泡沫意謂主要是歸因於聚乙烯醇(於此文稱為"PVA")的泡沫，且係主要由水所組成。乾泡沫意謂主要是由PVC和VCM所組成的泡沫，且主要係在聚合作用的中期和後期所產生者。若產生濕泡沫和/或乾泡沫，在聚合反應器中之有效體積減少，因此生產率降低。特定

五、發明說明(2)

言之，若產生乾泡沫，積垢(scale)黏附到回流冷凝器之壁上，因此使其無法控制聚合反應器之溫度。

日本專利特許公開申請案第180908/1990號(平成-2)(於此文稱為「公告知識A("public knowledge A")」)揭示一種方法是當在回流冷凝器中聚合反應熱之移除量為聚合反應熱總量的最多10%時，將矽酮油(例如二甲基聚矽氧烷)或具有低水解度之PVA添加到聚合系統中。日本專利特許公開申請案第212409/1991號(平成-3)(於此文稱為「公告知識B」)描述一種方法是當在回流冷凝器中聚合反應熱之利除量為聚合反應熱總量的最多10%時，將0.002至0.007重量份(以100重量份之VCM為基準)之一種具有水解度為20至50莫耳%且聚合度為200至400之非水可溶性部分水解PVA，和0.001至0.01重量份(以上述同一基準)之抗發泡劑添加到聚合系統中。然而，公知知識A和公告知識B兩者皆涉及的難題是大量產生乾泡沫，因此使得目標PVC之體密度(bulk density)降低。

若未使用回流冷凝器，則不會產生乾泡沫，但是未使用回流冷凝器造成的難題是長聚合時間和低生產率。

日本專利特許公開申請案第137105/1980號(昭和-55)(此文稱為「公告知識C」)描述在聚合作用開始之前添加一種具有水解度60至80莫耳%之經離子改質的PVA。WO 91/15518(在此後稱為「公告知識D」)描述在聚合作用開始之前添加一種具有水解度60至90莫耳%之經離子改

五、發明說明(3)

質的 PVA。日本專利特許公開申請案第 179507 / 1995 號 (平成 -7) (在此後稱為「公告知識 E」) 描述一種方法是當聚合轉化率為在範圍從 5 至 50% 時，將一種具有水解度為 70 至 85 莫耳 % 且聚合度為 700 至 3,000 之水溶性 PVA 添加到聚合系統中。日本專利特許公開申請案第 53607 / 1995 號 (平成 -7) (在此後稱為「公告知識 F」) 描述一種方法是當聚合轉化率為在範圍從 5 至 50% 時，將一種具有水解度為 70 至 85 莫耳 % 且聚合度為 700 至 3,000 之水溶性 PVA 添加到聚合系統中。日本專利特許公開申請案第 18007 / 1995 號 (平成 -7) (在此後稱為「公告知識 G」) 描述一種方法是當聚合轉化率為在範圍從 30 至 60% 時，將一種具有水解度為 75 至 85 莫耳 % 且聚合度為 1,500 至 2,700 之水溶性 PVA 添加到聚合系統中。然而，公告知識 C 至 G 之任何一種涉及的難題是由於未使用回流冷凝器，其聚合作用時間長且生產率低。

發明揭示

本發明之一般目的是提供一種具有高體密度之乙烯樹脂製造，且其具有優越預防產生乾泡沫之抗發泡效果，特別是在一種具有優越生產率之配備有回流冷凝器的聚合反應器中之聚合作用中期至後期期間。

在此等情況下，本發明者業經積聚密集研究和調查以解決上述之難題。結果已經發現一種乙烯樹脂製法，係將乙烯化合物在懸浮劑 (A) 之存在下之懸浮聚合作用，其係包含使用配備有回流冷凝器之聚合反應器，且當聚合

五、發明說明(4)

轉化率為在範圍從30至90%時，添加入一種具有水解度最高為85莫耳%且數量為0.001至0.5重量份(以該乙烯化合物之重量為基準)之聚乙烯醇(B)。

最佳的具體實例之敘述

在本發明之回流冷凝器是用於有效率地移除乙烯化合物之懸浮聚合所產生的聚合反應熱。換句話說，在聚合反應器中從懸浮液所產生的未反應VCM蒸氣係藉由回流冷凝器而加以液化。在回流冷凝器中所液化之VCM返回聚合反應器，藉此而將聚合反應熱移除。在回流冷凝器中之冷卻水的溫度通常約在範圍為10至50°C。在聚合反應器中之溫度控制係藉由回流冷凝器之熱移除，結合通常藉由聚合反應器之冷卻套箱或冷卻線圈之溫度控制來進行。在回流冷凝器中之聚合反應熱之移除量並特殊的限制，但是較佳為聚合反應熱之總量的10至80%，更佳為20至60%。

在本發明之乙烯化合物的懸浮聚合是在一種用於懸浮聚合的懸浮劑(A)之存在下來進行。

用於懸浮聚合之懸浮劑並無特殊的限制，且係使用一種水溶性聚合物(例如具有水解度為60至95莫耳%且聚合度為500至3,600之水溶性PVA)或一種水溶性纖維素。

水溶性纖維素之實例為：甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素和羥丙基甲基纖維素。除了前述之水溶性聚合物以外的實例是明膠(gelatin)。也可組合併用兩種或以上之此等水溶性聚合物。

五、發明說明(5)

對待添加入之用於懸浮聚合的懸浮劑數量並無特殊的限制，但是較佳為0.01至1.0重量份，更佳為0.02至0.2重量份(以100重量份之乙烯化合物為基準)。

除此之外，懸浮劑(A)可與油可溶性乳化劑(例如單月桂酸葡萄糖醇酯(sorbitan monolaurate)、三油酸葡萄糖醇酯(sorbitan trioleate)、三硬脂酸葡萄糖醇酯、和氯化乙烯/氯化丙烯嵌段共聚物或水溶性乳化劑(例如聚氧伸乙基單月桂酸葡萄糖醇酯(polyoxyethylene sorbitan monolaurate)、聚氧伸乙基油酸丙三醇酯和月桂酸鈉(sodium laurate)組合併用。

根據本發明在乙烯化合物之懸浮聚合中，可組合併用1至100重量份用作為次級懸浮劑之一種具有水解度為少於60莫耳%的聚乙烯酯(在此後稱為“PVES”)(以100重量份之懸浮劑(A)為基準)。待用作為次級懸浮劑之PVES可為一種未變改質之PVES，或一種具有離子性基(例如在其側鏈或在其末端之羧基)數量最多為10莫耳%。

在本發明中如果需要的話可添加各種不同的添加劑。可舉例說明之添加劑為聚合度之聚合調節劑(例如乙醛、丁醛、三氯乙烯、過氯化乙烯和硫醇類)、聚合起始劑(例如酚系化合物、硫化合物和N-氧化物)、pH調整劑、積垢抑制劑、交聯劑和眾所皆知的抗發泡劑。兩種或以上之此等添加劑可組合併用，添加之時機並無限制。

在本發明中如果需要的話可添加各種不同的添加劑。可舉例說明之添加劑為聚合度之聚合調節劑(例如乙醛

五、發明說明(6)

、丁醛、三氯乙烯、過氯化乙烯和硫醇類)、聚合起始劑(例如酚系化合物、硫化合物和N-氧化物)、pH調整劑、積后抑制劑、交聯劑和眾所皆知的抗發泡劑。兩種或以上之此等添加劑可組合併用，添加之時機並無限制。

在本發明中將被用於乙烯化合物之懸浮聚合的聚合起始劑可為在此以前已被用於乙烯化合物(例如氯化乙烯)懸浮聚合之任何一種聚合起始劑，且可舉例說明者為一種過磺酸酯化合物(例如過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯和過氧二碳酸二乙氧基乙酯)、一種過氧酯化合物(例如過氧新癸酸第三丁酯、過氧新癸酸 α -茴香酯和過氧化乙醯基環己基磺醯酯和乙烯2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧酯)、和一種偶氮化合物(例如2,2-偶氮雙(異丁腈)、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈和偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。此等聚合起始劑之任何一種可與過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫或其類似物組合併用。

在本發明中將經歷懸浮聚合之乙烯化合物的實例包含：單獨氯化乙烯、包含作為主要成份之氯化乙烯(氯化乙烯含量為至少50重量%)和除了氯化乙烯以外之乙烯化合物的單體混合物。

與氯化乙烯共聚之單體的實例包含：乙烯酯(例如乙酸乙酯和丙酸乙酯)、(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯)、烯烴類(例如乙烯和丙烯)、順丁烯二酸酐、丙烯腈、分解烏頭酸、苯乙烯、

五、發明說明(7)

氯化亞乙烯(vinylidene chloride)和乙烯基醚。

在根據本發明之懸浮劑聚合中，各成份之喂入比率、各成份之喂入次序和聚合溫度各並無特殊的限制，但是適當地選自在此以前已被採用於乙烯化合物(例如氯化乙烯)之懸浮聚合的條件。也較佳的是使用一種方法，其中在將乙烯化合物喂入聚合反應器之前，將乙烯化合物加以加熱。

在根據本發明之懸浮劑聚合中，也較佳的是使用一種方法，其中係將加熱至溫度為至少40°C，較佳為至少70°C之水性介質在聚合作用開始之前喂入聚合反應器中，以強化生產效率。

在下面對當聚合轉化率為在範圍為30至90%時，將被添加到聚合反應器之PVA(B)作一些敘述。PVA之水解度最高為85莫耳%，較佳為40至82莫耳%，更佳為55至75莫耳%，特佳為60至73莫耳%。在將改質基引介到PVA的個例中，在決定水解度時並未計算改質基。換句話說，水解度是僅從乙烯酯基和乙烯醇基所測得。PVA之黏度平均聚合度(在此後稱為「聚合度」)較佳為50至2,500，更佳為70至1,500，尚更佳為100至700，特佳為150至550。

PVA係藉由使用水解觸媒而將PVES水解所獲得。乙烯酯可舉例說明者為：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和戊酸乙烯酯(vinyl pivalate)，其中特佳為乙酸乙烯酯。關於水解觸媒，係使用眾所皆知的酸或鹼。

五、發明說明(8)

PVA可藉由引介離子性基或其類似物到其中而進一步改善其性能。離子性基可舉例說明者為陰離子性基和陽離子性基，例如磷酸基、胺基、銨基和羧基。在PVA中之離子性基的含量較佳為0.01至10莫耳%，更佳為0.1至2莫耳%。用於引介離子性基到PVA中之方法並無特殊的限制，但是可為一種方法是將具有離子性基之單體和乙烯酯之共聚物加以部分水解化。

具有磷酸基之單體可舉例說明者為：伸乙基磷酸、(甲基)烯丙基磷酸、順丁烯二酸磷基烷酯、(甲基)丙烯醯胺磷基烷酯、(甲基)丙烯酸磷基烷酯、丙烯醯胺-2-甲基丙烷磷酸及其鹽類。

具有胺基或銨基之單體可舉例說明者為：N-(1,1-二甲基-3-二甲基胺基丙基)(甲基)丙烯醯胺、N-(1,1-二甲基-3-二甲基胺基丁基)(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基咪唑、2-甲基-N-乙烯基咪唑、乙烯-3-二甲基胺基丙基醚、乙基-2-二甲基胺基乙基醚、烯丙基-3-二甲基胺基丙基醚、烯丙基二甲基胺、甲基烯丙基二甲基胺及一種藉由將上述單體經歷第四級處理所獲得之單體。

具有羧基之單體可舉例說明者為：巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、分解烏頭酸和(甲基)丙烯酸。

也可使用者為一種在其末端具有離子性基的PVA，其係藉由將乙烯基酯單體(例如乙酸乙烯酯)在氫硫基化合物(例如氫硫基乙酸、氫硫基丙酸和3-氫硫基-1-丙烷磷酸之鈉鹽)進行聚合，且將所獲得之聚合物加以水解化

五、發明說明(9)

所獲得。

PVA可與可共聚合之乙烯系不飽和單體加以共聚合至本發明之作業效果並不會被削弱的程度。乙烯系不飽和單體之實例包含：乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、N-乙基吡咯啉酮、氯化乙烯、溴化乙烯、氯化亞乙烯、氟化亞乙烯和四氫乙烯。在PVA中之乙烯系不飽和單體之含量通常較佳為最多10莫耳%。

PVA在其側鏈可具有一種含2至20個碳原子之羥烷基。在其側鏈具有一種含2至20個碳原子之羥烷基之單體可舉例說明者為：3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、7-辛烯-1-醇、9-癸烯-1-醇和11-十二烯-1-醇。除了如上所舉例說明之單體以外，也可使用一種具有酯基之單體，其在PVA之起始原料聚乙基酯之水解反應時會形成羥基。上述單體之含量通常較佳為最多10莫耳%。

此外，將用於本發明之PVA可具有非離子性基、(長鏈)烷基或其類似物，其數量最多為10莫耳%。

添加PVA(B)之時機是在當乙烯化合物之聚合轉化率為在範圍為30至90%，較佳為40至87%，更佳為50至85%，特佳為60至80%。若由於聚合反應器內部壓力開始降低之前或之後即刻出現乾泡沫而導致發泡，其也較佳的是在此時(亦即當壓力開始降低時)添加PVA(B)。

添加PVA到聚合系統之方法並無特殊的限制，但是可舉例說明的一種方法是其係以水溶液、水性分散劑、其

五、發明說明 (10)

在有機溶劑(例如甲醇)中之溶液、在甲醇與水或其類似溶劑中之混合溶液的形態添加入。PVA溶液之濃度通常為0.01至0.1重量份。PVA溶液之溫度並無特殊的限制。但是可為室或提高至聚合溫度。

將被添加到乙烯化合物中之PVA量為0.001至0.5,較佳為0.01至0.1重量份(以100重量份之將進行懸浮聚合之乙烯化合物為基準)。

下面將對用於乙烯化合物之懸浮聚合的抗發泡劑作一些敘述。

用於乙烯化合物之懸浮聚合的抗發泡劑可舉例說明者為:上述之PVA(B),其中之水溶性PVA具有水解度最多為85莫耳%且聚合度最多為2,500。

將用作為乙烯化合物之懸浮聚合的抗發泡劑之PVA需要為水溶性。若PVA(B)之水解度為少於70莫耳%,其需要例如藉由將離子性基引介到其中以使得PVA(B)具水溶性。術語「水溶性」意謂一種PVA之水溶液具有濃度為4重量%在20°C是透明。

根據本發明,係提供一種高體密度乙烯樹脂之製法,其具有預防在一種具有優越生產率之配備有回流冷凝器的聚合反應器中,在懸浮聚合之中期至末期產生乾泡沫之抗發泡效果。

下面本發明將參考比較例和操作例如作更詳細的敘述,然而其並未限制本發明。在下列實例中,%和份量是各以重量為基準,除非另外有特別說明。

五、發明說明 (11)

實施例 1 至 23 和比較例 1 至 6

將一份之一種具有水解度為 72 莫耳 % 且聚合度為 720 之 0.08 份 PVA(A) 於去離子水的水溶液和一份之一種具有磷酸鈉基含量為 0.8 莫耳 %、水解度為 35 莫耳 % 且聚合度為 300 之 0.03 份 PVES 於去離子水的水溶液喂入一配備有回流冷凝器、高度為 125 公分之聚合反應器中。

接著將 0.04 份之過氧二碳酸二異丙基酯於甲苯之 70 % 溶液 (在此後稱為「起始劑溶液」) 喂入聚合反應器中，且在反應器中之氧係藉由抽真空減壓至 50 毫米汞柱來加以移除。然後將 39 份之 80°C 熱水和 30 份之 VCM 同時在攪拌下喂入反應器中。在喂入完成時，在反應器中之液體含量為其底部 75 公分高，且在反應器內部溫度為 57°C。當聚合起始時，反應器內部之壓力為 7.0 kg/cm² G。VCM 之懸浮聚合係藉由回流冷凝器和反應器之冷卻套箱以調節水溫度來繼續進行，以維持反應器內部溫度在 57°C。當每次聚合轉化率達到如表 1 至 3 所示之各值時，將如表 1 至 3 所示之抗發泡劑添加到反應中。

從聚合作用開始 5 小時之間隔後，當反應器內部壓力降低至 4.0 kg/cm² G，將聚合反應中斷。所獲得之結果是聚合轉化率為 92%，藉由回流冷凝器所移除之聚合反應熱是全部聚合反應熱的 45%，且所獲得之 PVC 之平均聚合度為 1,030。

根據在聚合反應器之乾泡沫的產生狀態和藉由下列各方法所獲得之 PVC 的性能來作評估。所獲得之結果提供

五、發明說明(12)

於表 1 至 3 。

在聚合反應器中乾泡沫之產生狀態

在聚合作用完成之後和排放未反應 VCM 之前，經由在反應器側壁之觀察窗觀察在聚合反應器中之乾泡沫的產生狀態。因此係量測從液位至乾泡沫之最高位置的高度。

PVC 之體密度

PVC 之體密度係根據 JIS K6721-1959 所測得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (13)

表 1

實施例	PVA (抗發泡劑)						在聚合反應器中乾泡沫之高度 (公分)	氯化乙烯樹脂之體密度
	水解度 (莫耳%)	聚合度	共單體		添加量以 VCM 為基準 (%)	在添加時之轉化率 (%)		
			名稱	改質度 (莫耳%)				
實施例 1	10	1000	AMPS ¹⁾	2.0	0.008	32	7.0	0.538
實施例 2	36	1100	-	2.0	0.008	36	5.2	0.540
實施例 3	42	980	-	2.0	0.01	38	4.3	0.541
實施例 4	53	1030	-	2.0	0.02	50	2.6	0.540
實施例 5	58	890	-	2.0	0.02	55	1.5	0.543
實施例 6	61	1150	-	2.0	0.02	60	1.0	0.547
實施例 7	72	1015	-	2.0	0.02	70	0.8	0.542
實施例 8	74	990	-	2.0	0.02	75	2.0	0.549
實施例 9	78	1180	MPSNa ²⁾	—末端 ⁷⁾	0.02	80	3.8	0.547
實施例 10	82	1050	-	—末端 ⁷⁾	0.1	82	5.2	0.546
實施例 11	84	975	-	0	0.4	83	5.9	0.545
實施例 12	72	2380	MAPTAC ³⁾	2.5	0.02	65	6.0	0.548
實施例 13	72	1600	-	0	0.02	65	4.8	0.543
實施例 14	73	1450	-	0	0.02	65	4.2	0.547

備註 1) AMPS: 2-丙烯鹽酸-2-甲基丙烷磺酸鈉

2) MPSNa: 3-氫磺基-1-丙烷磺酸鈉

3) MAPTAC: 氯化 3-甲基丙烯鹽酸丙基三甲基銨

7) —末端: 僅在 PVA 之一末端改質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (14)

表 2

實施例	PVA (抗發泡劑)						在聚合反應器中乾泡沫之高度 (公分)	氯化乙烯樹脂之體密度
	水解度 (莫耳%)	聚合度	共單體		添加量以 VCM 為基準 (%)	在添加時之轉化率 (%)		
			名稱	數質度 (莫耳%)				
實施例 15	70	850	70EA ¹⁾	1.0	0.02	65	2.9	0.545
實施例 16	62	680	AMPS ¹⁾ 乙烯 AMPS ¹⁾	2.0 4.0	0.02	65	2.1	0.545
實施例 17	68	520	分解烏頭酸	1.0	0.02	65	0	0.542
實施例 18	72	350	MP ¹⁾	—末端 ⁷⁾	0.02	65	0	0.548
實施例 19	70	200	"	—末端 ⁷⁾	0.02	65	0	0.543
實施例 20	71	155	MPSNa ²⁾	—末端 ⁷⁾	0.02	65	0	0.546
實施例 21	73	120	AMPS ¹⁾	3.0	0.02	65	2.0	0.547
實施例 22	63	40	MPSNa ²⁾	—末端 ⁷⁾	0.02	65	3.2	0.544
實施例 23	80	400	-	0	0.02	65	3.5	0.547

備註 1) AMPS: 2-丙烯磺酸-2-甲基丙烷磺酸鈉

2) MPSNa: 3-氫硫基-1-丙烷磺酸鈉

4) 70EA: 7-辛烯-1-醇

5) MP: 3-氫硫基丙酸

7) 一末端: 僅在 PVA 之一末端改質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(15)

VCM之懸浮聚合係重複實施例1至23之步驟，例外的是回流冷凝器停止運轉，因此僅藉由使用聚合反應器之冷卻套箱以移除聚合反應熱，且其「起始劑溶液」之喂入量是改變為0.033份(而非0.04份)，致使其能夠除聚合反應熱。當每次聚合轉化率達到如表3所示之各值時，將如表3所示之各值時，將如表3所示作為抗發泡劑之PVA(B)添加到反應器中。

從聚合作用開始9小時之間隔後，當反應器內部壓力降低至 $4.0\text{kg/cm}^2\text{G}$ ，將聚合反應中斷。所獲得之結果是聚合轉化率為92%，藉由回流冷凝器所移除之聚合反應熱是全部聚合反應熱的0%，且所獲得之PVC之平均聚合度為1,050。

施用與實施例1至23相同方法以評估在聚合反應器之乾泡沫的產生狀態和所獲得之PVC的性能。所獲得之結果提供於表3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

續

五、發明說明(16)

表 3

	PVA (抗發泡劑)							在聚合反應器 中乾泡沫 之高度 (公分)	氯化乙烯 樹脂之 體密度
	水解度 (莫耳%)	聚合度	共單體		添加量 以 VCM 為基準 (%)	在添加時 之轉化率 (%)			
			名稱	改質度 (莫耳%)					
比較例 1	70	1,100	-	0	0.02	28	28	0.503	
比較例 2	86	2,550	-	0	0.02	70	20	0.542	
比較例 3	95	700	-	0	0.02	70	(*1)	0.502	
比較例 4	35	300	-	0	0.005 ⁽⁶⁾	25	35	0.483	
比較例 5	40	300	-	0	0.025 ⁽⁶⁾	5	25	0.528	
			二甲基聚矽氧烷						
比較例 6			未添加		0	-	(*1)	0.545	
比較例 7	72	1,000	-		0.02	45	1.8	0.535	
比較例 8			未添加		0	-	2.1	0.538	

備註 (6) 因為其為水溶性，其係藉由將其溶解於一種水/甲醇(1/1)之混合溶液而加以喂入。
(*1) 回流冷凝器係以 PVC 加以堵塞。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

乙烯樹脂之製法

本發明係揭述藉由乙烯化合物在懸浮劑(A)之存在下之懸浮聚合以製造乙烯樹脂之方法，其係包含使用配備有回流冷凝器之聚合反應器，且當聚合轉化率在範圍為30至90%時，添加一種具有水解度最多為85莫耳%，數量為0.001至0.5重量份之聚乙烯醇(B)(以100重量份之該乙烯化合物為基準)。

根據本發明，係提供用於製造具有高體密度之乙烯樹脂的方法，其具有優越抗發泡效果，可預防在一種具有優越生產率之配備有回流冷凝器的聚合反應器中，在懸浮聚合之中期至末期產生乾泡沫。

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING VINYL RESIN)

There is disclosed a process for producing a vinyl resin by suspension polymerization of a vinyl compound in the presence of a suspending agent (A) which comprises using a polymerization vessel equipped with a reflux condenser and adding a polyvinyl alcohol (B) having a degree of hydrolysis of at most 85 mol% in an amount of 0.001 to 0.5 part by weight based on 100 parts by weight of said vinyl compound when a polymerization conversion is in the range of 30 to 90%.

According to the present invention, there is provided a process for producing a vinyl resin having a high bulk density, which is excellent in anti-foaming effect against the dry foam being generated in the middle to latter period of the suspension polymerization in a polymerization vessel equipped with a reflux condenser which is excellent in productivity.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

第 86104914 號「乙烯樹脂之製法」專利案

(89年3月24日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製造乙烯樹脂之方法，包括：

於以 100 重量份該乙烯化合物為基準，在 0.01 至 1 重量份的懸浮劑之存在下，聚合至少一種乙烯化合物的懸浮液，及

當該乙烯化合物的聚合轉化率在 30 至 80% 的範圍內時，添加以 100 重量份該乙烯化合物為基準的 0.001 至 0.5 重量份之聚乙烯醇，此聚乙烯醇具有 40 至 85 莫耳 % 的水解度及 70 至 1500 的黏度平均聚合度，

其中聚合反應係在一含有回流冷凝器的容器中進行，且一部分的聚合反應熱由該回流冷凝器所移除。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製造乙烯樹脂之方法，其中係在懸浮聚合開始之前將溫度為至少 40℃ 之水性介質送入聚合反應器中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 86104914 號「乙烯樹脂之製法」專利案

(89年3月24日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製造乙烯樹脂之方法，包括：

於以 100 重量份該乙烯化合物為基準，在 0.01 至 1 重量份的懸浮劑之存在下，聚合至少一種乙烯化合物的懸浮液，及

當該乙烯化合物的聚合轉化率在 30 至 80% 的範圍內時，添加以 100 重量份該乙烯化合物為基準的 0.001 至 0.5 重量份之聚乙烯醇，此聚乙烯醇具有 40 至 85 莫耳 % 的水解度及 70 至 1500 的黏度平均聚合度，

其中聚合反應係在一含有回流冷凝器的容器中進行，且一部分的聚合反應熱由該回流冷凝器所移除。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製造乙烯樹脂之方法，其中係在懸浮聚合開始之前將溫度為至少 40℃ 之水性介質送入聚合反應器中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線