

公告

383311

修正
87年7月20日
補充

申請日期	85.5.31
案號	85106535
類別	08F 2/00

A4
C4

383311

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

87年7月修正

一、發明 名稱	中文	單體之聚合方法
	英文	PROCEDURE FOR THE POLYMERIZATION OF MONOMERS
二、發明 人 創作	姓名	聖丁·馬里歐 (Sattin Mario)
	國籍	義大利
	住、居所	義大利洛維哥 45010 哥拉方達·卡瓦尼拉波
三、申請人	姓名 (名稱)	C.I.R.S. 公司 (C.I.R.S. SPA)
	國籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利洛維哥 45010 哥拉方達·卡瓦尼拉波
	代表人 姓名	法蘭西斯科·卡林

裝

訂

線

公告

383311

87年7月20日 修正 補充

申請日期	85.5.31
案號	85106535
類別	08F 2/00

A4
C4

383311

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

87年7月修正

一、發明 名稱	中文	單體之聚合方法
	英文	PROCEDURE FOR THE POLYMERIZATION OF MONOMERS
二、發明 人	姓名	聖丁·馬里歐 (Sattin Mario)
	國籍	義大利
	住、居所	義大利洛維哥 45010 哥拉方達·卡瓦尼拉波
三、申請人	姓名 (名稱)	C.I.R.S. 公司 (C.I.R.S. SPA)
	國籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利洛維哥 45010 哥拉方達·卡瓦尼拉波
	代表人 姓名	法蘭西斯科·卡林

裝

訂

線

五、發明說明 ()

《發明之應用範圍》

本發明之目的係提供一方法，用來聚合懸浮液或含水乳液中之單體，其反應器內壁已鍍有一塗層，可去除任何垢皮或聚合體膜之形成。本發明之目的另提供此技術之應用，使得在聚合反應之全部過程中能得到無色的且有效塗層的成份。

聚合反應器的防垢劑及它們的應用技術均屬習知技術。

技術背景：

目前，對於各類之聚合體具有不同種類之防垢劑，而且具有不同的施加方法，以在反應器之內壁形成防垢塗層。

例如，氯化乙烯之聚合的防垢劑及其施加技術就不同於多苯乙烯或丙烯類聚合體的製造。等等。

因此，不同的產品就需要不同的儲存、噴塗裝置，故提高了成本。

《發明概述》

本發明之首要目的係提供防垢劑及簡單的施用技術，其適用於任何種類的聚合反應器及大多數的材料，故可適用於多苯乙烯，丙烯類聚合體、ABS、聚胺酯、及聚氯化乙烯等。

例如，對於氯化乙烯在水懸浮液或在水乳液中的聚合，其反應器會沈積垢皮而具有下列之缺點：

—為了去除垢皮，必需停止生產，打開反應器，造成

五、發明說明 ()

—大量氣態的氯化乙烯單體(VCM) 逸入大氣中；部份
—垢皮進入聚合產品中，造成產品污染、品質惡化而
受使用者抱怨；

—除了引起生產系統的障礙之外，也會造成聚氯化乙
烯(P.V.C) 工廠附近區域的生態問題。

上述缺點實際上均存在於所有的聚合過程中。

另外，要塗蓋到反應器表面的防垢劑係呈藍色或近黑
之暗棕色，當其脫附時會污染聚合體(如聚氯乙烯)使其帶
有黑點而惡化產品的品質。

此外，由反應器垢皮脫落之顆粒，進入生成物內，構
成產品的污染，其一般被認為是有毒的產品。

在習知技術中，奈酚和酚與乙醛交鏈所得產品(即甲
醛及其它)的濃縮或聚縮以得到防垢產物，此係已知之技
術。

關於這方面之技術，可參考下列專利案：

--US-A-3669946 (1970年8月31日申請，1972年6
月13日揭露)，此案建議使用甲醛及酮類混合物、奈酚、
 α -奈胺、及藍黑色染料等。其旨意在於揭露由甲醛、酚
及奈酚衍生物形成防垢劑之一般概念。

--US-4,068,059(申請於17-277；公布於(0-1-78)，
此案另外解釋防垢劑含有一個或多個 -OH；-COOH；SO₃H
及 SO₃N 之結構的重要。這些化學基通常附著於芳香族核
心。

--EP-A-0052421 描述一方法，其利用甲醛與1-奈酚

五、發明說明 ()

(α -萘酚) 反應以形成防垢劑，其中，核心位置 2 及 4 不被取代，而核心位置 3 不被取代或是具有一非強烈吸引電子的替代物，以得到一凝縮物。甚至在此情形下，依化學原理所得之產物也被認為聚類酚族(polyarylphenol family)是合適的。

上述這些產品均有下述缺點：其具有暗棕、或暗藍近黑之顏色而不適合各種不同材料聚合的使用。

在鹼性水溶液中，很難控制避免產生不溶的網狀生成物。

另外，這些塗於反應器上的防垢劑容易剝落分散於反應物中，而造成顏色，毒性的污染。

此外，必須指出，這些防垢劑之效果不佳，其需在器壁上大量塗敷才有效，但像衛生食品方面之產品，其污染要求非常嚴格，故這些防垢劑不適合。

為了獲得防垢之功效，必需在器壁上大量塗敷，此提高了成本。

習知防垢劑的顏色係暗黑的，其不適合使用，因其容易污染產品的顏色。生成物的暗黑色導至器壁的皮也呈暗色(藍色)，此使得塗敷之缺陷無法被看出，而且更嚴重的是，當反應銹皮顆粒脫附且混合於聚合體中，因這些銹皮顆粒係暗黑色，故使產品之品質非常惡化。

有人提議，填加部份水合聚醋酸乙烯的其它結合劑，並且噴灑氫或水蒸汽於聚合反應器之內部，以形成不會附著於金屬器壁的膠質膜，但這些膜乾掉時，位於聚合物質

五、發明說明 ()

與反應器表面之介面，由於旋轉攪拌，懸浮的聚合體固態顆粒產生磨擦作用，故在短時間之內，這些膜遂由器壁脫離。

本發明之目的係要防止上述之缺點，尤其是要避免產品的暗黑色，且要改善塗層對反應器壁的附著力。

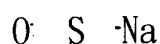
本發明係要使塗敷於反應器壁的防垢產品基本上是无色的，且能強烈附著於反應器之金屬壁面上。

已知，可使用例如染色劑，亞硫酸氫鈉或亞硫酸氫鉀等，來白色化芳香族產品。

企圖以亞硫酸氫鹽來使甲醛及 1-萘酚的凝縮物變成無色此已告失敗，因為凝縮物仍保持藍黑色，縱使隔絕氧而使用氮氣，也易形成垢層。

本發明發現，避免甲醛及 1-萘酚間的反應，而以一較少毒性物質來取代，可形成一無色的產品。

經過無數次實驗之後，發現混合 1-萘酚及羥甲基亞硫酸鈉(sodium salt of hydroxymethansulphinal acid)可得最佳之效果，後者之分子式為：



所得到之產品完全無色。

羥甲基亞硫酸鈉與 1-萘酚之重量比為 1 到 1.5，配成 10 到 40 % 之水溶液，溫度在 70~95 °C 之間，且在氮氣，鹼性(pH 11-13)環境中，可獲得完全透明之產品，且

五、發明說明 ()

不減低產品之品質，事實上，尚可改善其品質。

產品係呈透明，但若置於空氣中一段時間，則其將氧化成藍綠色。

若產品再與氧氣隔絕，其將轉回原來之透明。

本發明之產品的性質、結構已完全不同於習知者。

本發明產品顏色之可逆現象，應與產品之根基有關，其決定於氧氣之濃度，也許與主要化合物之分子結構有關也說不定。

依據更可能的推論，1-奈酚與羥甲基亞硫酸鈉反應所得的初始產物應以外展的重亞硫酸鹽 (abduced bisulphitic) 來處理，在無氧之氣氛下，塗敷到反應器表面的產品，經乾燥後，呈乳白色，其不同於目前習知防垢劑之暗黑色。

也應注意到，聚乙烯乙醇的羥基與含能與羥基反應之根基的物質間的交鏈反應，能使聚乙烯乙醇較不易溶於水且能形成很有阻抗力的膜。

因此，將上述之技術應用於前面所述之無色產物：水解程度高於 99% OH，且分子量在 70,000 到 90,000 之間的聚乙烯乙醇，利用 10 Kg/Cm² 左右壓力之水蒸汽混合並噴塗到反應器之內壁，且維持約 85°C。

其結果非常好。

並發現反應器內壁之塗層無色，很均勻，且耐磨。

利用高溫水蒸汽噴灑產品可得到最大附著力。

當聚合反應在反應器內繼續 4 到 6 個小時，且無氧氣存在時，發現到產品不會退化，而色度會減退，因此，一

五、發明說明 ()

旦聚合反應完成了，且一旦最少量的防垢劑被融入聚合物中，則將不再發生進一步的污染與退化。

反之，在習知技術中，雖然使用防垢產品，也必需清洗反應器以去除塗敷於器壁做為防垢劑的微少殘量。若使用本發明新產品，其可將反應器之沖洗水收集起來再得到聚合體而不需將其丟棄。以此方式，聚合反應器的裝料與卸料可得到完全，有效，且最經濟的實施，其不需要打開出入孔(man hole)。

羥甲基亞硫酸鈉亦可與莫耳的亞硫酸氫鈉超量 (molar hydrosulphite excess) 來使用，使用此產品甚至可得到更好性能(較簡化之情形)的凝縮物。

在上述及稍早前面所述之二種情形，產品之活性均來自於重硫酸鹽衍生物及尤其是衍生物中的重亞硫酸鹽。此特徵使新產品明顯不同於習知技術，尤其是衍生產品的結構，由於位於芳香環間碳原子的存在且連繫於磺酸基，使其成為一創新之產品。

此重亞硫酸鹽產品抑制了羥甲基亞硫酸鈉，可完全與聚乙烯乙醇交鏈，因此與反應器壁之金屬(鐵、鎳、鉻)可形成強阻抗網狀的結合物。

羥甲基亞硫酸(Hydroxymethausulphial acid)其商品名為 rhongalite。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

單體之聚合方法

單體之聚合方法，其實施於水懸浮及/或乳液的反應器中，該反應器內壁塗有防垢生成物，其特徵在於，該防垢生成物係聚乙烯乙醇和羥甲基亞硫酸鈉鹽與奈酚反應所得之生成物交鏈而生成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： Procedure for the polymerization of monomers)

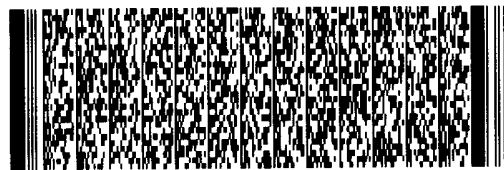
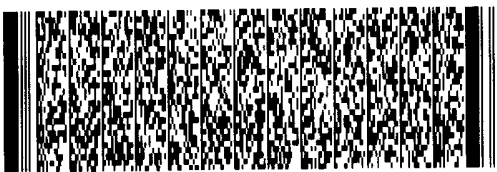
Procedure for the polymerization of monomers in aqueous suspension and/ or emulsion carried out in reactors inside of which an anti-scaling product is deposited, characterized in that, the said anti-scaling product comes from the cross-linking of polyvinyl alcohol with the product formed by the reaction of sodium salt of the hydroxymethansulphincal acid with naphthols.

訂

六、申請專利範圍

88.9.27修正

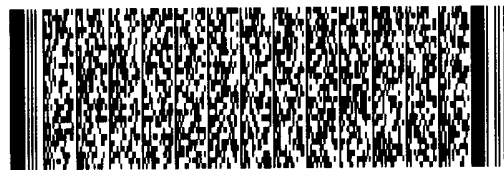
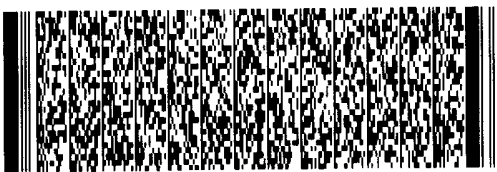
1. 一種單體之聚合方法，其實施於反應器內之水懸浮液及或乳液中，該反應器壁塗有防垢劑，其特徵在於，該防垢劑係聚乙烯乙醇和羥甲基亞硫酸鈉鹽與1-萘酚反應所得生成物之液態交鏈生成物，其係利用蒸汽噴塗於聚合反應器壁上，在無氧之情況下，係呈清晰透明狀，若有氧存在，則變成藍綠色或暗黑色，若再將氧隔絕，則變回原來之狀態。
2. 一種防垢劑，供塗敷於聚合反應器壁上，其特徵在於，該防垢劑係聚乙烯乙醇和羥甲基亞硫酸鈉鹽與1-萘酚反應所得生成物之液態交鏈生成物，在無氧之情況下，其係呈清晰透明狀，若有氧存在，則變成藍綠色或暗黑色，若再將氧隔絕，則變回原來之狀態。
3. 如申請專利範圍第1項所述之聚合方法，其使用塗於反應器壁之防垢劑，其中該防垢劑含有重亞硫酸根。
4. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑含有亞硫酸氫鹽。
5. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中將亞硫酸氫鈉添加於生成該防垢劑之反應中。
6. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中將亞硫酸氫鉀添加於生成該防垢劑之反應中。
7. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑含有聚乙烯乙醇。
8. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被保存於氧無法滲透進入之容器中。
9. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被



六、申請專利範圍

88.9.27修正

1. 一種單體之聚合方法，其實施於反應器內之水懸浮液及或乳液中，該反應器壁塗有防垢劑，其特徵在於，該防垢劑係聚乙烯乙醇和羥甲基亞硫酸鈉鹽與1-萘酚反應所得生成物之液態交鏈生成物，其係利用蒸汽噴塗於聚合反應器壁上，在無氧之情況下，係呈清晰透明狀，若有氧存在，則變成藍綠色或暗黑色，若再將氧隔絕，則變回原來之狀態。
2. 一種防垢劑，供塗敷於聚合反應器壁上，其特徵在於，該防垢劑係聚乙烯乙醇和羥甲基亞硫酸鈉鹽與1-萘酚反應所得生成物之液態交鏈生成物，在無氧之情況下，其係呈清晰透明狀，若有氧存在，則變成藍綠色或暗黑色，若再將氧隔絕，則變回原來之狀態。
3. 如申請專利範圍第1項所述之聚合方法，其使用塗於反應器壁之防垢劑，其中該防垢劑含有重亞硫酸根。
4. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑含有亞硫酸氫鹽。
5. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中將亞硫酸氫鈉添加於生成該防垢劑之反應中。
6. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中將亞硫酸氫鉀添加於生成該防垢劑之反應中。
7. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑含有聚乙烯乙醇。
8. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被保存於氧無法滲透進入之容器中。
9. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被



六、申請專利範圍

保存於利用惰性氣體充壓使氧無法滲透進入之容器中。

10. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被保存於利用氮氣充壓使氧無法滲透進入的容器中。

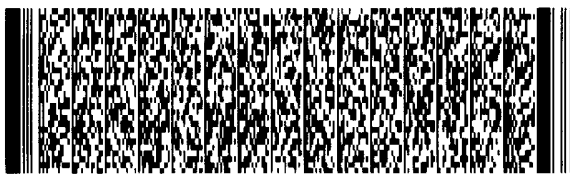
11. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被保存於利用氮氣充壓使氧無法滲透進入的聚對-函太酸乙二酯(polyethyleneterephthalate, PET)所製的容器中。

12. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中添加含亞硫酸氫鹽的生成物於反應中，以防止反應變成穩定的凝縮狀態。

13. 如申請專利範圍第12項所述之防垢劑，其中亞硫酸酸氫鹽係被添加於鹼性環境中。

14. 如申請專利範圍第12項所述之防垢劑，其中亞硫酸氫鹽係被添加於pH值約11~13的鹼性環境中。

15. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑含有微量的重硫酸鹽。



六、申請專利範圍

保存於利用惰性氣體充壓使氧無法滲透進入之容器中。

10. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被保存於利用氮氣充壓使氧無法滲透進入的容器中。

11. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑被保存於利用氮氣充壓使氧無法滲透進入的聚對-函太酸乙二酯(polyethyleneterephthalate, PET)所製的容器中。

12. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中添加含亞硫酸氫鹽的生成物於反應中，以防止反應變成穩定的凝縮狀態。

13. 如申請專利範圍第12項所述之防垢劑，其中亞硫酸酸氫鹽係被添加於鹼性環境中。

14. 如申請專利範圍第12項所述之防垢劑，其中亞硫酸氫鹽係被添加於pH值約11~13的鹼性環境中。

15. 如申請專利範圍第2項所述之防垢劑，其中該防垢劑含有微量的重硫酸鹽。

