



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96193869.2

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106404C

[22] 申请日 1996.5.7 [21] 申请号 96193869.2
[30] 优先权
[32] 1995.5.12 [33] IT [31] UD95A000086
[86] 国际申请 PCT/IT96/00093 1996.5.7
[87] 国际公布 WO96/35724 英 1996.11.14
[85] 进入国家阶段日期 1997.11.12
[71] 专利权人 C·I·R·S·公开有限公司
地址 意大利罗维戈
[72] 发明人 弗朗切斯科·卡林 马里奥·萨蒂恩
[56] 参考文献
EP052421 1982.05.26 C08F14/06
JP05-230112 1993.09.07 C08F2/00
审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 丁业平

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 用于涂覆聚合反应器的防垢剂

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种用于涂覆适用于液态型单体反应的聚合反应器的防垢剂，该防垢剂通过将萘酚与醛交联产物进行缩合反应的方式得到，其特征在于：为得到该缩合产物使用了连二亚硫酸盐，该防垢剂含有连二亚硫酸盐和/或亚硫酸氢根基团和/或亚硫酸氢盐；缩合产物是在无氧气存在的环境下制得的，以清澈透明的液体形式存在。

1. 用于涂覆单体聚合反应器的液态防垢剂，该防垢剂通过使萘酚与醛交联产物进行缩合反应得到，其特征在于
- 5 • 为得到该缩合产物,在碱性环境中进行了连二亚硫酸盐和甲醛化合物与 1-萘酚结合的反应；
- 防垢剂中含有连二亚硫酸盐和/或亚硫酸氢根基团和/或亚硫酸氢盐；
- 防垢剂以清澈透明的液体形式存在；
- 10 • 防垢剂在无氧气条件下贮存。
2. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂含有等量的连二亚硫酸盐和/或亚硫酸氢根基团和/或亚硫酸氢盐；以致于：
- 15 • 在没有氧气存在时，该防垢剂的颜色是清澈透明的；
- 在有氧气存在时，防垢剂变成蓝绿色或黑色，而且如果
- 终止与氧气的接触后，防垢剂又恢复到它原来的状况。
3. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于含有连二亚硫酸钠。
- 20
4. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于含有连二亚硫酸钾。
5. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂被包装在不透氧的容器内。
- 25
6. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂被包装在以惰性气体加压的不透氧的容器内。
- 30
7. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂被包装在以氮气加压的不透氧的容器内。
8. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的防垢剂，其特征在于防垢剂包装在不透氧的容器内，所述容器用聚对苯二甲酸乙二醇酯制
- 35

得。

5 9. 根据权利要求 1 的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于包装在不透氧的容器内的防垢剂是透明的，所述容器用聚对苯二甲酸乙二醇酯制得。

 10. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂存在于水性介质中。

10 11. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂存在于丙酮类介质中。

 12. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂存在于醇类介质中。

15 13. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂含有丙酮。

 14. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂含有甲醇。

20 15. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂含有乙醇。

25 16. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的用于涂覆聚合反应器的液态防垢剂，其特征在于防垢剂含有异丙醇。

用于涂覆聚合反应器的防垢剂

5 技术领域

本发明涉及用于涂覆聚合反应器的防垢剂。

聚合反应器用防垢剂是现有技术已经公知的。

10

背景技术

本领域中，对于每一种聚合物均存在不同种类的防垢剂。

15

例如，生产氯乙烯时用的防垢剂与生产聚苯乙烯时在反应器中所用的防垢剂或与生产丙烯酸聚合物时反应器中所用的防垢剂等是不相同的。

这一事实说明需要贮存不同的产品，其结果是管理成本增加。

20

另外，甚至反应器也必须具体专门地针对仅仅一种反应类型，这也导致成本提高。

本发明的描述

25

本发明的第一目的是制备一种防垢剂，该防垢剂对于任何类型的聚合反应器都能很好地起作用，并适用于各种不同类型的原料，因此也适用于氯乙烯、苯乙烯和丙烯酸聚合物等。

30

对于例如氯乙烯这样的具体情况，众所周知在反应器中沉积大量的锅垢可产生如下主要缺点：

一为除去锅垢需进行一贯地维护，其结果是生产中断，打开反应器，因此会有大量的气态氯乙烯单体（VCM）逸散到大气中；

一当一些锅垢碎片进入到相应的聚合产物中时会污染终产物，其结果是产品的质量变差，用户不满意；

35

一在工业的聚氯乙烯工厂（P.V.C.）生产区域中，在生产体系和

生态学问题方面产生严重问题。

这些问题差不多存在于所有类型的聚合反应中。

5 而且,指定用来涂覆相应的反应器表面的防垢剂是近似于黑色的蓝色或黑褐色,由此从表层剥离下来的颗粒将污染从反应器得到的聚合物(例如得到的聚氯乙烯),颗粒在聚合物中呈黑色斑点的形式,这就使得例如在成品中的所述产品的质量变差。

10 而且应该注意到:从反应器壁的表层剥离下来的原料颗粒最终落入反应的产品中,构成上述产品的污染,通常还涉及有毒产品。

现有技术中已经知道通过缩合技术或从萘酚与醛交联产物(例如甲醛和其它物质)缩聚可得到防垢产品。

15

为此本文引用:

· US-A-3669946 (1970年8月31日在美国申请,1972年6月13日公开)建议使用甲醛和酮的混合物、萘酚等、或是 α -萘胺和苯胺黑。这一技术公开了以甲醛和萘酚的混合物形成缩合防垢剂产物的一般概念。

20

· 1974年7月23日的US-A-3825434描述了一种用于氯乙烯聚合的防垢剂,该防垢剂用苯酚与甲醛缩合得到,此处很显然为便于阐述,在该专利中将所得产物分类到与酚醛或聚芳基酚(Poliaril phenol)有关的族中。

25

· US-4,068,059 (1977年2月17日申请,1978年1月10日公开)进一步解释了使用防垢剂的重要性,该防垢剂产品的化学结构中含有一个或多个下列基团:-OH;-COOH;-SO₃H和-SO₃Na。这些基团通常位于芳环上。

30

· EP-A-0052421描述了获得防垢产物的方法,该产物所不同的情况在于:将甲醛与1-萘酚(α -萘酚)反应获得缩合物,环上的2位和4位没有被取代以及环上的3位没有被取代或带有不是强吸电子取代基的萘酚都是有效的。

35

恰巧还注意到：US-A-3669946 已经提出使用萘酚，因此在上述方法中用1-萘酚替代所提到的酚是显而易见的。

5 甚至在这种情况下，根据化学方法获得的产物仍总是被认为与聚芳基酚族有关。

JA-A-5-230 112 涉及基于芳香胺和芳香羟基化合物的缩合产物，该产物的制备采用了反应终止剂。具体讲来，该文献建议采用MeOH的4-氨基二苯胺溶液和2,7-二羟基萘，在对-苯醌（催化剂）存在下加热一段时间，与雕白粉(Rongalite)的水溶液混合，搅拌一定的时间，
10 得到缩合产物。

这些产品的缺点是与氧接触后，得到近似于黑色的黑褐色或蓝黑色的产品，并总是不适合用于不同原料的聚合反应中。

15 具体讲来，JA-A-5-230 公开的产品比以前述及的产品更糟，因为为得到缩合产物采用了雕白粉来终止反应。该缩合产物是引起产物变成黑褐色或接近于黑色的蓝黑色的原因之一，因为该缩合物颗粒在悬浮液中是可见大小的颗粒并使悬浮液产生蓝黑色。

20 显然所述的蓝黑色导致最终的聚合产物产生可见的污染。

反应是不容易控制的，并导致不溶于碱性水溶液的网状产物生成（缩合反应）。

25 而且，反应器上带有防垢剂的涂层容易被消耗而分散在反应原料中，从颜色和毒性方面污染反应原料。

而且必须指出，这些防垢剂的功效不佳，或者说它使得在反应器壁上沉积有大量的锅垢，从而限制了一些应用如卫生 and 食品等方面的应用，在这些方面要求成品中的污染物含量毫无疑问地要低一些
30

为获得良好的防垢功效，必须在反应器壁上沉积大量的防垢剂，这也就影响了产品成本。

35 已知技术的防垢剂的颜色是黑色的，这种颜色是用户不欣赏的，也因

为它使人想到污染产物。

5 产品的黑色使得反应器壁上的表层也是黑色的（带黑色的），因此使人们看不到可能发生的应用上的缺陷。但是更为严重的是，如已经提到的，在反应过程中，表层颗粒剥离并与聚合物混合。由于表层部分是黑的，显然使产品的质量下降。

10 本发明的目的是消除上述的缺点，尤其是消除产品的黑色和将在反应器壁上形成的表层的黑色。

发明人首先是想制备一种防垢产品，该产品一旦涂覆到反应器壁上就基本上是无色的。

15 已经知道，为使芳族产品（如有着色作用的）变白，可使用连二亚硫酸钠（hydrosulphite sodium）或连二亚硫酸钾。

发明人想将这种普通的漂白原理转用到防垢剂的制备上，以获得所需的无色产品。

20 试图使用连二亚硫酸盐并连同使用甲醛和 1 - 萘酚，得到的结果是阴性的，因为缩合产物总是保持蓝黑色，易于形成沉淀，甚至在没有氧气例如在氮气氛下进行缩合反应也是如此。

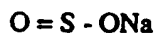
25 在随后的研究中，想到应避免甲醛和 1 - 萘酚之间的反应，因此为避免使甲醛而使用了可获得无色缩合产物的醛类制品。

经过无数的实验之后，发现与 1 - 萘酚结合最好的产品是雕白粉。

30 结果是令人吃惊的，所获得的缩合产物是完美的无色产物。

在聚氯乙烯反应器的防垢试验中，无论是性能、质量还是产率，所得的结果都是令人惊讶的，该防垢剂也可用在其它聚合物的生产中。

35 雕白粉是一种通用产品的商品名，化学上将其定义为甲醛一次硫酸钠或羟基甲基亚磺酸钠，通式为：



5 该产品是将连二亚硫酸盐与甲醛反应得到的,因此该产物已不再是
甲醛了。

因为这个原因,缩合产物因此不再是蓝黑色或甚至黑色,显然是因
10 为与现有技术生产防垢剂的教导相反,阻抑了 1-萘酚与甲醛间的主要
反应。

最后发现,所使用的醛交联剂的特征是它必须是醛和连二亚硫酸盐
反应得到的产物。

15 采用上述次硫酸盐羟基甲基亚磺酸钠与 1-萘酚组成混合物,两者
的重量比为 1 比 1.5,混合物在水溶液中的百分数为 10-40%。将该溶液
在氮气气氛碱性环境(pH 为 11-13)下维持在 70℃-95℃之间,由此得
到清澈透明的缩合产物,所得缩合产物中含有连二亚硫酸盐和/或亚硫酸
20 氢根基因和/或亚硫酸氢盐。优选所得缩合产物中含有等量的连二亚硫酸
盐和/或亚硫酸氢根基因和/或亚硫酸氢盐。所得缩合物完全达到预先指
定的目标,并没有降低产品的质量,实际上还提高了产品的质量。

用这种方法得到的缩合产物实际上是清澈透明的,但如果在空气中
放置一段时间,该产物会被轻度氧化,变为蓝绿色。

25 然而令人奇怪的是,如果使该缩合产物停止与氧气的接解,产物又
恢复到它原来的清澈透明的状态。

30 这一物理行为证明,与现有技术中的产品相比,本发明人得到了一
种完全新的而且结构上不同的产品,本发明产品所出现的这种物理现象
在现有技术的产品中是看不到的。

通过化学和光谱分析,对该产品的结构特征提出了各种假说,但还
35 没有完全确认它的结构,有人认为这种现象的可逆性是由于缩合物中存
在还原活性,可能是由于有还原基团存在之故。

最后,根据更为可能的推断,它应该涉及 1-萘酚和雕白粉之间反
应形成的第一产物的亚硫酸氢盐加成物。

将该产物在除去了氧的气氛中涂覆到反应器表面，干燥之后，得到的涂层为不透明的乳白色，与现有技术中的防垢剂是黑色的相反。

由此得到的结果令人吃惊地好。

5

为了使液体产物在涂覆到反应器壁上之前保持透明状态，根据本发明，应将其保存在不透氧的容器中。

发现最好的保存方式是将容器用中性气体优选用氮气高压密封。

10

发现最有效的容器是用玻璃或聚对苯二甲酸乙二醇酯“PET”制成（用这种材料制成的容器不污染环境，并可全部回收）。

15

使用“PET”制成的容器（挠性容器）时，发现了另一个重要的物理行为：

- 根据本发明的产品在严密密闭时看起来是透明的，当例如将一升量瓶的本产品打开并在空气中敞开几分钟后，所盛的产品变成黑色；

20

- 当产品已经变成黑色之后再将瓶子密闭，发现挠性“PET”瓶子有轻微的收缩。可以认为其原因是产品消耗了保留在原来打开过现在又密闭上的瓶子所含空气中的氧气。

- 当本产品又转变为如前清澈透明的颜色后，就好象什么也没有发生。

25

这就证明本产品本身具有自身保护性，或者在它不与空气接触的条件下可自动重构成其原来的结构。

30

保存所述产品，使之保持不变的清澈透明颜色，并在涂覆到反应器壁上的实验中（显然是在惰性气体存在下），防垢剂在反应器壁上沉积为薄薄的一层，该涂层如前所述是无色和透明的。

发现最好要将本产品在无氧的环境中，且通过高温水蒸汽喷涂的方式涂覆到反应器壁上。

35

通过用高温（尽可能的最高温度）水蒸汽喷涂本产品，得到具有最大附着力的涂层。

因为反应器中的聚合反应平均持续4到6小时,显然在这段时间内,在无氧存在的情况下,该产物基本上不会发生分解和随后的比色(colorimetric)分解,由此一旦聚合反应完成,一旦最小量的防垢产品掺入到聚合物料中,将不再发生进一步的重要的污染和分解。

5

然而,在使用以往已知的防垢产品的现有技术中,人们不得不充分地洗刷和腾空反应器,以除去作为防垢剂涂于反应器壁上的产品的任何最小痕量的残留物。使用本发明的新产品时,可以将反应器的冲洗物送到收集有聚合物悬浮液的容器中,而不再需要进一步排放残渣。用这种方法实现了一种完全、有效的尤其是经济的技术,该技术是利用本领域的熟练技术人员称为闭合人孔(man hole closed)的方法来对氯乙烯单体的聚合反应器装料和卸料的技术。

10

因为雕白粉也可用过量摩尔的亚硫酸氢盐制得,甚至通过使用该产品可得到相似性能或改进性能的缩合物(基本上是还原的缩合物)。

15

从本发明的情况和现有技术的情况看来,产品的活性是由存在的亚硫酸氢盐衍生物、特别是存在于缩合物中的亚硫酸氢根基团给予的,这个特征清楚地把本发明的新产品与现有技术区别开,尤其是参考缩合产物的最终结构时,在芳环和成盐磺酸基之间存在的插入碳原子被认为是新型的。

20

使用其它萘酚替代1-萘酚得到的结果大体上相似,这一点也得到证实。

25

显然对于前面提及的目的而言,不将甲醛与连二亚硫酸钠反应以得到雕白粉,而可使甲醛与连二亚硫酸钾反应,同样得到可有效地用于形成缩合物的产品。

然而重要的是,亚硫酸氢盐防止了反应向着稳定的缩合形式的方向发展。

30

通过实验也证实,也可用其它介质例如丙酮替代水性介质,得到的结果即使不是更好也是令人满意的(除了从成本上考虑外)。

35

发现使用醇类作为介质得到的所述结果即使不是更好也具有相同的优点,并且具体地讲来:

· 甲醇尽管在成本上有优势，其缺点是有毒，但使用这种介质时它可与聚氯乙烯反应完全相容；

· 乙醇的优点是无毒，使用这种介质时它可与聚氯乙烯反应完全相容；

5 · 异丙醇具有大体上相同的结果。

然而基本的特征是在没有氧气存在时，透明的液体总是清澈透明的。

10 为得到明亮的几乎无色的物质状态，颜色可从乳白色变到浅黄色或浅象牙色或浅赭色或浅米色，变到如此的浅色限度以得到透明水状态的液体。