

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01822605.1

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1322017C

[22] 申请日 2001.12.12 [21] 申请号 01822605.1

[86] 国际申请 PCT/JP2001/010897 2001.12.12

[87] 国际公布 WO2003/050145 日 2003.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.12

[73] 专利权人 株式会社德山

地址 日本山口

[72] 发明人 鎌田邦男 金轮一彦 山本喜久雄

[56] 参考文献

JP10-060008A 1998.3.3

CN1184487A 1998.6.10

US6174986 2001.1.16

CN1239968A 1999.12.29

审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

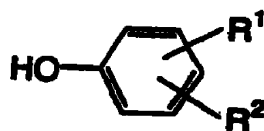
权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

防粘垢剂、其制造方法与内壁面涂布防粘垢剂的聚合反应器以及使用该聚合反应器的乙烯基类聚合物的制造方法

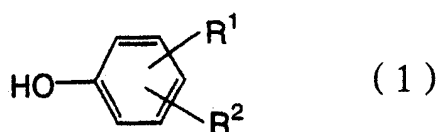
[57] 摘要

下述式(1)表示的苯酚类、1-萘酚类与醛类的且可溶于碱性水溶液的缩合物为主成分的聚合反应器内的防粘垢剂。使用内壁面上有该防粘垢剂形成薄膜的聚合反应器进行乙烯基单体聚合时，可防止粘垢，制造乙烯基类聚合物。(式中，R¹与 R²相同或不同，是羟基、C₁-C₈的烷基、卤原子、氢原子、烷基部分的碳数为 1-8 的烷氧羰基或苯基，相对于羟基的邻位与对位中的至少两个位置存在氢原子。)



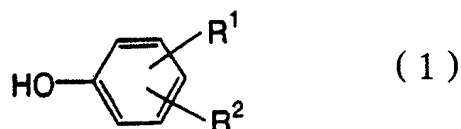
(1)

1. 聚合反应器内的防粘垢剂，其特征在于以下述式(1)表示的苯酚类、1-萘酚类与醛类的且可溶于碱性水溶液的缩合物作为主成份，所述缩合物是用下述方法得到的：相对于1-萘酚类1摩尔，按0.01-2摩尔的比例使用苯酚类，相对于1-萘酚类与苯酚类的合计量1摩尔，按0.2-2摩尔的比例使用醛类，将这些物质缩合制得所述缩合物，



式中， R^1 与 R^2 相同或不同，是羟基、 C_1-C_8 的烷基、卤原子、氢原子、烷基部分的碳数为1-8的烷氧羰基或苯基，相对于羟基的邻位与对位中的至少两个位置存在氢原子。

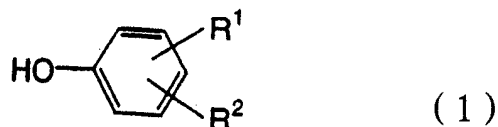
2. 聚合反应器内的防粘垢剂的制造方法，其特征在于，在水性溶剂中使下述式(1)表示的苯酚类、1-萘酚类与醛类缩合，生成在碱性水溶液中可溶的缩合物为主成份的产物，所述缩合物是用下述方法得到的：相对于1-萘酚类1摩尔，按0.01-2摩尔的比例使用苯酚类，相对于1-萘酚类与苯酚类的合计量1摩尔，按0.2-2摩尔的比例使用醛类，将这些物质缩合制得所述缩合物，



式中， R^1 与 R^2 相同或不同，是羟基、 C_1-C_8 的烷基、卤原子、氢原子、烷基部分的碳数为1-8的烷氧羰基或苯基，相对于羟基的邻位与对位中的至少两个位置存在氢原子。

3. 权利要求2所述的方法，其特征在于，使下述式(1)表示的苯酚类、1-萘酚类与醛类及碱性催化剂在80℃以下的温度下，在水性溶剂中

进行混合，然后按 2℃/分以下的升温速度升到 90-150℃进行缩合反应，



式中， R^1 与 R^2 相同或不同，是羟基、 C_1-C_8 的烷基、卤原子、氢原子、烷基部分的碳数为 1-8 的烷氧羰基或苯基，相对于羟基的邻位与对位中的至少两个位置存在氢原子。

4. 权利要求 1 的聚合反应器内的防粘垢剂，其用在乙烯基单体的聚合反应器内，特征在于，以邻苯二酚、1-萘酚与从甲醛及乙醛中选出的至少一种醛的缩合物为主成份。

5. 权利要求 1 的聚合反应器内的防粘垢剂，其用在氯乙烯聚合反应器内，特征在于，以邻苯二酚、1-萘酚与甲醛的缩合物为主成份。

6. 聚合反应器，其特征在于，在内壁面有权利要求 1、4 及 5 中的任一项所述的聚合反应器内的防粘垢剂形成的薄膜。

7. 乙烯基类聚合物的制造方法，其特征在于，使用权利要求 6 所述的聚合反应器进行乙烯基单体的聚合。

防粘垢剂、其制造方法与内壁面涂布防粘垢剂的
聚合反应器以及使用该聚合反应器的
乙烯基类聚合物的制造方法

技术领域

本发明涉及苯乙烯、醋酸乙烯、氯乙烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-丁二烯等的乙烯基单体采用悬浮聚合、乳液聚合等的聚合反应时，防止聚合反应器内产生粘垢的防粘垢剂，其制造方法与内壁面上涂布该防粘垢剂的聚合反应器以及使用该聚合反应器的乙烯基系聚合物的制造方法。

尤其是涉及制造氯乙烯系聚合物时防止聚合反应器内壁产生粘垢的防粘垢剂。

背景技术

苯乙烯或氯乙烯等的乙烯基单体采用悬浮聚合或乳液聚合制造聚合物时，该单体的聚合物作为垢粘结在聚合反应器的内壁、搅拌机、换热器等存在于聚合反应器内的设备（以下将这些总称简单地称为聚合反应器内壁）上，使热交换效率降低，或者该垢脱落后混入作为产品的聚合物中，导致产品质量的降低。为此，作为防止聚合反应器内壁粘垢的方法，采用使聚合反应器的内壁难粘附垢的物质（防粘垢剂）涂布在聚合反应器内壁上形成薄膜状而防止粘垢的方法。作为这种用途使用的防粘垢剂，提出了酚类/醛类的缩合物（参见特开昭 62-201832 号公报），多元酚或多元萘酚的自缩合物（参见特公昭 62-3841 号公报），1-萘酚/甲醛的缩合物（参见特公平 1-31523 号公报）。然而，这些防粘垢剂，防粘效果不充分，或者虽然大体上有防粘效果，但持续性不充分，存在不耐多次聚合操作等的缺点。

此外，作为改进防粘垢剂效果持续性的方法，提出了醛/酚化合物/芳香环上引入羟基的芳香族羧酸的缩合物（W098/24820）。但，含磺酸基

或羧酸基等较强的酸基或者含氨基或亚氨基等碱性基的防粘垢剂，存在对乙烯基系聚合物成型体的色调影响较大的问题。

即，过去提出的各种防粘垢剂，其效果不充分或者缺乏效果的持续性，由于防粘垢剂本身从聚合反应器内壁上脱落后混入产品聚合物中，存在导致产品质量降低等的问题，因此渴望开发更好的防粘垢剂。

发明目的

本发明的目的在于提供尤其是乙烯基单体在悬浮聚合与乳液聚合中防止聚合反应器粘垢用的新型防粘垢剂。

本发明的另外目的在于提供尤其是乙烯基单体的悬浮聚合与乳液聚合中可长时间持续高防粘垢效果的防粘垢剂。

本发明的又一个目的在于提供制造本发明的防粘垢剂的方法。

本发明的再一个目的在于提供内壁面上有上述防粘垢剂薄膜的聚合反应器。

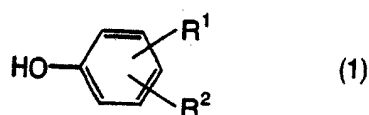
本发明的另外一个目的在于提供使用内壁面上有上述防粘垢剂薄膜的聚合反应器制造乙烯基系聚合物的方法。

此外，本发明的其他目的与优点还可由以下所述看出。

发明内容

本发明者们为了达到上述的目的进行各种研究的结果，发现将苯酚类、1-萘酚类与醛类的缩合反应制得的可溶于碱性水溶液的缩合产物，在乙烯基单体，尤其是氯乙烯单体的悬浮聚合或乳液聚合时，通过预先涂布在聚合反应器内壁面上，可以发挥良好的防粘垢效果，而且对所得乙烯基系聚合物的成型体的色调不太会有不良影响，此外，该聚合物中还难以产生鱼眼等，从而完成了本发明。

即，本发明是下述式(1)表示的苯酚类(以下简称苯酚类)，1-萘酚类与醛类的可溶于碱性水溶液的缩合物为主成份的防粘垢剂。

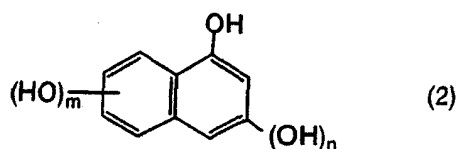


(式中, R^1 与 R^2 相同或不同, 是羟基、 C_1-C_8 的烷基、卤原子、氢原子、烷基部分的碳数为 1-8 的烷氧羰基或苯基, 但相对于羟基的邻位与对位中的至少两个位置存在氢原子)。

本发明中, 上述苯酚类没有类似磺酸基或羧酸基的强酸基或者没有氨基、铵基等的碱性基相当重要。即, 使用存在这类取代基的苯酚类的场合, 对乙烯基类聚合物, 尤其是对氯乙烯系聚合物产生着色等不好的影响。

本发明中所使用的苯酚类的优选化合物的例子, 是从苯酚、邻-甲酚、对-甲酚、对-叔丁基苯酚、邻-叔丁基苯酚、间氯苯酚、水杨酸甲酯等一元苯酚类; 邻苯二酚、间苯二酚、2-甲基间苯二酚、对苯二酚等二元苯酚类; 焦棣酚、间苯三酚、羟基对苯二酚等的三元苯酚; 邻-羟基联苯、对-羟基联苯、2, 4-二羟基联苯等的联苯类等中选出的化合物或两种以上的混合物。这些之中, 二元苯酚类或三元苯酚类由于防粘垢效果最好, 故可优选使用。其中最优选邻苯二酚。

此外, 本发明优选使用的 1-萘酚类是下述式 (2) 表示的化合物。



(式中, m 表示 0 或 1-3, n 表示 0 或 1)

具体地可列举 1-萘酚、1, 3-二羟基萘、1, 5-二羟基萘、1, 6-二羟基萘、1, 8-二羟基萘等的二羟基萘类; 1, 3, 5-三羟基萘、1, 3, 6-三羟基萘、1, 5, 7-三羟基萘等的三羟基萘类; 1, 5, 7, 8-四羟基萘等的四羟基萘类等。

这些化合物可以单独使用, 或二种以上混合使用。再者, 1-萘酚类也可以在萘环的 2 与 4 位以外的位置上有如烷基、卤原子那样的在水中作为离子解离的基团以外的取代基。

其中优选适用的 1-萘酚类是 1-萘酚。

本发明中优选使用的醛类是甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、糠醛等。

尤其是使用甲醛与乙醛制得的防粘垢剂，不仅防粘垢性能好，而且通过适当地选择进行共缩合的苯酚类与 1-萘酚类的比例，由于可提高与乙烯基类聚合物、尤其是与氯乙烯系聚合物的相溶性，因此在乙烯基单体聚合时，例如防粘垢剂的薄膜从聚合反应器内壁上脱落混入作为产品的聚合物中的场合，由于很难成为聚合物着色的原因或非均质的异物，因而优选。其中，甲醛由于防粘垢效果的持续性好而最适用。该场合使用的甲醛或乙醛可以单独地使用，还可以与其他的醛并用。并用的场合，甲醛或乙醛在总醛类中优选使用 10 摩尔%以上，更优选使用 40 摩尔%以上。

另外，本发明中作为醛类使用苯甲醛的场合，由于可获得持续性效果更好的防粘垢剂，故尤其是以持续性良好的防粘垢剂为目的的场合，优选使用苯甲醛。使用苯甲醛的场合，在所使用的醛类中，优选使用 10 摩尔%以上的苯甲醛，更优选使用 70 摩尔%以上的苯甲醛。如不这样，则很难期待充分的效果。

本发明是前述苯酚类、1-萘酚类与醛类三者的共缩合物作为主成份的防粘垢剂，苯酚类与醛类的缩合物和/或 1-萘酚类与醛类的缩合物是完全不同的缩合物。即，苯酚类与醛类的缩合物和 1-萘酚类与醛类的缩合物简单混合的场合，防粘垢效果差，或乙烯基类聚合物的成型物中着色异物的存在量增加。

本发明中，苯酚类、1-萘酚类与醛类的各化合物的比例没有特殊限制，但一般 1-萘酚类与苯酚类的组成比相对于 1-萘酚类 1 摩尔，优选是苯酚类 0.01-2 摩尔，更优选是 0.3-0.8 摩尔。即苯酚类的比例低于 0.01 摩尔的场合，乙烯基类聚合物中的着色异物或鱼眼有增加的倾向。而苯酚类的比例大于 2 摩尔的场合，呈现防粘垢效果降低的倾向。

此外，醛类的使用比例，相对于苯酚类与 1-萘酚类的合计 1 摩尔，一般是 0.2 摩尔以上，优选是 0.5-2 摩尔，更优选是 0.6-1.2 摩尔。即，醛类的比例大于 2 摩尔的场合，在苯酚类与 1-萘酚类的缩合物间进行交联反应，呈现容易生成对碱性水溶液不溶的缩合物的倾向，而醛类的比例低于 0.2 摩尔的场合，很难充分进行缩合反应，成为防粘垢效果降低的倾向。

因此，本发明的特别优选的方案的一个例子，是作为苯酚类使用二元或三元的苯酚类，其中优选使用邻苯二酚；作为 1-萘酚类使用 1-萘酚；而作为醛类使用甲醛或乙醛，按上述比例使这些化合物共缩合制得防粘垢剂。这样的防粘垢剂，防粘垢效果高，而且与乙烯基类聚合物的相容性也格外地好。使用聚合反应器的内壁面有这种防粘垢剂薄膜的聚合反应器聚合的乙烯基聚合物，在其成型物中基本上没发现着色异物或鱼眼。

本发明中，作为苯酚类，1-萘酚类与醛类的缩合反应方法没有特殊限制，可适当使用现有的获得酚醛树脂的前驱体，例如甲阶酚醛树脂、乙阶酚醛树脂或线型酚醛树脂的方法。例如，使用溶剂的场合，使用水、有机溶剂及其混合物等，使用催化剂的场合，可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等的碱性催化剂，或盐酸、磷酸、醋酸、草酸等的酸性催化剂等。

缩合反应温度优选是室温（25℃）-300℃，更优选是 30-150℃，尤其是缩合反应的整个过程基本上在一定温度下进行，采用 50-95℃ 的温度。另外，缩合反应时间没有特殊限制，但优选 2 分钟-72 小时，更优选是 2-12 小时。

本发明的缩合反应生成的缩合反应生成物，是根据各种的原料组成比和缩合度不同的缩合物、不同情况而含未反应原料的混合物，是对碱性水溶液可溶性的物质。这样的反应混合物根据需要可以直接作为防粘垢剂使用，也可以精制处理除去未反应物等的不纯物，还可以采用蒸馏等除去或减少溶剂，反之也可以加入溶剂进行稀释。

本发明的防粘垢剂虽然可以完全除去溶剂成为固体物，但优选作为 50 重量%以下，更优选 0.2-10 重量%的溶液（或悬浮液）使用。

本发明中特别优选的缩合方法是使用氢氧化钠、氢氧化钾、氨等的碱性催化剂，在水系溶剂中，80℃以下的温度下将酚类、1-萘酚类与醛类进行混合，优选按 2℃/分以下，更优选 1℃/分以下的速度将该混合物的温度慢慢升温到 90-150℃，更优选到 95-110℃，根据需要在该温度范围优选持续 2 分-72 小时，更优选 1-10 小时，再优选 3-8 小时继续反应。

即，在缩合反应初期，在较低的温度下缓和地进行反应，最后在较高的温度下完成缩合反应，由此使所得的防粘垢剂在其使用时即涂布在

乙烯基单体的聚合反应器内壁面上时，提高所形成的薄膜的均匀性及薄膜对聚合反应器内壁、尤其是对不锈钢制的内壁面的粘合性，防粘垢效果明显而且其效果的持续性也好。

反之，自缩合初期在高温下或迅速地使温度上升进行缩合反应时，由于迅速地进行缩合反应，形成不均匀的缩合物，把这种缩合物作为防粘垢剂使用时，乙烯基类聚合物中的着色异物有增加的倾向。

然而，在太低的温度下，由于缩合反应的进行太慢，所以工业上苯酚类、1-萘酚类与醛类的混合优选从 50-80℃，更优选从 65-75℃ 的温度开始升温进行反应。

而，不在 90℃ 以上的高温下完成缩合反应时，没有充分地进行缩合反应，将所得的缩合产物作为防粘垢剂使用时，防粘垢效果低。反之，在 150℃ 以上，尤其是超过 300℃ 高温下完成反应时，所得的防粘垢剂在乙烯基类聚合物中出现着色异物或鱼眼增多的倾向。

制造本发明的防粘垢剂时，供给缩合反应各成分的混合顺序没有特殊限制，但在水系溶剂中，推荐使苯酚类、1-萘酚类与碱性催化剂共存，然后慢慢添加醛类的方法。

再者，作为水系溶剂，一般单独地使用水，但为了缩短涂布所得防粘垢剂后的干燥时间，也可以在不使缩合产物的分散性（或溶解性）恶化的范围内，混合甲醇、乙醇等与水有相溶性的有机溶剂 30 重量%以下。缩合反应结束后，反应生成物如前所述，直接作为防粘垢剂使用，或进行精制，再浓缩或稀释制成防粘垢剂。缩合反应生成物由于可溶于碱性水溶液，故优选成为调节到 pH8-13.5 的水溶液。

此外，本发明的防粘垢剂，在不影响防粘垢效果的范围内，也可以添加其他的物质。这样的物质，例如是聚乙烯醇、部分皂化聚乙烯醇、甲基纤维素、聚丙烯酸钠等的水溶性高分子化合物；十二烷基硫酸钠之类的阴离子表面活性剂；二氧化硅溶胶、氧化铝溶胶之类的水分散性微粒；碳酸钠、硅酸钠、抗坏血酸钠、柠檬酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、焦磷酸钠、磷酸氢钠、醋酸钾等的水溶性碱金属盐等。

这样的添加物优选为缩合物的 30 重量%以下。

本发明的防粘垢剂，可适合用于乙烯基单体的悬浮聚合或乳液聚合用的聚合反应器。

这里，所谓乙烯基单体是苯乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯等的乙烯基单体与这些的2种以上单体的混合物，以及可与该单体或单体混合物共聚的其他单体，例如偏氯乙烯、丙烯腈、乙烯、丁二烯等的混合物。本发明特别适合使用氯乙烯系单体，即氯乙烯、氯乙烯与醋酸乙烯、乙烯、偏氯乙烯或丙烯腈等可共聚的其他单体的混合物。

另外，适合使用本发明防粘垢剂的聚合反应器的构成、材质等没有特殊限制，可以使用公知的聚合反应器。例如，不锈钢等的金属制聚合反应器、内面有搪瓷衬里的聚合反应器、玻璃制聚合反应器等的反应器以及这些反应器附带的搅拌机、挡板、回流冷凝器等。

本发明的防粘垢剂尽可能均匀地涂布在聚合反应器内壁使用。

涂布的方法没有特殊限制，但一般可进行涂布或喷雾(喷涂)。涂布时，通常优选使用刷子或类似的涂布工具涂布防粘垢剂的0.2-10重量%的溶液，或沿聚合反应器内壁流下，另外，进行喷涂时，使用喷射器等的喷涂器喷射防粘垢剂的0.2-10重量%的溶液。这时使用的驱动用的气体虽然可以是氮气、空气等，没有特殊限制，但优选使用水蒸汽。使用水蒸汽还有利于使喷涂的防粘垢剂形成稀释到10-1000倍的均匀且薄的薄膜。

防粘垢剂涂布在聚合反应器内壁上后，通过进行干燥形成牢固的薄膜。而剩余的防粘垢剂根据需要水洗除去。

因此，本发明也提供使用内壁面有使苯酚类、1-萘酚类与醛类缩合制得的缩合物为主成份的防粘垢剂薄膜的聚合反应器，将乙烯基单体聚合制造相应的乙烯基类聚合物，尤其是将氯乙烯系单体聚合制造乙烯基类聚合物用的聚合反应器。

在上述聚合反应器的内壁所形成的缩合物薄膜的厚度没有特殊限制，但作为缩合物的重量优选为0.001g-10g/m²范围的厚度。

本发明也提供如上述采用内壁有苯酚类、1-萘酚类与醛类缩合物薄膜的聚合反应器，使乙烯基单体进行悬浮聚合或乳液聚合的乙烯基类聚

合物的制造方法。

此时，聚合方法使用公知的方法，没有任何限制。即，作为聚合引发剂，可以使用过氧化二碳酸异丙酯、过氧化月桂酰、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化苯甲酰等的有机过氧化物，过硫酸钾之类的无机过氧化物，偶氮二异丁腈之类的偶氮系化合物等公知的反应引发剂。另外，也可以根据需要使用过氧化物与还原剂组合的氧化还原系催化剂。

另外，悬浮聚合中一般使用分散稳定剂。作为该分散稳定剂，优选使用部分皂化聚乙烯醇或甲基纤维素等。

乳液聚合中一般使用乳化稳定剂。作为该乳化稳定剂，优选使用十二烷基硫酸钠之类的阴离子表面活性剂，聚氧乙烯月桂醚之类的非离子表面活性剂。

此外，氯乙烯系的聚合等中，也可将乙硫醇之类的巯基系化合物或四氯化碳之类的氯化化合物作为链转移剂使用，任意地调节聚合物的分子量。

实施例

以下，列举实施例更具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限制。

再者，实施例中各种试验采用下述的方法进行。

(1) 防粘垢性

分别进行氯乙烯的悬浮聚合和乳液聚合，进行评价。

(悬浮聚合)

在聚合反应器（内壁不锈钢制）内加入离子交换水 28kg、部分皂化聚乙烯醇（日本合成公司制，商品名 KH-20）的 4 重量%水溶液 485g、自由基引发剂过氧化新癸酸叔丁酯（阿克佐化药（株）制，商品名 KS-23）5.1g，过氧化新戊酸叔丁酯（日本油脂公司制，商品名 PS-N）6.1g，然后加入氯乙烯单体 18.65kg。使用三段的布鲁梅金型搅拌桨叶按 700rpm 边搅拌，边在 63.5℃ 聚合约 4 小时。聚合后取出聚合物及水介质，轻轻地水洗反应器。

将该操作作为 1 次操作连续进行聚合时，继续进行以下的加料。3

次后用黄铜制的刮刀采集气液界面附近的内面(20cm×20cm)粘附的垢,把40℃下真空干燥12小时的重量进行换算,作为垢粘附量A(g/m²)表示。继续采用相同操作进行加料,使用同样的方法采集5次后的垢,作为垢粘附量B(g/m²)表示。

(乳液聚合)

在聚合反应器(内壁不锈钢制)内加入离子交换水25kg,月桂基硫酸钠75g,过硫酸钾4g,然后加入氯乙烯单体12kg。使用法厄德拉型搅拌桨叶按900rpm边搅拌边在70℃进行乳液聚合8小时。聚合后取出聚合物和水介质,轻轻地水洗反应器。

将该操作作为1次操作,连续进行聚合时,继续进行以下的加料,使用黄铜制的刮刀采集3次后气液界面附近的内面(20cm×20cm)粘附的垢,将40℃下真空干燥12小时的重量进行换算,作为垢粘附量C(g/m²)表示。继续采用相同操作进行加料,采用相同方法采集5次后的垢,作为垢粘附量D(g/m²)表示。

(2) 氯乙烯系聚合物成型体的着色性

在上述悬浮聚合制得的聚氯乙烯100重量份中加入三碱式硫酸铅2重量份、硬脂酸铅1.5重量份,硬脂酸钙0.5重量份,硬脂酸0.2重量份,使用东洋精机制作所制的塑性磨(Plasto Mill)在185℃混合15分钟后,在175℃热压10分钟,制得厚5mm的片材。使用日本电色工业公司制Z-Σ80型色差计测定明度指数(L值)。L值愈大,说明白度愈高(非着色性好)。

(3) 氯乙烯系聚合物成型体的着色异物

在上述悬浮聚合制得的聚氯乙烯100重量份中添加马来酸二丁基锡4重量份,使用20mmφ的单螺杆挤出机(185℃),用T字型模头加工成宽约70mm、厚约0.2mm的片材。目视统计该片材100m中的着色异物数。

再者,表1与表4中的1-萘酚类、苯酚类及醛类各栏中的符号分别表示以下的化合物。

A1: 1-萘酚; A2: 1, 6-二羟基萘;

A3: 1, 3-二羟基萘;

B1: 焦棣酚; B2: 邻苯二酚; B3: 间苯二酚;

B4: 2-甲基间苯二酚; B5: 对-丁基苯酚;

B6: 苯酚; B7: 邻-羟基联苯;

B8: 邻-甲酚; B9: 对苯二酚;

B10: 间-氯苯酚; B11: 2-羟基苯甲酸;

B12: 对-氨基苯酚;

C1: 37 重量%甲醛; C2: 90 重量%乙醛;

C3: 苯甲醛;

Na: 氢氧化钠; K: 氢氧化钾; HCl: 36%盐酸;

P: 磷酸。

实施例 1

在带冷凝器的 500ml 密闭式玻璃容器中加入 1-萘酚 25g、焦棣酚 10g、氢氧化钠 7g、蒸馏水 300g。用氮气将体系内取代后,边搅拌边用热水浴加热到 70℃。然后在搅拌下慢慢加入 37 重量%甲醛水溶液 20g。保持原温度边搅拌边进行缩合反应 5 小时。制得黄色透明的水溶液。

将溶解有上述缩合产物的碱性水溶液调节成缩合物的浓度 0.5 重量%后,使用水蒸汽喷射器喷涂在内容积约 50L 的氯乙烯聚合用的反应器内面(不锈钢)上。

然后,水洗,获得形成薄膜的聚合反应器,由进入聚合反应器的缩合物的量与排水排出的缩合物的重量差推断形成的薄膜是大约 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 的厚度。

所得的聚合反应器进行防粘垢性试验,同时把所得的氯乙烯系聚合物的成型体进行着色性与着色异物试验。

上述各种试验的结果,防粘垢性试验的粘附量 A 是 $3\text{g}/\text{m}^2$ 、粘附量 B 是 $10\text{g}/\text{m}^2$ 、粘附量 C 是 $5\text{g}/\text{m}^2$ 、粘附量 D 是 $14\text{g}/\text{m}^2$ 。明度指数是 $L=73$,着色异物是 2 个。将防粘垢剂的制造条件示于表 1 与表 2,将使用该防粘垢剂的结果示于表 3。

实施例 2-16

实施例 1 中,除了将 1-萘酚类、苯酚类、醛类的种类及使用量改成

表 1 所示, 同时缩合条件改成表 2 所示以外, 其他同样地制得形成薄膜的聚合反应器。将所形成薄膜的量示于表 2。所得聚合反应器供于防粘垢性试验, 同时把所得氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性与着色异物试验。把上述各种试验的结果示于表 3。

再者, 由于使用酸催化剂制得的缩合物为固体, 所以溶解在碱性水溶液中使用。

表 1

	1-萘酚类			苯酚类			醛类			催化剂		蒸馏水
	种类	g	摩尔比	种类	g	摩尔比 ¹⁾	种类	g	摩尔比 ²⁾	种类	g	g
实施例 1	A1	25	1	B1	10	0.46	C1	20	0.98	Na	7	300
实施例 2	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 3	A1	25	1	B3	5	0.26	C1	18	1.02	Na	7	300
实施例 4	A1	25	1	B4	2	0.09	C1	16	1.04	Na	8	300
实施例 5	A2	25	1	B5	9	0.38	C1	14	0.80	Na	9	300
实施例 6	A1	21	1	B6	7	0.56	C1	16	0.96	K	12	300
实施例 7	A1	25	1	B7	9	0.31	C1	15	0.82	K	10	300
实施例 8	A1	25	1	B8	5	0.27	C1	20	0.98	Na	7	300
				B5	5	0.19						
实施例 9	A1	25	1	B3	9	0.47	C1	20	0.97	HCL	50	300
实施例 10	A1	25	1	B3	9	0.47	C1	20	0.97	P	50	300
实施例 11	A3	25	1	B1	9	0.46	C1	8	0.43	Na	9	300
							C3	12	0.50			
实施例 12	A1	22	1	B4	3	0.16	C1	8	0.56	Na	7	300
							C2	5	0.58			
实施例 13	A1	22	1	B8	5	0.34	C1	8	0.50	Na	7	300
							C2	5	0.51			
实施例 14	A1	25	1	B1	5	0.23	C2	8	0.77	Na	7	300
实施例 15	A1	22	1	B3	8	0.48	C2	9	0.82	Na	7	300
实施例 16	A1	22	1	B4	5	0.26	C2	10	1.06	HCL	50	300

注 1) 苯酚类相对于 1mol 1-萘酚类的 mol 数

注 2) 1-萘酚类与苯酚类的合计量为 1mol 的醛类的 mol 数

表 2

	开始升 温温度	升温结 束温度	升温 速度	反应 温度	反应 时间	薄膜的量(悬浊聚合 用的聚合反应器)
	℃	℃	℃/分	℃	Hr	g/m ²
实施例 1	—	—	—	70	5	0.2
实施例 2	—	—	—	75	5	0.1
实施例 3	—	—	—	70	6	0.1
实施例 4	—	—	—	70	5	0.1
实施例 5	—	—	—	75	5	0.1
实施例 6	—	—	—	70	5	0.1
实施例 7	—	—	—	75	5	0.1
实施例 8	—	—	—	75	7	0.2
实施例 9	—	—	—	75	5	0.2
实施例 10	—	—	—	75	7	0.3
实施例 11	—	—	—	75	6	0.1
实施例 12	—	—	—	75	5	0.1
实施例 13	—	—	—	75	5	0.1
实施例 14	—	—	—	75	5	0.2
实施例 15	—	—	—	75	5	0.2
实施例 16	—	—	—	75	6	0.2

表 3

	试验结果					
	防粘垢性 (g/m ²)				明度指数 (L 值)	着色异物 数
	粘附量 A	粘附量 B	粘附量 C	粘附量 D		
实施例 1	3	10	5	14	73	2
实施例 2	1	8	2	12	73	0
实施例 3	1	8	2	15	73	2
实施例 4	1	8	4	12	73	3
实施例 5	3	13	3	15	73	4
实施例 6	4	14	5	15	73	2
实施例 7	3	11	4	12	73	3
实施例 8	2	9	5	10	73	5
实施例 9	1	13	7	14	73	3
实施例 10	1	15	7	16	73	2
实施例 11	3	10	6	14	73	2
实施例 12	2	8	5	11	73	1
实施例 13	4	9	5	10	73	1
实施例 14	2	10	6	13	73	0
实施例 15	2	14	5	15	73	0
实施例 16	2	8	7	10	73	0

实施例 17

在带冷凝器的 500ml 的密闭式耐压容器中加入 1-萘酚 25g、邻苯二酚 10g、氢氧化钠 7g、蒸馏水 300g。用氮气将体系内取代后，边搅拌边用热水浴升温到 70℃。然后仍保持原温度在搅拌下慢慢加入 37 重量%甲醛水溶液 13g。

然后，边搅拌反应液边采用 0.7℃/分的升温速度使温度上升到 100℃，在该温度下搅拌进行缩合反应 5 小时。

结果获得黄色透明的水溶液构成的防粘垢剂。

使溶解有上述缩合产物的碱性水溶液调节成缩合物的浓度 0.5 重量%

后,使用水蒸汽喷射器喷涂在内容积约 50L 的氯乙烯聚合用的反应器内面(不锈钢)上。然后,水洗获得形成薄膜的聚合反应器。

由供给聚合反应器的缩合物的量与排水排出的缩合物的重量差推断形成的薄膜大约是 0.1g/m^2 。

将所得聚合反应器供于防粘垢性试验,同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性和着色异物试验。

上述各种试验的结果,防粘垢性试验的粘附量 A 是 1g/m^2 ,粘附量 B 是 2g/m^2 ,粘附量 C 是 1g/m^2 ,粘附量 D 是 3g/m^2 。着色性是 $L=73$,着色异物是 0 个。将防粘垢剂的制造条件示于表 4 与表 5,将使用该防粘垢剂的结果示于表 6。

实施例 18-23

1-萘酚类、苯酚类、醛类的种类及使用量与实施例 17 相同,除了缩合条件改成表 5 所示以外,其他与实施例 17 同样地制得缩合物及形成薄膜的聚合反应器。将所形成的薄膜的量示于表 5。

将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验,同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性与着色异物试验。

将上述各种试验的结果示于表 6。

实施例 24-38

除了 1-萘酚类、苯酚类、醛类的种类及使用量改成表 4 所示以外,其他与实施例 17 同样地制得缩合物及形成薄膜的聚合反应器。将所形成薄膜的量示于表 5。

将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验,同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性及着色异物试验。

将上述各种试验的结果示于表 6。

比较例 1

实施例 1 中除了不添加苯酚类,将 1-萘酚、甲醛的使用量改成表 4 所示以外,其他与实施例 1 同样地制得形成薄膜的聚合反应器。将所形成的薄膜量示于表 5。将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验,同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性及着色异物试验。将试验的结

果示于表 6。

比较例 2

除了将苯酚类改成 2-羟基苯甲酸以外，其他与实施例 1 同样地制得形成薄膜的聚合反应器。将所形成的薄膜量示于表 5。

将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验，同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性及着色异物试验。将上述各种试验的结果示于表 6。

实施例 39

在带冷凝器的 500ml 的密闭式耐压容器中加入 1-萘酚 25g、邻苯二酚 10g、氢氧化钠 7g、蒸馏水 300g。用氮气将体系内取代后，边搅拌边用热水浴升温到 100℃。然后仍保持原温度，在搅拌下慢慢加入 37 重量% 甲醛水溶液 13g。在该温度，搅拌下进行缩合反应 5 小时。

其结果制得黄色透明的水溶液构成的防粘垢剂。使溶解有上述缩合产物的碱性水溶液调节成缩合物的浓度为 0.5 重量%后，使用水蒸汽喷射器喷涂在内容积约 50L 的氯乙烯聚合用的反应器内面（不锈钢）上。然后，水洗获得形成薄膜的聚合反应器。将所形成的薄膜量示于表 5。将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验，同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性及着色异物试验。将上述各种试验的结果示于表 6。

实施例 40

除了将缩合条件改成如表 5 所示以外，其他与实施例 17 同样地获得形成薄膜的聚合反应器。将所形成的薄膜量示于表 5。

将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验，同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性及着色异物试验。将上述各种试验的结果示于表 6。

比较例 3

除了将苯酚类改成对-氨基苯酚以外，其他与实施例 17 同样地获得形成薄膜的聚合反应器。将所形成的薄膜量示于表 5。将所得的聚合反应器供于防粘垢性试验，同时将所得的氯乙烯系聚合物的成型体供于着色性及着色异物试验。将上述各种试验的结果示于表 6。

表 4

	1-萘酚类			苯酚类			醛类			催化剂		蒸馏水
	种类	g	摩尔比	种类	g	摩尔比 ¹⁾	种类	g	摩尔比 ²⁾	种类	g	g
实施例 17	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 18	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 19	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 20	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 21	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 22	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 23	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 24	A1	25	1	B2	6	0.31	C1	13	0.7	Na	7	300
实施例 25	A1	25	1	B2	15	0.79	C1	25	0.99	Na	7	300
实施例 26	A1	25	1	B2	2	0.10	C1	10	0.65	Na	7	300
实施例 27	A1	25	1	B2	0.5	0.03	C1	9	0.62	Na	7	300
实施例 28	A2	25	1	B2	10	0.58	C2	7	0.58	Na	7	300
实施例 29	A3	25	1	B2	10	0.58	C3	15	0.57	Na	7	300
实施例 30	A1	25	1	B2	10	0.52	C2	7	0.54	Na	7	300
实施例 31	A1	22	1	B3	8	0.48	C2	9	0.81	Na	7	300
实施例 32	A1	25	1	B9	10	0.52	C1	7	0.33	Na	7	300
实施例 33	A1	25	1	B1	10	0.46	C1	20	0.97	Na	6	300
实施例 34	A1	25	1	B8	10	0.53	C1	13	0.60	Na	7	300
实施例 35	A1	25	1	B5	10	0.38	C1	13	0.67	Na	7	300
实施例 36	A1	25	1	B7	10	0.34	C1	13	0.69	Na	7	300
实施例 37	A1	25	1	B4	10	0.47	C1	13	0.64	Na	7	300
实施例 38	A1	25	1	B10	10	0.45	C1	13	0.64	Na	7	300
比较例 1	A1	31	1	—	—	—	C1	17	0.98	Na	7	300
比较例 2	A1	25	1	B11	10	0.42	C1	20	1.00	Na	7	300
实施例 39	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
实施例 40	A1	25	1	B2	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300
比较例 3	A1	25	1	B12	10	0.52	C1	13	0.61	Na	7	300

注 1) 苯酚类相对于 1mol 1-萘酚类的 mol 数

注 2) 1-萘酚类与苯酚类的合计量为 1mol 的醛类的 mol 数

表 5

	开始 升 温温 度	升温结 束温度	升温 速度	反应 温度	反应 时间	薄膜的量(悬浊聚合 用的聚合反应器)
	℃	℃	℃/分	℃	Hr	g/m ²
实施例 17	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 18	66	108	0.9	108	5	0.1
实施例 19	74	100	0.3	100	5	0.1
实施例 20	61	100	0.7	100	5	0.1
实施例 21	70	115	0.7	115	5	0.1
实施例 22	50	100	0.7	100	5	0.2
实施例 23	78	145	0.5	145	5	0.1
实施例 24	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 25	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 26	70	100	0.7	100	5	0.2
实施例 27	70	100	0.7	100	5	0.2
实施例 28	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 29	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 30	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 31	70	100	0.7	100	5	0.2
实施例 32	70	100	0.7	100	5	0.2
实施例 33	70	100	0.7	100	5	0.2
实施例 34	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 35	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 36	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 37	70	100	0.7	100	5	0.1
实施例 38	70	100	0.7	100	5	0.1
比较例 1	—	—	—	70	5	0.1
比较例 2	—	—	—	70	5	0.2
实施例 39	—	—	—	100	5	0.2
实施例 40	70	100	3.0	100	5	0.2
比较例 3	70	100	0.7	100	5	0.2

表 6

	试验结果					
	防粘垢性 (g/m ²)				明度指数 (L 值)	着色异物 数
	粘附量 A	粘附量 B	粘附量 C	粘附量 D		
实施例 17	1	2	1	3	73	0
实施例 18	1	2	2	3	73	0
实施例 19	1	3	1	3	73	0
实施例 20	2	4	3	4	73	0
实施例 21	3	5	4	6	73	0
实施例 22	3	9	5	11	73	0
实施例 23	5	10	4	12	73	1
实施例 24	2	4	2	4	73	0
实施例 25	1	3	2	5	73	1
实施例 26	2	5	4	8	73	0
实施例 27	4	7	5	10	73	0
实施例 28	2	4	4	7	73	0
实施例 29	3	4	4	6	73	1
实施例 30	2	3	3	5	73	0
实施例 31	1	12	1	14	73	1
实施例 32	1	3	3	8	73	1
实施例 33	2	9	4	12	73	0
实施例 34	3	5	5	8	73	0
实施例 35	2	4	2	6	73	0
实施例 36	2	4	3	6	73	0
实施例 37	1	5	3	5	73	0
实施例 38	2	7	6	8	73	0
比较例 1	4	21	8	25	73	24
比较例 2	10	25	11	36	70	25
实施例 39	5	19	5	35	73	2
实施例 40	10	16	15	41	72	7
比较例 3	9	23	11	29	68	18