

公告本

申請日期	91 年 3 月 1 日
案 號	91103849
類 別	C08F 279/02, 279/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

575590

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	耐衝擊性單乙烯基芳族聚合物之製造方法
	英 文	Process for manufacturing impact resistant monovinylaromatic polymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 約瑟·米·索莎 Sosa, Jose M. (2) 比利·艾力斯 Ellis, Billy
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國
	住、居所	(1) 美國德州鹿園金斯頓廣場六一〇號 610 Kingston Court, Deer Park, TX 77536, U.S.A. (2) 美國德州斯普陵摩斯葛瑞巷五三〇七號 5307 Mossgrey Lane, Spring, TX 77373, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 羅伯特·啓派屈克 Kilpatrick, Robert D.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 芬娜工業技術股份有限公司 Fina Technology, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱 P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 羅伯特·啓派屈克 Kilpatrick, Robert D.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：，☐有 ☐無主張優先權美國 2001 年 3 月 30 日 09/823,535 ☒有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明關於一種連續產製經彈料修飾之高衝擊性單乙烯基芳族聚合物的方法。

發明背景

本發明關於一種連續製造經彈料修飾之單乙烯基芳族聚合物如高衝擊性聚苯乙烯(HIPS)的方法，且更特別地，揭示供有效率且經濟地製造HIPS的方法和設備，其使用一獨特的一級反應器設計以代替普通之預先轉化反應器(PIR)，以獲得較好之溫度控制及最終產物之橡膠粒子尺寸(RPS)的經改良的控制。

此製造HIPS材料之連續方法由苯乙烯單體在經溶解之橡膠存在下聚合所組成。聚苯乙烯起初由均質橡膠溶液內之苯乙烯單體所形成。在HIPS製造中所用之一般的橡膠形式包括聚丁二烯(pB)，苯乙烯-丁二烯橡膠(sBr)，及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡膠(sBs)。現行之製造HIPS材料的方法最常利用二個連續攪拌槽反應器(CSTR)於起初製造方法中，以控制彈料和苯乙烯粒子之接枝以及控制材料之RPS特性。揭示CSTR反應器之使用之先前技藝之一實例是給予Echte之U.S. 4,567,232專利。

教導HIPS之連續製造的另一專利(其是上述Echte專利之改良)是給予Sosa等人之U.S. 4,777,210，其說明書併入本文為參考。在Sosa的專利中，第一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

製造方法，其中當聚合單乙烯基芳族單體與橡膠，乙烯基—氰化物共單體及稀釋劑時，使用一種下流構造之活塞式流動反應器，其具有反應區。

給予 Cantrill 及 Doyle 且讓與 Feibourg Switzerland Novacor Chemicals(International)S.A.之二專利 U . S .

5 , 5 5 1 , 8 5 9 及加拿大 2 , 1 3 6 , 6 5 5 揭示轉化—包括經分散之類橡膠複合物粒子於樹脂相中之安定的部分聚合漿成為亞穩漿（其中類橡膠複合物和樹脂相是共連續的）的方法，其係藉著使安定漿在壓力下受到高切力。

上述製造 H I P S 材料之先前技藝方法之重要問題之一包含在第一反應器中控制接枝和 R P S 分佈的能力。先前技藝方法通常皆利用 P I R 型反應器以控制這些性質。因為在第一反應器中反應進行得如此慢以保持低的轉化，反應熱不足以維持反應且必須利用預熱器以將熱加給溶液以保持良好的溫度控制。當 H I P S 製造方法利用具有少於 5 w t % 彈料之進料溶液時，這特別地真實。

經由預熱器添加熱在普通方法中造成另一問題的發生。先前技藝方法設計之問題是它們中有很多必須利用內熱交換器於二級反應器之一者中，以將過多的反應器自反應器除去，這是因起初用預熱器所加入反應中的熱而發生。

本發明藉提供一方法而克服這些問題，該方法大幅地減低且在大部分情況中消除預熱器及內管熱交換器於聚合方法中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(4)

發明概述

本發明克服先前技藝之 H I P S 製造方法的缺點，係藉著用具有遠比一般 P I R 型反應器大的高對直徑 (H/D) 比例的更長且更窄的攪拌反應器，來代替作為預先轉化階段反應器之標準 C S T R 型起初反應器。

圖之簡述

圖 1 是本發明之延長的上流反應器的側視概圖。

圖 2 是對本發明中不同百分比之橡膠反應與在一般 H I P S C S T R 反應器中之相同百分比相比而言，凝膠對橡膠比例 (G/R) 的作圖說明，當在相同膨脹指數下相比時。

圖 3 說明供利用不同型式之聚合起始劑的不同反應器所用之經列表的條件。

圖 4 是一使用透射電子顯微 (T E M) 技術所作之顯微照片以說明所要之橡膠粒子尺寸分佈和形態。

圖 5 和 6 是在一利用一般之 C S T R / C S T R 反應器序之先驅工廠中所製之 H I P S 樣品的 T E M 顯微照片。

圖 7 和 8 是在一具有本發明之延長的上流設計的實驗反應器中所製之 H I P S 樣品的顯微照片。

圖 9 - 15 是在一組利用 E U R 反應器和 C S T R 反應器 (用不同聚合起始劑) 之實驗反應器中所製之 H I P

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

S 樣品的 T E M 顯微照片。

主要元件對照

- | | |
|-------|-------|
| 1 0 1 | 起始反應器 |
| 1 0 2 | 反應器槽 |
| 1 0 3 | 槳系統 |
| 1 0 4 | 入口管線 |
| 1 0 5 | 排放管線 |
| 1 0 6 | 蒸汽回收管 |

有利實體之描述

在大部分之製造 H I P S 的一般方法中，在方法之起始階段中通常至少有二個 C S T R 槽。每一 C S T R 類似於另一者。這些反應器包括諸槽，其中一組攪拌棒通常沿著槽之中心垂直軸轉動地安置。一般的 C S T R 槽會具有一圓筒型反應部分，其具有等於或稍高於槽之橫直徑之垂直長度或高度，而高度對直徑（H / D）之比例常不超過約 1.5。

在上述之經合併的 Sosa 專利中，此二起始槽由一預先轉化反應器和轉化反應器所組成。在一般之 H I P S 方法中，因需要在第一或預先轉化反應器中控制低的轉化速率，所生成之聚合熱不足以維持此反應，且必須利用預熱器以在第一 C S T R 反應器中之反應前將熱加給橡膠 / 苯乙烯單體原料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

本發明消除預熱器之需，也使產製速率比一般方法顯著地增加，此係將一般之預先轉化 C S T R 反應器改以一具有長度對直徑比例超過約 2，特別是 H/D 比例為 3 - 4 之反應室的延長的上流反應器 (E U R) 來代替。雖然這仍如同 C S T R 一般，是攪拌反應器，E U R 設計在某些方式上作用類似於活塞式流動反應器 (P F R)，其一者被用在二起初 C S T R 反應器之 Sosa 專利之下游中。然而，E U R 並不是活塞式流動反應器，而是攪拌反應器。對於反應器設計有經驗者會了解對於第一和第二級反應而言，串連之三至四個

C S T R 型反應器會接近活塞式流動反應器之效率，在約 85 - 90 % 之內。串連之六至十個 C S T R 型反應器之使用會改良效能至活塞式流動反應器之約 95 % 內。因此，串聯之更多 C S T R s 的添加產生縮小的反應；(J. Butt, REACTION KINETICS AND REACTOR DESIGN Prentice Hall, 1980)。藉著輻向流動葉輪之合適選擇，E U R 可以與至多 3 - 5 串連之 C S T R 型反應器來比擬。再者，

E U R 可以代替第二個 C S T R 型反應器，若是用二個串連之 E U R s，而非二個以上之 C S T R s 或一個 E U R 及一個以上 C S T R s。藉著添加第二 E U R 至第一者，此方法可以更良好地模擬活塞式流動反應器的效能，只要合適的混合及冷卻也被併入此方法中。發明人也相信：

E U R 之此觀念也可適用於共聚物或其它經彈料增韌的塑膠的聚合中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

在圖中，起始反應器在 1 0 1 處指明且由一高而窄的反應器槽 1 0 2 (有利地是圓筒狀)組成，且具有 H 所指明之軸高度及 D 指明之直徑。在一有利實體中， H/D 比例是 3 . 0。槳系統 1 0 3 沿著中心垂直軸安置以提供反應溶液之橡膠和苯乙烯構成成份以剪力和混合，且防止所形成凝膠粒子結塊。雖然沒有顯示，可以僅環繞 E U R 槽而提供一種由熱油套管或電熱元件組成之加熱器系統，以在方法之起始操作前將槽帶至操作條件。一旦反應方法進入穩態，加熱系統被關掉且不再需要，只要此方法繼續。

入口管線 1 0 4 位在反應器 1 0 1 之底部且被安排以將原粒供應入反應器底部。在頂端，排放管線 1 0 5 退出反應器頂端以排放經部分聚合之 H I P S 及非經聚合之反應物。並且，在槽 1 0 1 之頂端者是一蒸汽回收管 1 0 6 以回收在槽之上端區域所產生之蒸汽，如下文中更完全地描述者。

決定 E U R 槽之長度以致槽被圍成帶狀以供 H I P S 反應之不同階段之用。第一區 (在圖中指明為 Z 1) 是其中聚合反應開始且反應熱被產生之處。中間區 Z 2 是轉化區，其中發生反應物之相轉化；且，頂端區 Z 3 是其中反應流之固體含量顯著增加。並且，過多之反應熱藉著使未反應之苯乙烯單體和其它輕的元素蒸發而在頂端區除去，而所得之蒸汽經回收管線 1 0 6 被回收，冷凝且循環至冷凝器 (未顯示)。在一有利實體中，E U R 反應器之總體積約同約第二之一般 C S T R 反應器者，其是在 E U R 反

五、發明說明(8)

應器之直接下游處且經由管線 1 0 5 接受其產物。

在典型的操作中，包括苯乙烯單體溶液（其中溶有彈料如聚丁二烯橡膠，如命名為“Diene 55”者（由 Firestone Tire & Rubber Co.製））的原料與起始劑（如所附表 I 中所揭示者），經由輸入管 1 0 4 送入

E U R 1 0 1 之 Z 1 區。如前述，一種啓動用之暫時加熱源如熱油或電加熱元件被用來使反應到達操作條件，而後除去加熱源。攪拌槳 1 0 3 以每分鐘約 6 0 至約 1 5 0 呎之尖端速度在溶液中轉動以將切力輸入溶液中且防止凝膠粒子結塊，當它們形成在反應器中時。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

表 I

在 HIPS 產製中所用之過氧化物和其它的起始劑

商 品 名	化 學 名	溫 度 (° C)	
		1 小 時 半 生 期	10 小 時 半 生 期
Lupersol 531	1,1-二 (特 戊 基 過 氧 基) 環 己 烷	112	93
Lupersol 231	1,1-二 (特 丁 基 過 氧 基) -3,3,5-三 甲 基 環 己 烷	115	96
Lupersol TAEC	OO-特 戊 基 -O-(2-乙 基 己 基 單 過 氧 碳 酸 酯	117	99
Lupersol TBIC	OO-特 丁 基 -O-異 丙 基 單 過 氧 碳 酸 酯	118	99
Lupersol TBEC	OO-特 丁 基 -O-(2-乙 基 己 基)單 過 氧 碳 酸 酯	121	100
Trigonox 17	N-丁 基 -4,4-二 (特 丁 基 過 氧 基)戊 酸 酯	121	102
Lupersol 233	乙 基 -3,3-二 -(特 丁 基 過 氧 基)丁 酸 酯	134	114
AIBN	2,2-偶 氮 雙 (異 丁 腈)	82	64

商 業 上 可 得 自 Akzo Nobel,300 South Riverside Rd.,
Chicago,IL;ATOFINA Chemicals,Market Street,Philadelphia
,Pa.;及 Aztec Peroxides,Inc.,7600 West Tidwell,Houston,
Texas.NDM 是 正 十 二 烷 基 硫 醇 ,一 種 鏈 傳 遞 劑 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

因有聚合起始劑存在，苯乙烯單體之聚合在反應器 101 之 Z1 區中開始快速地發生。隨著溶液在反應器中往上移動時，這產生足夠的熱以將聚合反應帶至 Z2 區中之轉化階段。在它經過 Z2 期間，溶液達成轉化且變成一種橡膠粒子在苯乙烯和聚苯乙烯混合物的基質中的溶液。

隨著溶液行經 Z3 區，混合物的固體百分比會增加，因為另外的苯乙烯單體繞著橡膠粒子或在其內被聚合。到此點時，反應熱在 Z3 區中足以蒸發溶液中之較輕成份如苯乙烯和乙基苯，以及起始劑之副產物，這些經蒸發之產生用來將熱自反應器中除去，當它們經 106 管線自槽中除去時。

在本方法之實驗室嘗試中，HIPS 材料成功地在一具有 3 之 H/D 比例的延長的上流反應器中製造，同時省略連續預熱器和內管熱交換器。也得到所要之 RPS 分佈且反應器之容量比較大尺寸 CSTR 型反應器顯著地增加。

為了提供本發明之 EUR 方法與一般方法之比較，使用本發明和一般方法來收集二組資料。一般方法是在一現有的先驅工廠中操作，該先驅工廠企圖如一完全尺寸操作工廠般真實地操作，但卻是在甚為減低的規模下。此先驅工廠利用一預熱器和一對 CSTR 反應器，接著是 PFR 型反應器以使轉化加速及蒸汽冷凝器以除去反應器。

本發明方法是在一實驗室反應器系統中進行，該系統使用之參數相當於先驅工廠者，但在較小規模之下。圖 2

五、發明說明 (11)

是來自實驗方法中之 E U R 反應器 (A - A 曲線) 和先驅工廠之一般的 C S T R 型反應器的產物樣品的凝膠對橡膠比例 (G / D) , 作為去蒸發後橡膠百分比之函數的作圖 , 在二反應器中給定 4 % 之起始橡膠進料濃度。在去蒸發後 , 在任何橡膠百分比之比例下 , E U R 反應器比一般之 C S T R 反應器顯出顯著更高的 G / R 比例。例如 , 在 8 % 橡膠濃度下 , E U R 樣品之 G / R 約 2 . 4 , 然而 , C S T R 樣品僅有 2 . 0 之 G / R , E U R 有約 20 % 之增加。此比例 (G / R) 在 H I P S 材料之製造中定重要的 , 因為它代表方法之 “橡膠效率” , 亦即必須使用多少橡膠以得到類似之產品品質。在 H I P S 材料中產生一組所要之性質所需之橡膠愈少 , 則方法之效率愈大。G / R 比例是在膨脹指數 1 1 下比較的。

在圖 3 中 , 對於經實驗室方法之不同運轉 , 資料被列表該方法利用一起始 E U R 型實驗室反應器 , 其已將其輸出物送入位於此 E U R 下游之一般 C S T R 型實驗室反應器中。經由此實驗室反應器系統之不同運轉會因聚合系統中所用之起始劑型式而改變。對於每一起始劑運轉之樣品自每一反應器中引出以說明不同起始劑在本發明方法之二型式反應器中的效果。

精於 H I P S 製造技藝者習知 : 橡膠粒子尺寸分佈 (R P S D) 和橡膠形態皆顯著地影響 H I P S 材料之衝擊性。為了說明這事 , 在一已知會提供優越 R P S D 和形態特性的特定反應器系統中所製之 H I P S 材料的 T E M 顯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

微照片顯示於圖 4 中。此材料在一活塞式流動型反應器中商業化地製造，該反應器具有複雜的冷卻旋管於反應器內以除去反應熱且防止無法控制之反應以免反應器內聚合物不能固化。此方法是慢的且極昂貴，因反應器及內部冷卻系統之複雜性且因它必須如此緩慢地運轉以嚴格地限制轉化速率和產率。然而，此種緩慢，無效率且複雜的系統能製造 H I P S 材料之水準點樣品，而由甚為容易，簡單，以更快方法所得之樣品可與之比較。

圖 4 之材料的 R P S D 和形態之檢查顯示此材料具有所要之橡膠粒子分佈，卻無過多數目之極小粒子，也無過多之極大粒子。並且，形態顯示一想要的“蜂窩”形粒子結構，其外部形狀和結構一致地均勻。具有此種形態之粒子使用橡膠極有效率且在最終 H I P S 產物中提供良好之強度和耐應力破裂性。

然而，圖 5 和 6 是在上述先驅工廠中所製之 H I P S 材料之 T E M 顯微照片，該先驅工廠具有一預先加熱器及二 C S T R 反應器，接著是至少一 P F R 型反應器。圖 5 代表一種來自第一 C S T R 之樣品且圖 6 是來自第二 C S T R 之樣品。此二樣品具有差的 R P S D 及差的形態，絕無法與圖 4 之水準點樣品相比。在圖 5 和 6 中之二顯微圖代表來自先驅工廠中之二 C S T R 型反應器之樣品，其分別利用 1 . 2 及 1 . 5 之 H / D 比例。〔為了將具有 20 - 60 % 固體之樣品的形態“凍結”，樣品在真空中，225℃下脫揮發 25 分鐘。樣品而後被切片，用四氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (13)

化鐵來染色以在橡膠和聚苯乙烯間得到對比，且被顯微照像。暗區藉樣品中之橡膠產生。]

精於此技藝者會了解：圖 4 之 H I P S 樹脂具有更均勻之 R P S D，因為在照片中由暗線所代表之橡膠粒子含有大的聚苯乙烯包含 (inclusions)，由白點所代表。圖 4 之材料的橡膠效率 (G / R 比例) 計算為 3 . 4，而圖 5 之材料的 G / R 僅 2 . 5，幾乎減低 30 %。[G (凝膠百分比) 藉以下方式測量：首先溶解樹脂在甲苯中，藉離心分離凝膠部分，而後乾燥濕的凝膠。凝膠百分比而後藉式子：凝膠百分比 = 100 X 經乾燥之凝膠重量除以樣品之起初重量，由此經乾燥之殘餘物計算。橡膠百分比藉習知之碘單氯化物 (I - C l) 滴定法來測量。]

圖 7 和 8 顯示 H I P S 材料之樣品，其具有比圖 5 和 6 之一般材料更類似於圖 4 之水準點材料的形態。在圖 7 和 8 中之樣品的顯微照片是在上述實驗室系統中製成，該系統由本發明之一 E U R 型反應器，接著是一普通的 C S T R 型反應器組成，此二反應器分別具有 3 . 5 比 1 及 1 . 2 比 1 之 H / D 比例。圖 7 和 8 之 E U R 樣品的 R P S D 是優越的，具有大而均勻形成的粒子及並無大數目之小粒子。並且，大粒子的形態是優越的且接近圖 4 之水準點樣品。

圖 9 - 15 說明當與普通鏈傳遞劑如 N D M 一同使用時，利用不同型式之起始劑的本發明可得的不同橡膠粒子尺寸分佈及形態。各圖可與圖 3 之表中所含之資料有關。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

例如，圖 9 代表運轉編號 1，E U R 反應器；圖 10 代表 E U R 反應器之運轉編號 4；圖 11 代表運轉編號 1 C S T R 反應器，圖 12 代表運轉編號 3 C S T R 反應器。圖 9 和 10 說明緊跟在 E U R 後之橡膠粒子的形態，而圖 10 和 11 說明緊跟在第二 C S T R 後之形態。明顯的，E U R 是在使聚合反應通過轉化點之條件下操作。在利用低的攪拌槳尖端速度於 E U R 中的情況中，所形成之粒子可以保持在 5 至 15 μ 之範圍中。然而，粒子尺寸藉調整介質之粘度及給予溶液之切力速率而在第二 C S T R 中減低。E U R 藉調整起始濃度，溫度及滯留時間典型地在確保第二區中之轉化的條件下操作。

圖 13，14 及 15 說明緊接在第二 C S T R 後之反應物溶液的形態。圖 13 是來自 E U R 反應器中之不使用起始劑的純熱反應的樣品。此運轉之 R P S D 及形態幾乎同於圖 4 之水準點樣品者。然而，在純熱反應上進行本發明是極低的且產率或轉化率如此低以致經濟上不恰當。圖 14 是用 200 P P M T A E C 起始劑之 E U R 反應器運轉，顯示良好的 R P S D，但形態不如所需，因存在某些不規則形狀之大粒子。圖 15 是使用 200 P P M 起始劑 Trigonox 17 所製得之 E U R 樣品。此樣品顯出優越之形態，但，R P S D 未達所要標準。

圖 9 - 15 說明在圖 3 之表中所示條件下於 E U R 系統中所得之形態可以藉合適之起始劑之選擇而改變且比在先驅工廠中在具有 1.2 及 1.5 H / D 比例之二個一般

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

C S T R 型反應器上所製之樣品所得者。在 E U R 系統中用不同起始劑，在低的固體含量下產製之材料的形態顯示此形態未良好地受限。雖著固體含量增加，油包油之乳膠是更安定且形態更良好地定義。例如，圖 1 3 顯示良好的形態及良好 R P S D，顯然沒有不想要之極小粒子。然而，此樣品之 P S 包含不如圖 7 及 8 樣品者般良好的受限。然而，圖 1 4 和 1 5 顯示某些起始劑之使用導致不規則之粒子及小的 P S 包含。

由這些樣品可以結論：E U R 系統之使用，同著合適起始劑的選擇會有安定均勻粒子之形成且使 R P S D 能控制及使粒子形態能控制。E U R 之 3 . 5 H / D 或 4 . 0 H / D 之使用會模擬起始反應器中之活塞式流動轉化且若利用合適之切力速率（由混合機尖端速度代表），則 R P D S 及形態可在 E U R 中嚴緊的定義。本發明結合了使用經延長反應器槽至大約活塞式流動條件的主意，同時保持了使用“沸騰”型反應器以供有效熱控制（熱除去）的優點。

本發明的優點是：

(a) 聚合反應之轉化可以用一種遠比一般方法（其中在 P I R 反應器中之轉化約 1 0 % 且在第二 C S T R 約 2 5 - 3 0 % ）更小之轉化速率改變的狀況來進行。

(b) 用本發明可以比用一般方法，得到更窄的 R P S 分佈，因 E U R 反應器之 P F R 本質及對溫度和轉化速率之更接近的控制。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(16)

(c) 藉消除進料預熱器及內管熱交換器，可以達成能量負荷之減低，且

(d) 可以達成工廠容量之增加，因為EUR反應器是在一種比一般反應器（其使用約相同體積之反應器槽）之轉化速率大至少二倍之轉化速率下運轉。

雖然本發明實體已在以上說明，應了解本發明不限於此嚴密的揭示，且精於此技藝者明瞭在所述及說明之方法中可以有不同改變及修飾，卻不偏離本發明之精神及申請專利範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：耐衝擊性單乙烯基芳族聚合物之製造方法)

本發明揭示一種製造單乙烯基芳族聚合物的方法，該聚合物含有一彈料以提供經增加之韌度和強度。本發明之一特別的實體揭示一種製造高衝擊性聚苯乙烯的方法，其中含有經溶解之聚丁二烯橡膠的苯乙烯單體流入一含有三個反應區之延長的上流攪拌反應器中，其中苯乙烯和橡膠被聚合通過轉化點，而後排放到至少一另外的反應器以持續其轉化成聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：)

**PROCESS FOR MANUFACTURING IMPACT RESISTANT
MONOVINYLAROMATIC POLYMERS**

The present invention discloses a process for manufacturing monovinylaromatic compounds containing an elastomer to provide increased toughness and strength. One particular embodiment of the invention discloses a process for manufacturing high impact polystyrene wherein styrene monomer containing a dissolved polybutadiene rubber is flowed into an elongated upflow stirred reactor containing three reaction zones, wherein the styrene and rubber are polymerized past the inversion point, then discharged to at least one additional reactor to continue their conversion to polymer.





圖 1

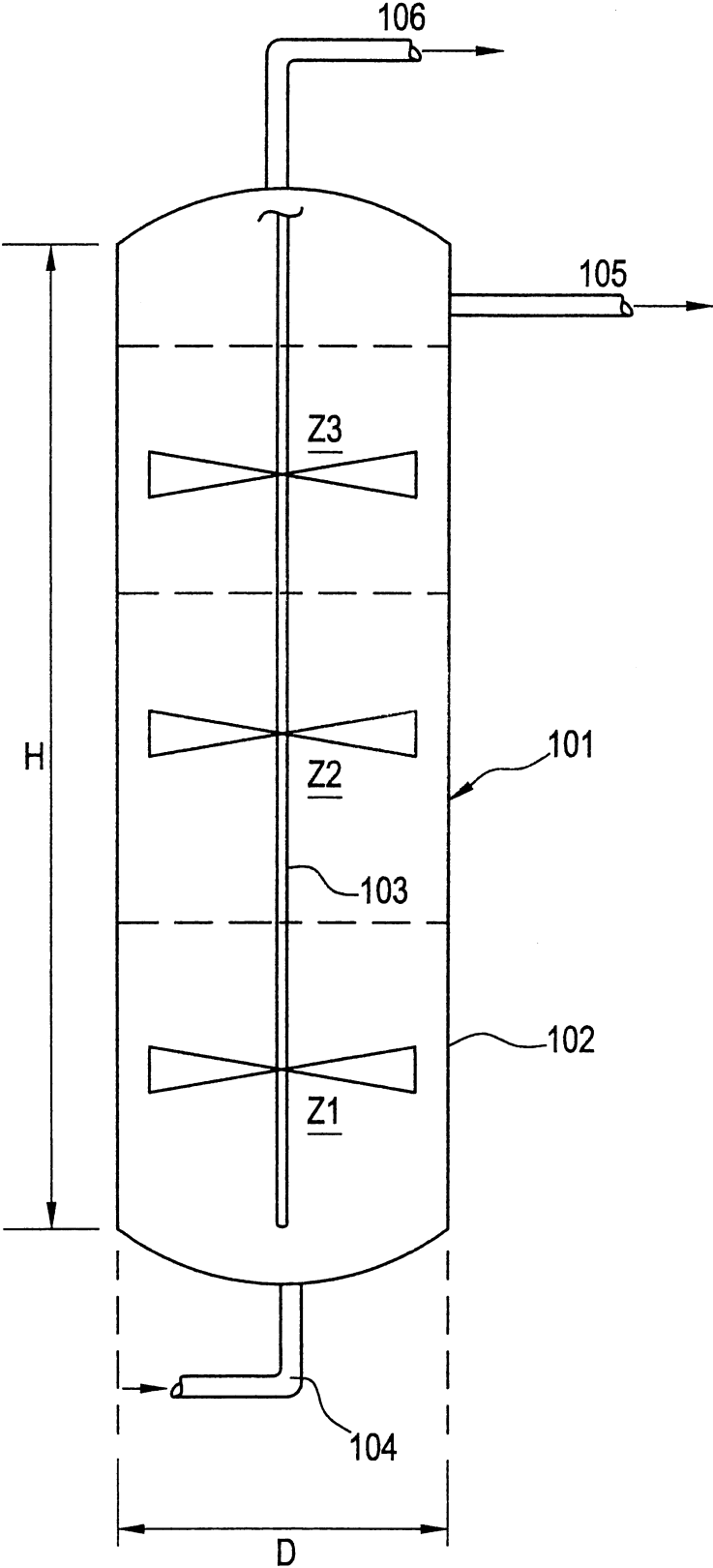


圖 2

對於不同反應器樣品而言(4%橡膠進料)

凝膠/橡膠對橡膠%之作圖

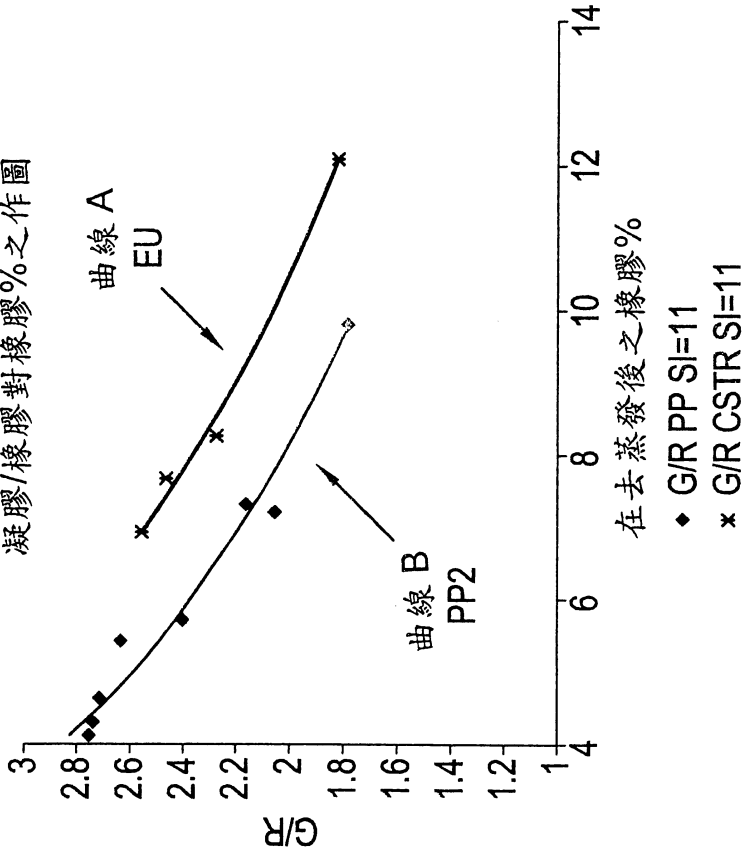


圖 4

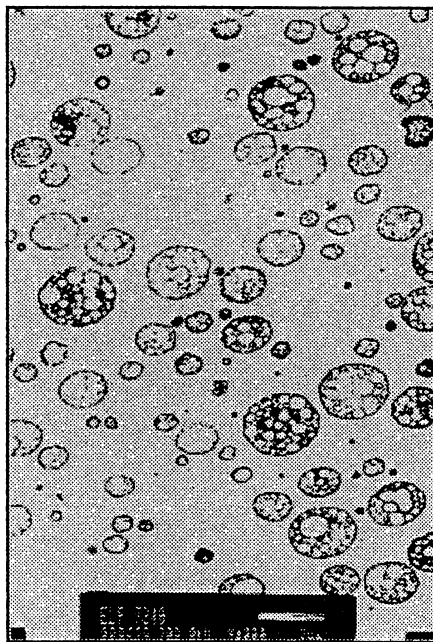


圖 5

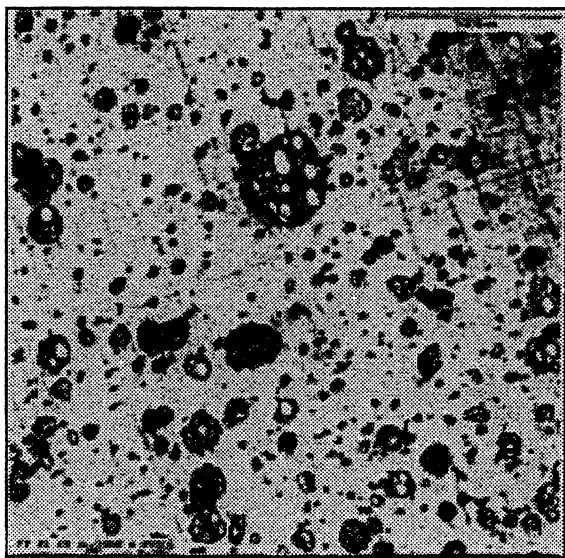


圖 6

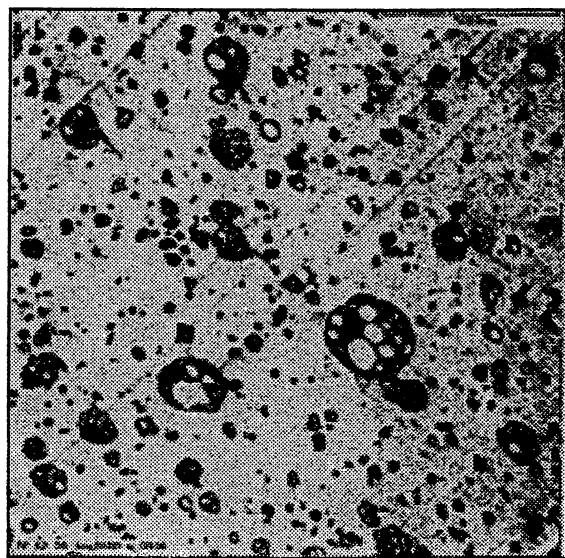


圖 7

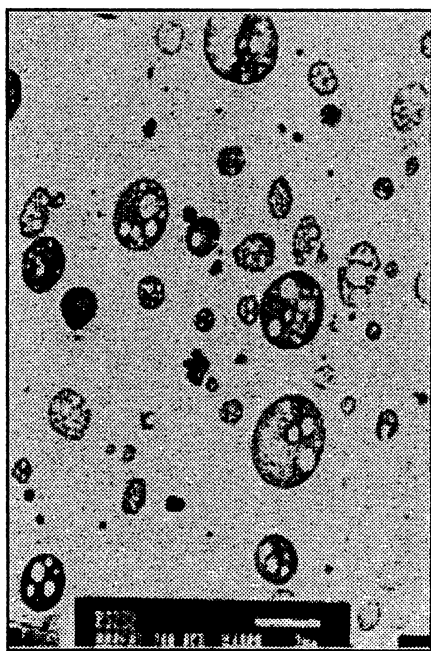


圖 8

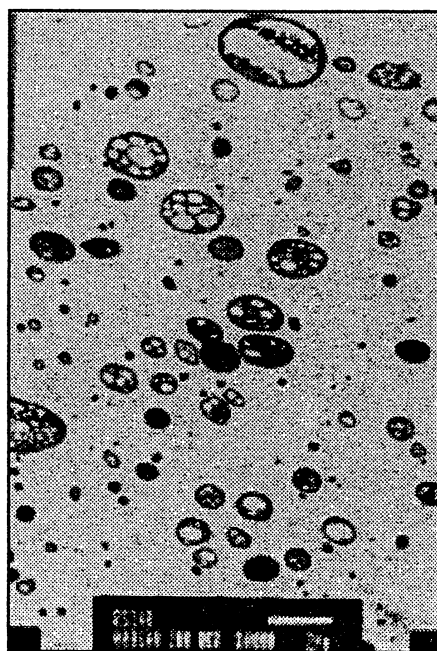


圖 9

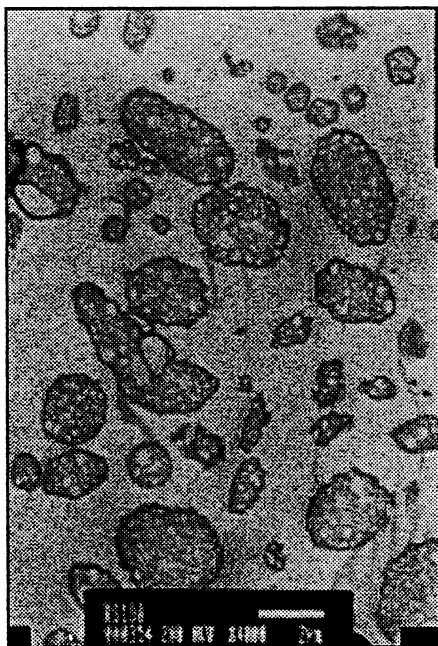


圖 10

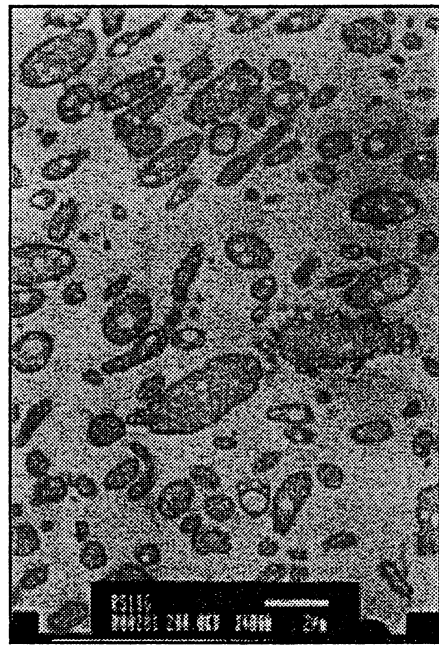


圖 11

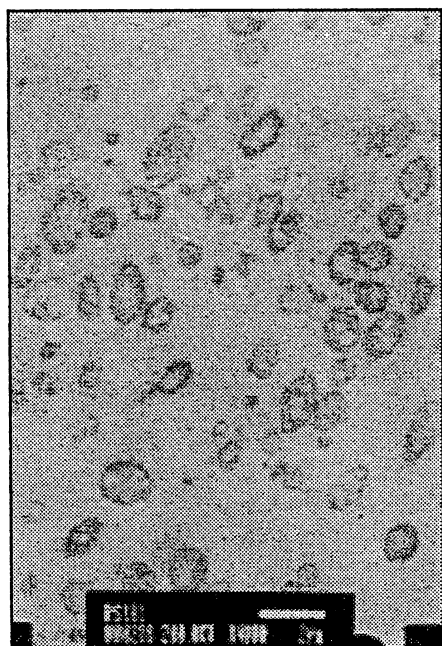


圖 12

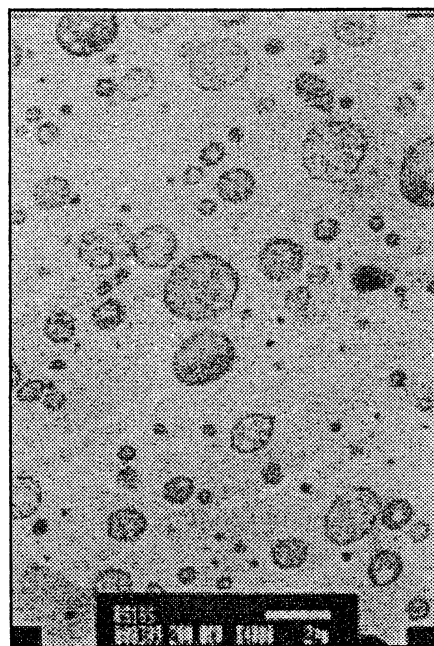


圖 13



圖 14

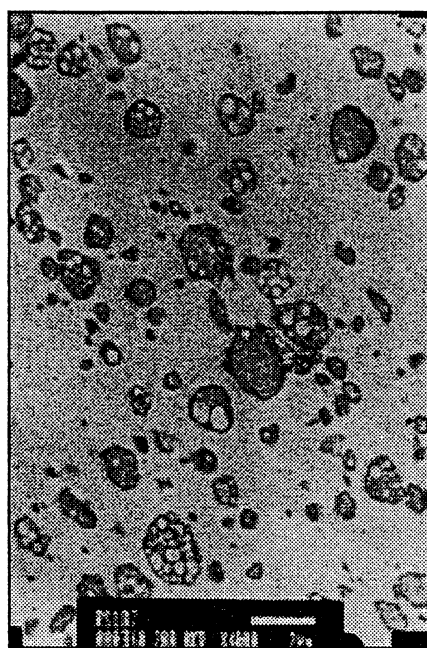
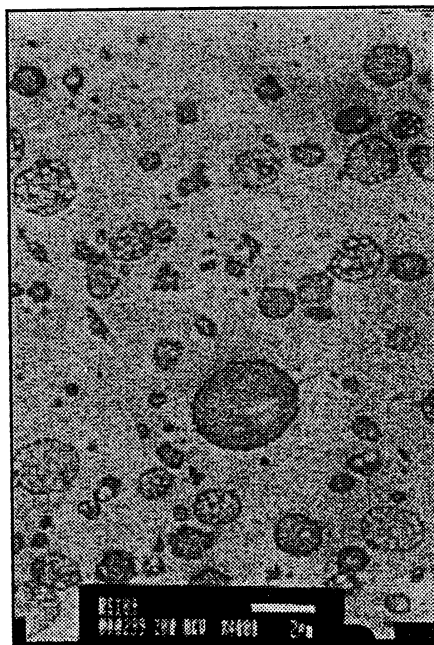
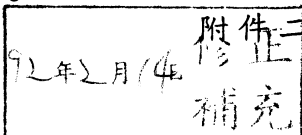


圖 15





A: 第 91103849 號專利申請案修正後無劃線之
中文說明書替換頁

民國 92 年 2 月 14 日修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (2)

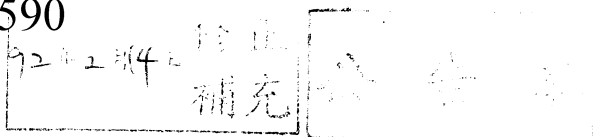
C S T R (其特徵是此方法之 P I R 部分) 是在下述條件下運轉、將反應溶液保持在橡膠 / 苯乙烯轉化點前之一點之下，亦即，欲反應之溶液從聚苯乙烯粒子於橡膠 / 苯乙烯單體基質中進行至橡膠粒子於聚苯乙烯基質中之點。在 Sosa 專利中所教導之方法中，轉化點是在第二 C S T R 槽中達成。Sosa 專利教導測定轉化點之關鍵因素是反應溶液之粘度。

揭示 H I P S 材料之製造的其它相關專利包括歐洲專利申請案 0 2 5 4 3 0 4 B 1，發明人為 Morita 等人，1 9 8 7 年 7 月 2 2 日申請。此專利係關於控制 P R S 以使它具有窄的分佈。這是使用含有靜混合器之多重管狀反應器來達成。

給予 Miura 等人之 U . S . 專利 5 , 1 9 4 , 5 2 5 揭示一種製造供噴射成形用之聚苯乙烯的連續方法，其是由苯乙烯單體和可聚合之不飽和脂肪酸製成，使用一內部形成固定之多個混合元件的管狀反應器。

給予 Bubeck 等人之 U . S . 專利 4 , 5 2 1 , 5 6 9 教導具有改良之耐應力破裂性之 H I P S 材料的製造，其中使用脂族烴作為聚合溶劑以聚合聚苯乙烯，而非芳族或環脂族烴。教導 H I P S 材料之製造的其它專利包括給予 Bronstert 之 U . S . 3 , 6 5 8 , 9 4 6 ; 及給予 Mittnacht 等人之 U . S . 4 , 1 4 4 , 2 0 4 。

1 9 9 0 年 5 月 2 3 日申請且讓與 Montedipe S.r.l. 之歐洲專利申請案 0 4 0 0 4 7 9 揭示 H I P S 材料之



六、申請專利範圍

附件三 A：第 91103849 號專利申請案修正後無劃線之
中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 2 月 14 日修正

1．一種高衝擊性聚苯乙烯之連續產製方法，其中苯乙烯單體在溶於其中之彈料存在下聚合，該方法具有至少一連續攪拌槽反應器，改良點包括利用一種具有活塞式流動特徵之經延長之攪拌槽反應器作為起始反應器，且其中該經延長之攪拌槽反應器具有長度對直徑比例超過 2 之反應區。

2．如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經延長之攪拌槽反應器利用一上流構型。

3．如申請專利範圍第 2 項之方法，其中在經延長反應器之前並未放置連續操作之預熱器。

4．如申請專利範圍第 3 項之方法，其中至少 100 PPM 之量的起始劑被用在該經延長反應器中之苯乙烯單體／彈料溶液中。

5．如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該經延長之反應器的反應區具有 3 至 4 之高度對直徑比例。

6．如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該攪拌槽反應器具有至少一可轉動地安置在其中的槳攪拌器，其被安排以在每分鐘 60 至 150 呎之尖端速度下轉動。

7．如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該攪拌槽反應器具有至少一可轉動地安置於其中的槳攪拌器，其被安排以在每分鐘 60 至 150 呎之尖端速度下轉動。

(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

8 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該經延長之反應器包括至少三個反應區，底部預先轉化區，中間轉化區及上部熱蒸發區。

9 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該經延長反應器在其上端具有一蒸汽除去導管與該上部熱蒸發區相通。

10 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該方法進一步包括至少一連續攪拌槽反應器及至少一活塞式流動反應器位於該經延長反應器之下游。

11 . 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中在經延長反應器中之固體百分比保持在送至方法之進料中所含的彈料起初濃度之 2 至 3 倍的濃度下，藉此確保轉化在經延長之反應器中達成。

12 . 一種經彈料修飾之聚苯乙烯的連續產製方法，該方法包括以下步驟：

A . 在首先加溫經延長之上流反應器至操作溫度後將一起初之非預熱的彈料和苯乙烯單體的原料溶液引入該反應器中；

B . 添加聚合起始劑至該原料溶液中，同時將原料引入該反應器中；

C . 該溶液在該反應器中往上流動且反應該苯乙烯單體，彈料，及起始劑以形成經部分聚合之溶液，其具有苯乙烯－彈料粒子於其中，且其中該反應步驟將該溶液移動經轉化點；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

六、申請專利範圍

D . 藉著用具有每分鐘 60 至 150 呎之尖端速度的轉動攪拌槳來攪拌溶液以控制在該反應器中所形成之粒子尺寸；

E . 連續反應該溶液於該反應器中，當它往上移動通過時，藉此攜帶該反應相當地通過轉化點；且

F . 該溶液流入第二攪拌反應器槽以達成溶液之進一步轉化而成為經彈料修飾之聚苯乙烯。

13 . 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該起始劑是過氧化物起始劑且該第二攪拌反應器是連續攪拌槽反應器。

14 . 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該起始劑是過氧化物起始劑且該第二攪拌反應器是經延長之上流反應器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線