

申請日期	80.10.22
案 號	80108304
類 別	20872/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚合物結垢防止劑，可防止聚合物結垢之聚合反應槽及使用該槽製造聚合物之方法
	英 文	Polymer scale preventive agent, Polymerization vessel for preventing polymer scale deposition, and Process of producing polymer using said vessel
二、發明 人	姓 名	(1)清水敏秀 (2)重光 稔
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所	(1)日本國千葉縣浦安市富岡 3 - 3 (2)日本國茨城縣鹿島郡神栖町知手中央 5 - 7 - 35.
三、申請人	姓 名 (名稱)	信越化學工業股份有限公司
	籍 貫 (國籍)	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區大手町 2 - 6 - 1
	代表人 姓 名	金川千尋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明關於一種供帶有烯型雙鍵之單體進行聚合所使用之聚合物結垢防止劑，可防止聚合物結垢之聚合反應槽及使用該槽製造聚合物之方法。

在聚合反應槽內使單體聚合以製成聚合物的過程中，聚合物以結垢方式沈積於內壁表面等處的問題，乃是一般所習知者。聚合物在內壁形成結垢會導致若干缺點，舉如，聚合物的產率以及聚合反應槽的冷却容量會降低；聚合物垢會剝落而與製成之聚合物相混合，傷及聚合物成品的品質；而且，這些聚合物垢的去除極為費力、費時。再者，由於聚合物垢中含有未反應單體，工作人員會曝露其中，造成工作人員的身體疾病。

先前已知有一些方法供帶有烯型雙鍵之單體進行聚合時，用於在聚合反應槽之內壁表面等處防止聚合物之結垢，這些方法中係以下述列舉之物質作為結垢防止劑而塗覆於內壁等處。

舉如，特殊的極性有機化合物（日本專利公報第 45-30343 號（1970））、染料或顏料（日本專利公報第 45-30835 號（1970）及第 52-24953 號（1977））、芳族胺類化合物（日本專利公開公報第 51-50887 號（1976））、酚類化合物與芳族醛之反應生成物（日本專利公開公報第 55-54317 號（1980））、以及電子給予化合物及 / 或電子接受化合物（日本專利公報第 53-46235 號（1978））。

根據使用這些物質的種種方法，在聚合反應槽內壁形成塗層的一項作業，可在經過多次的重複聚合操作後，不

五、發明說明（2）

致於使聚合反應槽內的液相區域形成結垢現象。

然而，由於結垢現象通常會發生在氣相與液相之間的界面鄰近，此係位於聚合反應槽之上層區，若以上述傳統的聚合物結垢防止劑形成一塗層，在此區域仍可能會形成結垢。一旦在氣相及液相兩者的界面鄰近形成結垢，隨著聚合操作重複進行會使結垢物持續成長，造成魚眼的增加，由製成品品質的觀點而言，此係需要予以減少的性質之一。

此即，倘若在氣相與液相兩者界面鄰近的聚合物結垢成長後，它會剝落而摻入聚合物成品內。當含有剝落之結垢物的聚合物成品被製成加工產品如薄片等時，剝落的結垢物會使加工產品造成許多魚眼，因而嚴重地降低其品質。

本發明之目的在於提供一種聚合物結垢防止劑，它不僅能使液相區域而且亦能使氣相與液相兩者界面鄰近均有效地防止聚合物結垢現象，並製得高品質之聚合物產品，且使加工產品的魚眼降到相當低的程度；並提供一種可藉此防止劑以防止聚合物結垢之聚合反應槽；以及提供一種藉使用此聚合反應槽以製造聚合物之方法。

因此，為達到上述目的，本發明提供者為一種供帶有烯型雙鍵之單體進行聚合所使用的聚合防止劑，包含：

(A) 含氮的有機化合物，其中至少帶有 5 個連續的共軛 π 鍵者；

(B) 陰離子有機化合物，其中至少一個基團係選自磺酸基及羧基，且至少帶有 5 個連續的共軛 π 鍵者；以及

五、發明說明 (3)

(C) 乙烯基吡咯烷酮系聚合物。

其次，本發明提供一種聚合反應槽，而在其內壁表面塗以含有該成份(A)、(B)、及(C)之塗層者。

再者，本發明提供一種由帶有烯型雙鍵之單體在聚合反應槽內，經過聚合以製成聚合物之方法，而包含使該聚合在內壁表面塗以一種塗層之該聚合反應槽內進行，藉以防止聚合物結垢者。

根據本發明，聚合物結垢現象不僅在液相區域，而且在氣相與液相兩者之界面鄰近，均能予以有效地防止。此外，根據本發明在內壁表面形成的塗層於聚合期間均難以剝落或溶於聚合物質內；因此，由聚合生成物製得之產品會帶有很少的魚眼。

加之，根據本發明，不論諸如單體或聚合啓發劑之種類、聚合方式、聚合反應槽內壁材料種類等聚合條件為何，均能有效地防止聚合物結垢現象。意即，在以往難以防止聚合物結垢的一些聚合反應中，譬如，在乳化聚合中、在使用不銹鋼材質之聚合反應槽所進行的聚合反應中、或在使用以諸如過氧硫酸氫鉀 (potassium peroxodisulfate) 等帶有強氧化作用之聚合啓發劑進行的聚合反應中，它均能有效地防止聚合物結垢現象。

因此，若採用本發明方法進行聚合反應，無需在每次聚合操作後即執行聚合物結垢的去除工作，故可使生產力提高。

聚合物結垢防止劑

五、發明說明 (4)

(A) 含氮的有機化合物

含氮的有機化合物，即本發明之聚合物結垢防止劑中的成份(A)，必須至少帶有5個連續的共軛 π 鍵，而最好不帶有磺酸基及羧基。

含氮的有機化合物包括，譬如：含氮之苯衍生物，如聯苯胺 (benzidine)、4-胺基聯苯基、2,2'-二胺基聯苯基乙炔、及分散黃9〔即N-(2,4-二硝基苯基)-1,4-苯二胺〕；含氮之萘衍生物，如 α -萘胺、 β -萘胺、1,8-二胺基萘、1,5-二胺基萘等；含氮之多環芳族化合物，如1-胺基蔥、1,4-二胺基蔥、9,10-二胺基蔥、1,6-二胺基芘等；含氮之醌類，如2-胺基蔥醌、1,4-二胺基蔥醌、3,6-二胺基菲醌等；含氮之雜環化合物，如噻啉、4-胺基吡啶、3,6-二胺基吡啶、硫堇 (thionine)、靛酚 (indophenol)、甲基紫精 (methylviologen)、1,10-菲繞啉 (1,10-phenanthroline)、吩噻嗪 (phenothiazine)、亞甲藍、2-胺基芴 (2-aminofluorene)、9-胺基芴、卡唑 (carbazole)、甲基卡唑、2,3-二胺基吩噻、吡啶黃 (acriflavine)、靛藍 (indigo)、藏紅 [C.I. No 50240]、吡啶橙 [C.I. No 46005]、溶劑黑5 [C.I. No 50415]等；生物鹼類 (alkaloids)，如小檗鹼 (berberine)；含氮之偶氮化合物，如偶氮苯、對-羥基偶氮苯、對-胺基偶氮苯、1,3-二苯基三氮烯 (1,3-diphenyltriazene)、1-

五、發明說明 (5)

(苯基偶氮) - 2 - 萘酚 (1 - (phenylazo) - 2 - naphthalenol) 、蘇丹 I [即 C.I. Solvent Yellow 14.] 、蘇丹 II [即 C.I. Solvent Orange 7] 、蘇丹 III [即 C.I. Solvent Red 23.] 、蘇丹 IV [即 C.I. Solvent Red 24.] 、蘇丹黑 B [C.I. Solvent Black 3] 、油紅 O [即 C.I. Solvent Red 27.] 、分散橙 1 [即 4 - (4 - 硝基苯基偶氮) 二苯胺] 、萘紅 [即 4 - 苯基偶氮 - 1 - 萘胺] 、柯衣定 (chrysoidine) [C.I. No 11270] 、~~溶劑黃~~ 2 [C.I. No 11020] 、溶劑黃 6 [C.I. No 11390] 、溶劑橙 1 [C.I. No 11920] 、溶劑橙 2 [C.I. No 12100] 、~~溶劑橙~~ 14. [C.I. No 20620] 、溶劑紅 1 [C.I. No 12150] 、溶劑紅 3 [C.I. No 12010] 、溶劑棕 3 [C.I. No 11360] 等。這些均可單獨使用，或由兩種或更多種組成混合物而予使用之。

上述化合物中，特別理想的是含氮之萘衍生物、含氮之雜環化合物、以及含氮之偶氮化合物。

(B) 陰離子有機化合物

陰離子有機化合物，即本發明之聚合物結垢防止劑之成份(B)，帶有至少一個選自磺酸基及羧基中之基團，以及至少帶有 5 個連續的共軛 π 鍵。

這些陰離子有機化合物包括，譬如：陰離子苯衍生物，如赤蘇紅 (erythrosine) [C.I. No 45430] 、焰紅 (phloxine) [C.I. No 45410] 、Rose Bengal [C.I. No 45440] 、酸性紅 [C.I. No 45100] 、亮藍 FCF [C.I. No 42090] 、堅牢綠 FCF [C.I. No 42053] 等；陰離子

五、發明說明 (6)

萘衍生物、如 1-萘磺酸鈉、3-羥基-2-萘酸、6,6'-氧雙(2-萘磺酸)、6-羥基-2-萘磺酸鈉等；陰離子多環芳族化合物，如 9-蒽羧酸、1-蒽丁酸等；陰離子醌類，如蒽醌- β -磺酸鈉、蒽醌-2,6-二磺酸鈉、茜素紅 S [C.I. No 58005]、茜素藍黑 B [媒染黑 B]、茜素紫 3R [即 C.I. Acid Violet 34] 等；陰離子雜環化合物，如靛藍胭脂紅 [C.I. No 73015]、~~酸性~~黑 2、棓花青 (gallocyanine) 等；陰離子偶氮化合物，如 4,4'-(1-三氮烯-1,3-二基)-雙(苯磺酸)鈉、6-羥基-5-(苯基偶氮)-2-萘磺酸鈉、4-[(2-羥基-1-萘)偶氮]苯磺酸鈉、3-羥基-4-[(4-磺苯基)偶氮]-2,7-萘磺酸鈉、莧菜紅 (Amaranth) [C.I. No 16185]、New Coccine [即 C.I. No 16255]、酒石黃 (Tartrazine) [C.I. No 19140]、金蓮橙 O (Tropaeoline O) [即 C.I. Acid Orange 6]、橙 I [Tropaeoline OOO No 1; C.I. No 14600]、麗春紅 SS [C.I. Acid Red 150]、間胺黃 (Metanil Yellow) [即 C.I. Acid Yellow 36]、C.I. Acid Blue 161、C.I. Acid Red 88、茜素黃 R、C.I. Mordant Orange 10、C.I. Mordant Yellow 10 等。這些可單獨使用，亦可由兩種或更多種組成混合物使用之。

上述化合物中，較理想的是陰離子雜環化合物以及陰離子偶氮化合物。

(C) 乙烯基吡咯烷酮系聚合物

五、發明說明 (7)

乙烯基吡咯烷酮系聚合物，即本發明之聚合物結垢防止劑中的成份(C)，包括：聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮之均聚物、以及乙烯基吡咯烷酮與其他共單體形成之共聚物。能與乙烯基吡咯烷酮產生共聚合之共單體包括，譬如：丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、及醋酸乙烯等。這些均可單獨使用，或由兩種或更多種組成混合物而使用之。聚合物內之共單體含量一般介於1至50重量%之間，而以5至30重量%之間為宜。

乙烯基吡咯烷酮系聚合物可單獨使用，亦可由兩種或更多種組成混合物而使用之。

這些聚合物中，較理想的是分子量介於2,000至2,000,000之間、較理想的是介於10,000至1,000,000之間之聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、以及乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯共聚物。倘若聚合物之分子量太小，結垢防止效果會大幅降低；若分子量太大，以下所述之塗覆液會具有高的黏度，而造成塗覆作業困難的一些缺點。

本發明之聚合物結垢防止劑，係透過在聚合反應槽內形成一個塗層，藉以防止在其內壁表面形成聚合物結垢的現象。

根據本發明，以乙烯基吡咯烷酮系聚合物(C)連同含氮的有機化合物(A)與陰離子有機化合物一併使用，可獲得卓越的結垢防止效果。乙烯基吡咯烷酮系聚合物的作用機構尚未知曉。可假設的是，此作用係由於乙烯基吡咯烷酮系

五、發明說明 (8)

聚合物(C)對含氮的有機化合物(A)以及陰離子有機化合物(B)兩者造成影響，而提高親水性所致。

在本發明之聚合物結垢防止劑中，乙烯基吡咯烷酮系聚合物(C)之用量，對每 100 份重量之含氮的有機化合物(A)與陰離子有機化合物(B)兩者的總量而言，一般均介於 0.1 至 1,000 份重量之間，而以介於 1 至 600 份重量之間為宜，更理想的是介於 10 至 200 份重量之間。倘若乙烯基吡咯烷酮系聚合物之用量太少或太多，由於成份(C)連同成份(A)及(B)一併使用所產生的結垢防止效果均會降低。

成份(B)的用量，對每 100 份重量之成份(A)而言，一般均介於 0.1 至 1,000 份重量之間，而以介於 5 至 400 份重量之間為宜。倘若成份(B)之用量超越上述範圍，結垢防止效果會降低。

聚合物結垢防止劑係用於在聚合反應槽之內壁表面，較理想的是在聚合期間會與單體相接觸的各種機件一如攪拌軸、攪拌葉片、擋板、冷凝彎管等一的表面，形成一塗層，而防止在聚合反應槽內形成結垢現象。通常，在聚合反應槽之內壁表面等處形成該塗層時，聚合物結垢防止劑係以液體狀態，即以塗覆液的方式使用之。

塗覆液之製造

上述之塗覆液係由該成份(A)、(B)及(C)溶於或分散於溶劑內而製成之。

製造塗覆液所用之溶劑包括，譬如：水；醇類，如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、

五、發明說明 (9)

2-甲基-2-丙醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、2-戊醇等；酮類，如丙酮、丁酮、甲基·異丁基酮等；酯類，如甲酸甲酯、甲酸乙酯、醋酸甲酯、乙醯醋酸甲酯等；醚類，如4-甲基二噁茂烷(4-methyldioxolane)、乙二醇二乙醚等；呋喃類；以及非質子溶劑(aprotic solvents)，如二甲基甲醯胺、二甲亞砷、乙腈等。這些溶劑可單獨使用，若有必要，亦可由兩種或更多種形成混合溶劑而使用之。

上述溶劑中，較理想的是含有有機溶劑之溶劑，其中可含有0至30重量%，較理想的是含有0至10重量%的水。使用這種溶劑可進一步改善結垢防止效果，防止塗覆液在內壁表面等處造成不均勻的塗覆現象、以及縮短在塗覆後進行乾燥所需的時間。理想的有機溶劑包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丙醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、及2-戊醇等醇類溶劑。

成份(A)、(B)、及(C)三者塗覆液內之總濃度並無特別限制，只要能得到下述的總塗覆重量即可，但一般可介於0.001至15重量%之間，而以介於0.01至1重量%之間為宜。

含有成份(A)、(B)、及(C)之塗覆液，在pH高於7以上可呈安定，較理想的是pH達到7.5或更高，如此可經長時間的貯存。再者，在pH達到9.0或更高時，結垢防止效果亦可獲得改進。因此，較理想的是在製造塗覆液時，

五、發明說明 (10.)

將成份(A)、(B)、及(C)加入溶劑內，然後，若液體非呈鹼性，亦可將其 pH 迅速調節至上述範圍。可用以調節 pH 之鹼性化合物包括，譬如：鹼金屬化合物，如氫氧化鈉、氫氧化鉀、及碳酸鈉等；以及有機胺類，如乙二胺、乙醇胺、三乙醇胺、丁撐二胺 (tetramethylenediamine)、乙胺、二乙胺等。這些化合物中，以有機胺類特別理想。

在上述的本發明結垢防止劑中，若以含有有機溶劑之溶劑作為溶劑，且以有機胺類化合物作為鹼性化合物，則結垢防止效果可進一步獲得改進。其原因雖未知曉，但可假設在成份(A)、(B)、及(C)之間會發生某種相互作用而增強結垢防止效果，且在使用含有有機溶劑之溶劑會較在使用水性介質的情形以及在使用有機胺類化合物會較在使用鹼金屬化合物的情形，更加強此種相互作用。

在塗覆液內，只要不損及結垢防止效果，則譬如陽離子表面活性劑、非離子表面活性劑、及陰離子表面活性劑等均可予以加入。

而且，只要不損及結垢防止效果，無機化合物亦適宜加入塗覆液內。可加入的無機化合物包括，譬如：矽酸或矽酸鹽，如原矽酸 (orthosilicic acid)、矽酸 (metasilicic acid)、中二矽酸 (mesodisilicic acid)、中三矽酸、中四矽酸、矽酸鈉 (sodium metasilicate)、原矽酸鈉、焦矽酸鈉 (sodium disilicate)、焦矽酸鹽、四矽酸鈉 (sodium tetrasilicate)、及水玻璃；金屬鹽，如金屬之含氧酸鹽、醋酸鹽、硝酸鹽、氫氧化

五、發明說明 (11.)

物、或鹵化物，而其中之金屬係選自：鹼土金屬（如鎂、鈣、及鋇）、鋅族金屬（如鋅）、鋁族金屬（如鋁）、以及鉑族金屬（如鉑）；以及無機膠體，如氫氧化鐵膠質、矽酸之膠質、硫酸鋇之膠質、以及氫氧化鋁之膠質。上述無機膠質可為，譬如，由機械粉碎、超音波照射、電力分散、或化學方法所製成者。

塗層之形成

當上述製成之塗覆液用於在聚合反應槽之內壁表面形成塗層時，首先，將塗覆液塗在內壁表面，然後予以充分乾燥，若有必要，以水清洗之。經此作業可在聚合反應槽之內壁表面形成塗層；因此可防止在此形成聚合物結垢現象。

上述塗層不僅宜在聚合反應槽之內壁表面形成，亦宜在聚合期間會與單體相接觸之其他機件表面形成。譬如，宜藉著將該塗覆液塗在攪拌軸、攪拌葉片、冷凝器、集管、彎管、螺栓、螺旋等處，使它形成塗層。

更理想的是，不僅在聚合期間會與單體相接觸之部位表面形成塗層，而且亦在會產生聚合物結垢的其他部位表面形成塗層，譬如，在未反應單體回收系統的設備及管路的內表面形成塗層。更具體地說，這些部位譬如指該回收系統之單體蒸餾塔、冷凝器、單體貯槽及閥件等之內壁表面。

在聚合反應槽內壁表面等處塗以塗覆液的方法，並無特殊限制，它包括，譬如：刷塗，噴塗，在聚合反應槽等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

充以塗覆液隨之再予排出之方法，以及自動塗覆法詳述於日本專利公告 (KOKAI) 第 57-61001 號 (1982) 及第 55-36288 號 (1980)，以及日本專利公開公報 (KOHYO) 第 56-501116 號 (1981) 及第 56-501117 號 (1981) 與日本專利公告第 59-11303 號 (1984) 等。

將塗覆液塗上後之潮濕的塗覆表面予以乾燥的方法，亦無限制。乾燥宜在介於室溫與 100°C 之間的溫度下進行。具體的情形是在塗覆液塗上後，以經過適度提升溫度之熱空氣吹至塗覆表面之方法，以及在聚合反應槽的內壁表面與待被塗覆之其他部位的表面先於 $30-80^{\circ}\text{C}$ 予以加熱，再將塗覆液直接塗在經過加熱之表面等處的方法。乾燥後，若有必要，經過塗覆的表面再以水清洗之。

由此形成之塗層，其塗覆重量通常為 0.001 克 / 平方米或更多，而以 0.05 至 2 克 / 平方米之間為宜。

上述塗覆作業可在每操作 1 批或 10 批以上的聚合後為之。所形成之塗層具有相當良好的耐久性，且仍維持聚合物結垢防止作用；故在每一批聚合後不需重新塗覆。因此，製造聚合物之生產力可予提高。

聚合

在聚合反應槽之內壁表面以及會與單體相接觸之部位藉塗上塗覆液而形成塗層後，即可依傳統的步驟進行聚合。此即，加入帶有烯型雙鍵之單體與聚合啓發劑，然後，加入聚合介質如水等，且亦可加入分散劑如懸浮劑、固體分散劑、及非離子及陰離子乳化劑等，再依傳統方法進行

五、發明說明 (13)

聚合。

在本發明方法中可使用之帶有烯型雙鍵的單體包括，譬如：乙烯基鹵，如氯乙烯；乙烯基酯，如醋酸乙烯及丙酸乙烯；丙烯酸，甲基丙烯酸、及彼等之酯及鹽；馬來酸、富馬酸、及彼等之酯及酐；二烯類單體，如丁二烯、氯丁二烯，及異戊間二烯；芳族乙烯基化合物，如苯乙烯；以及丙烯腈，經鹵化之亞乙烯類、及乙烯基醚。

至於本發明方法可使用之聚合類別並無特殊限制。本發明可有效地用於任一類別的聚合，如懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合、整體聚合、以及氣相聚合。特別是，本發明方法可適用於在水性介質內之聚合反應，如懸浮或乳化聚合。

具體地說，若為懸浮聚合及乳化聚合時，聚合反應通常係依下述進行。

首先，將水及分散劑加入聚合反應槽內，隨後再加入聚合啓發劑。接着，將聚合反應槽內部抽到大約 0.1 至大約 760 mm Hg 之壓力，再將單體加入（此時，聚合反應槽內部壓力通常會變為 0.5 至 30. kgf / cm² · G）。然後，通常令聚合反應在 30. 至 150 °C 之溫度下進行。在聚合期間，若有必要，水、分散劑、及聚合啓發劑之中可選擇一種或更多種予以加入。聚合期間之反應溫度會隨着待聚合之單體種類而異。譬如，在聚合氯乙烯時，聚合可於 30. 至 80. °C 之間進行；若聚合苯乙烯時，聚合可於 50. 至 150 °C 之間進行。若聚合反應槽內部壓力降至大約 0 至 7 kgf / cm² · G，

五、發明說明 (14.)

或當通過環繞在聚合反應槽外圍之套管的冷却水，顯示在加料之入口處以及在排放之出口處具有大致相同的溫度（此即，在聚合反應期間的放熱已完成）時，可判斷聚合反應業已完成。供聚合加入之水、分散劑、及聚合啓發劑，對每 100 份重量之單體而言，其添加量可分別介於大約 20 至 500 份重量之間、大約 0.01 至 30 份重量之間、及大約 0.01 至 5 份重量之間。

在溶液聚合的情形，係以甲苯、二甲苯、吡啶等有機溶劑取代水作為聚合介質。分散劑亦可使用。其他條件則一般係與懸浮及乳化聚合所述者相同。

在整體聚合（bulk polymerization）的情形，係於聚合反應槽內部壓力抽到大約 0.01 mm Hg 至大約 760 mm Hg 之後，將單體及聚合啓發劑加入，再於 -10°C 至 250°C 之溫度下進行聚合。譬如，在聚合氯乙烯的情形，聚合反應係在 30°C 至 80°C 之溫度下進行；而在聚合苯乙烯的情形，聚合反應則在 50°C 至 150°C 之溫度下進行。

無論聚合反應槽之內壁等處使用何種材質，本發明方法均能有效地防止聚合物結垢現象。譬如，本發明方法能有效地防止在不銹鋼或其他種類的鋼所製成之聚合反應槽、或在襯以玻璃之聚合反應槽內形成聚合物結垢現象。

在聚合系統中使用過之任何添加劑物質，在此均可使用而無任何限制。更具體地說，即使在含有下述添加劑之聚合系統中，本發明方法亦可有效地防止聚合物結垢，譬如：聚合啓發劑，如過氧新癸酸第三丁酯、雙（2-乙基

（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)

己基)過氧碳酸氫酯 (bis(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate)、3,5,5-三甲基己醯化過氧 (3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide)、 α -異丙苯基過氧新癸酸酯、對異丙苯基化過氧氫 (cumene hydroperoxide)、環己酮化過氧 (cyclohexanone peroxide)、過氧特戊酸第三丁酯、苯醯化過氧 (benzoyl peroxide)、月桂醯化過氧、2,4-二氯苯醯化過氧、二異丙基過氧碳酸氫酯、 α, α' -偶氮雙異丁腈、 α, α' -偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、過硫酸鉀 (potassium peroxodisulfate)、過硫酸銨、對-甲烷化過氧氫 (p-methane hydroperoxide)；懸浮劑，包含天然或合成的高分子化合物，如經過部份皂化的聚乙烯醇、聚丙烯酸、醋酸乙烯/馬來酐共聚物，纖維素衍生物如羥丙基甲基纖維素，及明膠；固體分散劑，如磷酸鈣及羥基磷灰石 (hydroxyapatite)；非離子乳化劑，如山梨糖醇酐一月桂酸酯 (sorbitan monolaurate)、山梨糖醇酐三油酸酯、及聚氧乙烯烷基醚；陰離子乳化劑，如月桂基硫酸鈉 (sodium lauryl sulfate)，烷基苯磺酸鈉如十二烷基苯磺酸鈉及二辛基磺基琥珀酸鈉 (sodium dioctylsulfosuccinate)；填料，如碳酸鈣及氧化鈦；安定劑，如硫酸鉛 (III)、硬脂酸鈣、二月桂酸二丁基錫 (dibutyltin dilaurate) 及二辛基錫硫醇 (dioctyltin mercaptide)；潤滑劑，如米蠟 (rice wax)、硬脂酸、及鯨蠟醇；可塑劑，如 DOP 及 DBP；鏈移轉劑，如三氯乙烯以及第三-十二烷基硫醇 (t-dodecyl mercaptans)

五、發明說明 (16)

所例示之硫醇；以及 pH 調節劑。

加入聚合系統

除形成塗層外，本發明之聚合物結垢防止劑亦可將它加入聚合介質內，使結垢效果獲得進一步增強。在聚合介質內的聚合物結垢劑添加量，以單體加入之總量表之，宜介於大約 10. ppm 至 1,000 ppm 之間。添加時應使它不致於對待獲得之聚合物產品的魚眼、鬆密度、粒徑分佈等品質造成不利的影響。

實施例

茲參照工作實施例及比較實施例對本發明作更詳細的說明。在以下各表中，試驗編號中標以“*”者係為比較實施例，其他均為本發明之工作實施例。

實施例 1

聚合係於內部容量為 1,000 公升且裝有攪拌器之聚合反應器內，依以下方式進行之。

在每一試驗中，首先，均將成份(A)（含氮的有機化合物）、成份(B)（陰離子有機化合物）、及成份(C)（聚乙烯基吡咯烷酮，Aldrich Chemical Co. Ltd 製造者）溶於溶劑內，使其總濃度達到表 1 所示之數值，以製成塗覆液。將塗覆液噴塗於內壁以及會與單體相接觸之其他部位，包括攪拌軸、攪拌葉片及擋板，隨後在 40.°C 予以加熱 15.分鐘使其乾燥，以形成塗層，再以水清洗之。

試驗編號 101 - 107 係為比較實施例，其中並未塗上塗覆液，或者使用之塗覆液僅含有成份(A)、(B)、及(C)中之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (17.)

一者或兩者成份而已。

含氮的有機化合物(A)，陰離子有機化合物(B)，乙烯基吡咯烷酮系聚合物(C)之平均分子量，成份(A)、(B)、及(C)之總濃度，(A) / (B) / (C)之重量比例，以及各試驗所使用之溶劑均列於表 1。

隨後，在依上述塗覆作業形成塗層之聚合反應槽內，加入 400 公斤的水、200 公斤的氯乙烯、250 克之經過部份皂化之聚乙烯醇、25 克之羥丙基甲基纖維素、以及 70 克之 3,5,5-三甲基己醯化過氧。然後，在 66.℃ 及攪拌下進行 6 小時的聚合。聚合完成後，將聚合產品及未反應單體自反應槽內取出，反應槽內部以水清洗，並將殘留樹脂取出。

隨之，由塗上塗覆液、進行聚合，以迄利用水清洗反應槽的批次作業，再重複進行。於重複進行 10 批聚合操作後，根據下述方法，在液相區域以及氣液兩相界面鄰近，對內壁之聚合物結垢量予以測定。結果示於表 2，但試驗編號 101 至 107 係以第二批後之結果示之。在試驗編號 108 至 114 中，聚合操作係另外重複 10 個批次，且對總共經過 20 個批次後之結垢量予以測定。

每一試驗中，均將第 10 批次及第 20 批次以後所得之聚合產品製成薄片，並根據下述方法測定薄片上之魚眼。結果示於表 2。

—— 聚合物結垢量之測定

在面積 10 平方厘米之內壁表面上的結垢，利用不銹鋼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (18.)

刮鏟儘可能予以完全刮除，此以裸眼確認之，然後在天秤上對刮下的結垢予以稱重。隨之，將測定值乘以 100，即得到每 1 平方米單位面積之結垢量。

魚眼之測定

取 100 份重量之聚合物、50 份重量之 DOP、1 份重量之二月桂酸丁基錫、1 份重量之鯨蠟醇、0.25 份重量之氧化鈦、及 0.05 份重量之碳烟，予以調成混合物。利用雙輥磨機將混合物於 150 °C 予以捏和 7 分鐘，然後，製成厚 0.2 毫米之薄片。利用光透射測定薄片上每 100 平方厘米具有之魚眼數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

表 1

試驗 編號	塗 覆 液						
	(A)含氮的有機 化合物	(B)陰離子有機化合物	(C)聚乙炔基 吡咯烷酮之 平均分子量	(A)+(B)之總 濃度 (重量%)	重量比例 (A)/(B)/(C)	溶 劑	
						組成 (重量比例)	pH (添加劑)
101*	—	—	—	—	—	—	—
102*	蘇丹黑 B	—	—	0.2	100/ 0/ 0	甲 醇	6.8
103*	—	C.I. Acid Black 2	—	0.2	0/100/ 0	"	7.7
104*	—	—	40,000	0.2	0/ 0/100	"	7.5
105*	蘇丹黑 B	—	40,000	0.2	80/ 0/ 20	"	7.2
106*	—	C.I. Acid Black 2	40,000	0.2	0/ 50/ 50	"	7.8
107*	蘇丹黑 B	C.I. Acid Black 2	—	0.2	50/ 50/ 0	"	7.4
108*	蘇丹黑 B	C.I. Acid Black 2	40,000	0.2	40/ 40/ 20	"	7.5
109	蘇丹黑 B	C.I. Acid Black 2	40,000	0.2	60/ 30/ 10	"	10.5 (乙二胺)
110	1,8-二胺基 苯	C.I. Acid Blue 161	10,000	0.1	35/ 35/ 30	丙酮 / 水 (50. / 50.)	11.0 (乙醇胺)
111	3,6-二胺基 吡啶	Orange 1	360,000	0.05	20/ 20/ 60	甲 醇 / 水 (50. / 50.)	10.0 (乙醇胺)
112	對-羥基偶氮 苯	酒石黃	40,000	0.05	40/ 40/ 20	甲 醇 / 水 (30. / 70.)	10.0 (乙醇胺)
113	蘇丹 III (C.I. Solvent red 23)	苋菜紅	40,000	0.05	40/ 50/ 10	甲 醇 / 水 (90. / 10.)	12.0 (三乙醇胺)
114	C.I. Solvent Brown 3	茜素紅 S	40,000	0.05	50/ 40/ 10	甲 醇 / 水 (50. / 50.)	12.0 (乙二胺)

表 2

試驗 編號	10. 次聚合操作後 (1)			20. 次聚合操作後 (2)		
	結垢量 (克 / 平方米)		魚眼數	結垢量 (克 / 平方米)		魚眼數
	液相面積	氣液兩相界面鄰近之面積		液相面積	氣液兩相界面鄰近之面積	
101*	2100	4,500	53	—	—	—
102*	10	200	25	—	—	—
103*	2000	4,200	50	—	—	—
104*	2000	4,200	49	—	—	—
105*	5	100	29	—	—	—
106*	1800	4,100	47	—	—	—
107*	0	90	18	—	—	—
108	0	25	13	0	39	15
109	0	0	1	0	1	2
110	0	30	9	0	50	15
111	0	48	16	0	60	22
112	0	38	17	0	95	25
113	0	0	1	0	1	2
114	0	20	12	0	35	17

註：試驗編號 101 — 107 所示之數據係於 2 次聚合操作後測得。

五、發明說明 (21.)

實施例 2

在每一試驗中，均對內部容量 20 公升且裝有攪拌器之不銹鋼聚合反應槽，重複進行實施例 1 之塗覆步驟，唯在塗覆液中使用之含氮的有機化合物 (A)、陰離子有機化合物 (B)、聚乙烯基吡咯烷酮 (C) (Aldrich Chemical Co. Ltd. 製造) 之平均分子量、成份 (A) + (B) + (C) 之總濃度、(A) / (B) / (C) 之重量比例，以及溶劑均示於表 3。試驗編號 201 至 207 係為比較實施例，其中並未塗以塗覆液，或所塗之塗覆液僅含有成份 (A)、(B)、及 (C) 中之一者或兩者而已。

在經此塗覆之聚合反應槽內，加入 9 公斤的水、225 克的十二烷基磺酸鈉、12 克的第三 - 十二烷基硫醇、及 13 克的過硫酸鉀。在內部大氣利用氮氣取代後，將 1.3 公斤的苯乙烯及 3.8 公斤的丁二烯加入，再於 50.℃ 進行 20 小時之聚合反應。

聚合反應完成後，對聚合期間處於液相部份的面積以及在氣液兩相界面鄰近的面積，測定在內壁表面之聚合物結垢量。

在試驗編號 208 至 212 中，塗以塗覆液以及上述聚合的批次作業均重複 10 次。經過 10 個批次後，對處於液相部份的面積以及在氣液兩相界面鄰近的面積，測定在其內壁表面之聚合物結垢量。

結果示於表 4。

表 3

試驗 編號	塗 覆 液						
	(A) 含氮的有 機化合物	(B) 陰離子有機 化合物	(C) 聚乙炔基 吡咯烷酮之 平均分子量	(A)+(B)之總 濃度 (重量%)	重量比例 (A) / (B) / (C)	溶 劑	
						組 成 (重量比例)	pH (添加劑)
201*	—	—	—	—	—	—	—
202*	C.I.Solvent- Brown 3	—	—	0.3	100/ 0/ 0	甲醇	6.7
203*	—	C.I.Acid Black 2	—	0.3	0/100/ 0	"	7.7
204*	—	—	40,000	0.3	0/ 0/100	"	7.5
205*	C.I.Solvent- Brown 3	—	40,000	0.3	80/ 0/ 20	"	7.2
206*	—	C.I.Acid Black 2	40,000	0.3	0/ 50/ 50	"	7.8
207*	C.I.Solvent- Brown 3	C.I.Acid Black 2	—	0.3	50/ 50/ 0	"	7.4
208	C.I.Solvent- Brown 3	C.I.Acid Black 2	40,000	0.3	40/ 40/ 20	"	7.5
209	C.I.Solvent- Brown 3	C.I.Acid Black 2	40,000	0.3	40/ 40/ 20	"	10.5 (乙二胺)
210	1,8-二胺基萘	金蓮橙 O	360,000	0.1	25/ 25/ 50	甲醇 / 水 (70. / 30.)	11.0 (乙醇胺)
211	對-羥基偶氮苯	C.I.Acid Red 150	360,000	0.1	50/ 40/ 10	甲醇 / 水 (50. / 50.)	11.0 (三乙醇胺)
212	C.I.Solvent Red 3	茜素藍黑 8	360,000	0.05	40/ 50/ 10	甲醇	10.5 (乙醇胺)

五、發明說明(23)

表 4

試驗 編號	1 次聚合操作後		10. 次聚合操作後	
	結垢量 (克 / 平方米)		結垢量 (克 / 平方米)	
	液相面積	氣液兩相界面鄰近的面積	液相面積	氣液兩相界面鄰近的面積
201*	300	650	—	—
202*	240	640	—	—
203*	280	650	—	—
204*	280	650	—	—
205*	230	520	—	—
206*	270	630	—	—
207*	150	180	—	—
208	0	3	15	23
209	0	1	0	1
210	0	2	10	5
211	0	0	30	16
212	0	1	0	1

四、中文發明摘要(發明之名稱： 聚合物結垢防止劑，可防止聚合物結垢之聚合反應槽及使用該槽製造聚合物之方法)

本發明提供一種供帶有烯型雙鍵之單體進行聚合使用之聚合物結垢防止劑，它包含(A)含氮的有機化合物，其中至少帶有5個連續的共軛 π 鍵者；(B)陰離子有機化合物，其中至少有一個基團係選自磺酸基及羧酸基，且至少帶有5個連續的共軛 π 鍵者；以及(C)乙烯基吡咯烷酮系聚合物。此結垢防止劑係用於在聚合反應槽之內壁等處形成塗層。如此，不僅在液相區域，且在氣相與液相中間的界面鄰近，均能有效地防止聚合物積垢現象。由此得到之聚合物，其製成品之魚眼(fish eye)非常少。

英文發明摘要(發明之名稱： Polymer scale preventive agent, Polymerization vessel for preventing polymer scale deposition, and Process of producing polymer using said vessel)

A polymer scale preventive agent for use in polymerization of a monomer having an ethylenic double bond, comprising (A) a nitrogen-containing organic compound having at least five continuous conjugated π bonds, (B) an anionic organic compound having at least one group selected from the group consisting of the sulfonic acid group and the carboxylic group and having at least five continuous conjugated π bonds, and (C) a vinylpyrrolidone-based polymer. The agent is used for forming a coating on the inner wall, etc. of a polymerization vessel. Deposition of polymer scale can be effectively prevented not only in the liquid phase area but also in the vicinity of the interface between the gas and liquid phases. Products formed from polymer obtained have very few fish eyes.

附註：本案已向 日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 1990/10/23 案號： 2-284559

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

第 80108304 號專利申請案

修正申請專利範圍

1. 一種供具有烯型雙鍵之單體進行聚合反應所用之聚合物結垢防止劑，係由下述成份組成：

(A) 選自含氮苯衍生物，含氮萘衍生物，含氮多環芳族化合物，含氮醌、含氮雜環化合物、生物鹼及含氮偶氮化合物之至少一種化合物；

(B) 選自陰離子苯衍生物，陰離子萘衍生物，陰離子多環芳族化合物，陰離子醌，陰離子雜環化合物及陰離子偶氮化合物之至少一種化合物；及

(C) 選自聚乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸共聚物及乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物之至少一種且其分子量介於 2,000 至 2,000,000 之聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物結垢防止劑，其中，成份 (B) 之用量，對每 100 份重量之成份 (A) 而言，係介於 0.1 至 1,000 份重量之間；而成份 (C) 之用量，對每 100 份成份 (A) 與 (B) 之總重量而言，係介於 0.1 至 1,000 份重量之間者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物結垢防止劑，其中含有溶劑，用於使成份 (A)、(B)、及 (C) 溶解或分散而形成液態者。

4. 如申請專利範圍第3項之聚合物結垢防止劑，其中成份(A)、(B)、及(C)之總濃度係介於0.001至15重量%之間者。

5. 如申請專利範圍第3項之聚合物結垢防止劑，其中之溶劑係為有機溶劑，或於其中含有0至30重量%之水者。

6. 如申請專利範圍第5項之聚合物結垢防止劑，其中之水含量係介於0至10重量%之間者。

7. 如申請專利範圍第3項之聚合物結垢防止劑，其中聚合物結垢防止劑之pH係大於7者。

8. 如申請專利範圍第7項之聚合物結垢防止劑，其中之pH係為7.5或更高者。

9. 如申請專利範圍第8項之聚合物結垢防止劑，其中之pH係為9.0或更高者。

10. 如申請專利範圍第7項之聚合物結垢防止劑，其中含有機胺化合物者。

11. 如申請專利範圍第1項之聚合物結垢防止劑，其

中該結垢防止劑係用以在聚合反應槽之內壁面及在反應期間會與單體接觸之其他部分形成塗層者。

12. 如申請專利範圍第1項之聚合物結垢防止劑，其中該結垢防止劑係用以在未反應單體之回收系統中會與未反應單體接觸之部分形成塗層者。

13. 如申請專利範圍第11或12項之聚合物結垢防止劑，其中該塗層在乾燥後之塗覆重量為0.001克/平方米或以上者。

14. 一種由具有烯型雙鍵之單體於聚合反應槽內進行聚合以製造聚合物之方法，包含在內壁表面塗有可防止聚合物結垢之塗層的一種聚合反應槽內進行該項聚合的步驟，其中該塗層係含有以下成份：

(A) 選自含氮苯衍生物，含氮萘衍生物，含氮多環芳族化合物，含氮醌、含氮雜環化合物、生物鹼及含氮偶氮化合物之至少一種化合物；

(B) 選自陰離子苯衍生物，陰離子萘衍生物，陰離子多環芳族化合物，陰離子醌，陰離子雜環化合物及陰離子偶氮化合物之至少一種化合物；及

(C) 選自聚乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸共聚物及乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物之至少一種且其分子量介於2,000至2,000,000之聚合物。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該聚合係以懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合、整體聚合、或氣相聚合的方式進行者。

16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該單體係選自：乙烯基鹵；乙烯基酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、及彼等之酯類與鹽類；馬來酸、富馬酸、及彼等之酯與酐；二烯類單體；芳族乙烯基化合物；丙烯腈；經鹵化之亞乙烯類；以及乙烯基醚者。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線