

申請日期	81. 6. 22
案 號	81104876
類 別	C-8 6 77/08, B01J 19/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	用於製造有機矽化合物之方法及裝置
	英 文	"PROCESS AND APPARATUS FOR THE PRODUCTION OF ORGANOSILICON COMPOUNDS"
二、發明人	姓 名	1. 琴—瑪克·吉爾森 2. 丹尼斯·史巴迪拉
	籍 貫 (國籍)	比利時
	住、居所	1. 比利時蘇布利菲市哈諾特奧路61號 2. 比利時哈爾市亞伯史翠特路5/3號
三、申請人	姓 名 (名稱)	比利時商道康寧公司
	籍 貫 (國籍)	比利時
	住、居所 (事務所)	比利時塞尼菲市帕克工業區B-7 180
	代表人 姓 名	艾倫·佛·約其

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種用以製造液態聚合體之聚合反應器。其特別關於靜態反應器，更詳言之，其可用於經由縮合反應以聚合單體或寡聚物上。本發明亦關於一種製造液態聚合體之方法。

聚合反應器長久以來已為已知者，且已使用於多種聚合反應程序中。反應器可適於批次操作或連續操作。本發明係關於後述型式。大多數目前使用之連續式聚合反應器，均為具有一些移動配件之動態系統，其可達成試劑（及若必須使用觸媒）之混合，且其會迫使反應混合物經過反應器。許多連續式聚合反應單元，係包括使用適當混合裝置之管狀系統。動態反應器亦需要相當大量之維護，且會受到潛在的機械故障之影響。靜態連續式反應器亦為已知者，其中並未使用移動配件以迫使反應混合物經過反應器。於此等反應器中進行適度混合，大部份係經由在反應器之建造上採用合適之內部幾何形狀及／或內部配件（例如折流板）之存在，而達成。

於現今之連續式反應器中，試劑之滯留時間可能需十分延長，尤其在觸媒與熱傳之有效分佈很重要時之場合中為然。在許多系統中，亦有聚合體蓄積在反應器壁上之危險，因而降低此單元之效率，並污染反應器。蓄積在此壁上，常需要關閉聚合反應設備及昂貴之勞力，以從反應器壁上清除蓄積之聚合體。已有人建議使用多種解決辦法，但仍需要提供一種聚合反應方法，此方法允許使用一種有效靜態反應器，以一種改良方式形成聚合體。

五、發明說明 (2)

吾人目前已發現，經由在至少一部份反應器內側，提供多孔壁及逆流（意即使一種流體通過反應器中之該壁），可改良此聚合反應方法，並降低高黏度液態聚合體蓄積在反應器壁上。

於聚合反應器中使用多孔壁，已經揭示於日本專利 60-47030 中。於該專利說明書中，述及當在縮合聚合反應中，尤其是在其稍後階段中，縮合反應產物之移除係由速率決定，其聚合反應速率係經由以一種薄膜形式進行聚合反應而增加。此專利說明書係著重於改良此種薄膜聚合反應之問題。所提出之解決辦法，是在加熱反應容器內部提供一種多孔材料物體，其中可通過一種不活性氣體。然後在此多孔材料物體之外表面上，以層狀形式通過最初之縮合物，並使一種不活性氣體通過此多孔材料物體，並引進最初縮合物層中，以進行縮合聚合反應。經由使用此方法，其述及無需任何動力以攪拌高度黏稠物質，或無需保持高真空系統，再者，縮合反應產物之移除係藉助於不活性氣體之引進最初縮合物中並起泡。

此日本專利申請案，僅關於薄膜聚合反應系統。此種系統需要極大表面積，才能達成商業上可接受之輸出速率。其中並未指出關於此種系統在薄膜聚合反應以外之任何用途。其中亦未指出如何解決高黏度物質蓄積在反應器壁上之問題。仍需要提供一種靜態反應器，其能夠賦予經改良之聚合反應，避免在反應器壁上蓄積聚合體，且其並未受限於薄膜聚合反應系統。

五、發明說明 (3)

根據本發明，其係提供一種用以製造液態聚合體之連續式靜態聚合反應器，其包括一個入口裝置，一個細長之中空反應室，此反應室具有一種多孔壁，一個與該多孔壁間隔配置且呈環繞關係之套管裝置，用以將一種流體經過該多孔壁引進該細長的中空反應室中之裝置，及一個出口裝置。

此聚合反應器之入口裝置，可為一種將反應混合物引進反應器中之任何合宜裝置。然而，此入口裝置較佳係具有一種於壓力下饋入試劑之裝置。例如，此入口裝置可具有一種泵送系統，以在壓力下饋進反應混合物，例如來自位於此入口裝置一段距離處之容器。另一種方法是在抽氣下饋料，例如經由泵或虹吸系統，或於重力下饋料。此饋料裝置可使試劑通過一種加熱機械裝置，其允許試劑提升至較高溫度，例如反應溫度。於需要觸媒之場合下，此饋料裝置亦可包括一種混合裝置，以在正確比例下混合試劑與觸媒。另一種替代的但非較佳之方法，是可將反應混合物經過入口裝置饋進反應室中，其方式是吸取經過反應室，例如經由在出口裝置上施加減壓。

在一較佳具體實施例中，係將反應混合物於入口裝置處與加壓氣體混合，此氣體係用以迫使反應混合物經過聚合反應器之反應室。此加壓氣體可為任何惰性氣體，例如空氣或氮氣。於此較佳具體實施例中，將氣體與反應混合物混合，係以下述方式達成，意即將造成此反應混合物抵達一種似泡沫稠度。依此方式，造成一種巨大空氣液體界面

五、發明說明 (4)

，使得此系統特別可用於縮合聚合型式之聚合反應中，意即從兩種單體或寡聚物之反應中，形成水或另一種簡單物質，作為副產物。

最佳情況是，此入口裝置具有一種霧化器。若使用加壓氣體，則可採用一部份此氣體，以幫助反應混合物之霧化。霧化器為此項技藝中習知者。此混合物可藉習用方式霧化。這包括將反應混合物加壓經過一種霧化裝置，造成其形成一道小粒子噴霧。一種替代的，且更常用之方法，是當反應混合物通過此裝置時，使用一種加壓氣體，例如壓縮空氣或氮氣，使反應混合物霧化。其常稱為 2-流體噴嘴系統。亦常用者，係為所謂旋轉式霧化器，其係經由將反應混合物饋在一種快速旋轉板上，而形成小液滴。在將反應混合物霧化時，另外使用加壓氣體，並將饋入混合物之反應室作得狹窄，則會造成此組合物達成一種似泡沫稠度，其中所有成份係異常良好地分散及混合。若於聚合反應中使用少量觸媒，則有效混合變得極為重要。可在入口裝置之前，將混合物本身加熱，以提升反應混合物溫度。可替代地或另外地，經由使用熱加壓氣體或經由加熱反應室（混合物係饋入其中），而使混合物加熱。

將反應室加長且為中空，以接受反應混合物。反應室最好為圓柱形，惟此並非必要的。圓柱室易於製造，且具有之幾何形狀更有利於良好混合，免除任何可能之死角。關於“細長”一詞，係意謂此反應室在反應混合物流動方向上之長度，係為此反應室最寬點處直徑之至少兩倍。此反

五、發明說明 (5)

應室之直徑，較佳為 2 至 25 公分，更佳為 5 至 10 公分。較大直徑亦可用，但只要有效提供足夠反應混合物，以在反應器中造成足夠流動，以確保充分混合及在反應混合物中之熱傳即可。關於此種直徑之適當比例，在大多數情況中是無法實施的。反應室之長度係依反應混合物之流速，觸媒效率及其他速率決定因素而定。反應室之適當長度，係從 25 公分至 20 米，更佳為 50 公分至 10 米，最佳為 2 至 8 米。較佳係具有下述尺寸之反應室，以致使反應混合物在反應室中具有之滯留時間低於 5 分鐘，較佳係低於 2 分鐘。一種特別有用之反應室，例如用以製造每小時高達 200 公斤聚合體時，於長度上約 4 米，且內徑約 5 公分。此室可為一種細長管子，其實質上為直線，或其可為螺旋狀或呈任何其他方式之形狀。螺旋狀反應室，具有之優點是降低反應器所需之總長度或高度。此反應室之特徵在於其裝有多孔壁。於最佳具體實施例中，此反應室之整個壁均為多孔性，惟可想像出其中某些部份並非多孔性，例如用以將反應室固定在適當位置或用以接合套管裝置之部份。此壁之孔隙度，必須足以使得一種欲饋入之流體物質，能夠經過此壁進入反應室中。若此流體為一種加壓氣體，則關於孔隙度之要求條件將低於饋入一種液體物質時之情況。此孔隙度較佳係足以允許液體物質通過，例如低或中等分子量寡聚物或單體，其可接著參與聚合反應。關於製造此多孔壁之適當材料，係包括燒結之多孔塑膠，例如聚乙烯或聚丙烯，燒結陶瓷，燒結玻璃或微孔性金屬。此多孔壁之

五、發明說明 (6)

滲透率，較佳是在 2 至 70 nanoperms 範圍內，例如 20 nanoperms。

藉著用以將反應混合物饋入反應室中之混合系統或霧化系統，及經由使用加壓氣體以迫使混合物經過反應器，造成擾流以確保單體及／或寡聚物之有效聚合。

此反應室之多孔壁，係被一種套管裝置環繞著，此套管裝置係與多孔壁間隔配置，以在多孔壁四周形成空洞。此套管裝置可採取反應室之形狀，因而是細長的，較佳為圓柱形。或者，此套管裝置可為立方形或短圓柱形，將反應室置於其內部，例如此反應室為螺旋狀，如上文所指。此套管裝置可由任何適當材料製成，其條件是用以饋經多孔壁之流體，不能透過此材料本身。適當材料包括鍍鋅或不銹鋼，玻璃，塑膠或搪瓷金屬。若需要，則此套管裝置可具有一種加熱設施。

於此套管裝置上已連接一種裝置，用以引進一種流體，經過多孔壁。其可呈泵或其他加壓系統之形式，例如一種壓縮空氣之來源。若使用一種具有相當長度之反應室，則將此套管裝置分成數個區段，可證實是有利的，各區段係在不同壓力下供應流體，以在進一步從入口裝置移動時，調整至漸降壓力下，此壓力係存在於反應室內部。甚至可提供多個套管裝置，每一個均適用於將一種不同流體引進此反應室之不同部份中，若如此希望的話。僅必須引進足夠流體，以避免聚合體蓄積在反應器壁之內部。若此流體為一種氣體，則其對於形成一種似泡沫稠度可能有貢獻，

五、發明說明 (7)

因其會增加其界面之表面積。若此流體為一種液體，則將此液體混入反應混合物中。依此液體之本性而定，其可共反應，或其可作為反應混合物之稀釋劑或溶劑使用。

此聚合反應器亦具有一個出口裝置，最適合情況是其為反應室之開口端。可將已聚合之液體物質立即收集在一種適當貯藏器中，例如圓桶。可將此聚合體通過一種除氣系統，尤其是在較佳反應器中，其中形成一種具有似泡沫稠度之混合物，使其通過此反應室。若需要中和此觸媒，則可將收集點連接至一個吸收嘴，於此吸收嘴中添加一種中和劑並以適當比例混合。亦可在吸收點處或其附近，裝設一種冷卻系統，以使聚合體達所需溫度。可採用一種過濾系統，例如用以濾出因觸媒中和所形成之任何塩。通常過濾系統係裝在一種冷卻裝置之前，因其較易於過濾具有較低黏度之熱液體。

使用加壓氣體以達成一種似泡沫稠度之反應器，特別可用於經由縮合寡聚物及／或單體以製造液態聚合物。

根據本發明之另一方面，其係提供一種在聚合反應器中經由縮合單體及／或寡聚物，以製造液態聚合體之方法，其包括將單體及／或寡聚物與需要之適量觸媒混合，將形成之混合物與加壓氣體混合，而使其抵達一種似泡沫稠度，將其泡沫混合物經過入口裝置，饋入一種具有多孔壁之反應室中，將一種流體經過多孔壁饋入反應室中，以避免此聚合體蓄積在反應室壁上，使單體及／或寡聚物在反應室中聚合，並在聚合反應器之出口裝置處，收集此聚合體。

五、發明說明 (8)

於本文中所使用的，與聚合體、單體或寡聚物有關之術語“液體”，係表示物質之型態，其所具有之稠度將允許其在 25 °C 溫度下流動，且當其受到壓力（例如重力）作用時，其可適應其所放置的貯藏器之形狀。為了明白起見，此處所述及之液體物質，係不包括透明固體或透明氣體物質，及熱塑性材料。例如，“液態聚合體”一詞，除了包括低黏度聚合體（例如具有 20 mm²/s 黏度者）之外，亦包括具有高黏度之聚合體，例如似膠質物質，及一些極疏鬆交聯材料，例如某些凝膠，其會在壓力下流動。

此方法係限制於經由單體及／或寡聚物之縮合反應所製成之聚合體。所謂縮合，係意謂化學反應，其中係使兩種或多種分子合併，並分離水或一些其他簡單物質，如 ASTM D 883-54T 中所定義者。本發明之方法，特別可用於縮合聚合反應，因為大表面積係建立在氣體液體界面上。這會促使此縮合反應之副產物（例如水）潛移進入氣相中，尤其是當反應室中之溫度，高到足以揮發該副產物時為然。這將迫使反應平衡朝向縮合聚合，因而加速此聚合反應。一種典型縮合反應之實例，係經由反應一種羧酸與一種醇而形成酯，或經由兩種醇之反應而形成醚，兩種反應均釋出水。適用於本發明方法之一種特殊縮合聚合反應，係為經由縮合具有矽烷醇基團之有機矽化合物，而形成聚矽氧烷物質。

本發明之方法，特別優先使用於經由有機矽化合物之聚合而製造有機矽氧烷物質，該有機矽化合物具有矽結合之

五、發明說明 (9)

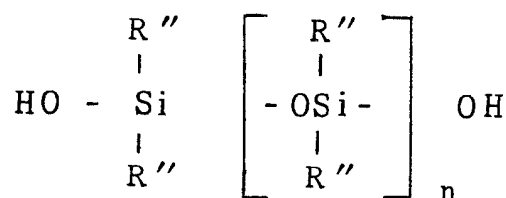
-OR 基團，其中 R 表示氫原子或具有至高 6 個碳原子之低碳烷基，其條件為至少一部份 R 基團為氫原子。最佳情況是，各 R 基團均表示氫原子。

於本發明方法中，構成單體或寡聚物之有機矽化合物，可為有機矽烷、有機矽氧烷、矽碳烷或其中兩種或多種之混合物。於有機矽化合物中，經矽結合之有機取代基，可為具有 1 至 14 個碳原子之單價烴基，例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或烯基，或具有 1 至 10 個碳原子之單價經取代烴基，例如胺基取代之烷基或芳基、巰基烷基、鹵烷基、酯化之羧烷基、聚氧次烷基及羥烷基。可存在於本發明方法中所採用的有機矽化合物中之適當有機取代基，其特殊實例為甲基、乙基、丙基、己基、十二基、十四基、苯基、二甲苯基、甲苯基、苯乙基、乙烯基、烯丙基、己烯基、 $-R'NH_2$ 、 $-R'NHCH_2CH_2NH_2$ 、 $-R'SH$ 、 $-R'Br$ 、 $-R'Cl$ 及 $R'OH$ ，其中 R' 表示二價有機基團，較佳具有少於 8 個碳原子，例如 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2CHCH_3CH_2-$ ，次芳基，例如 $-C_6H_4-$ ，或次芳烷基，例如 $-(C_6H_5 \cdot CH_3)-$ 。對於大多數商業應用而言，至少 50 % 有機取代基為甲基，其餘任何基團均選自乙烯基與苯基。更佳情況是至少 80 % 所有有機取代基均為甲基，最佳是實質上所有有機取代基均為甲基。

雖然使用於本發明方法中之有機矽化合物，每分子可具有許多矽結合之基團 -OR，但最好是未超過兩個 -OR 基團存在於各分子上。這將促使實質上線性聚矽氧烷物質形成。較佳有機矽化合物為具有矽烷醇端基之短鏈線性聚二有

五、發明說明 (10)

機矽氧烷物質。此等物質具有平均通式為



其中各 R'' 表示如上述之有機基團，且 n 為整數，較佳係具有不超過 100 之數值。然而，一般原則是，對本發明之目的而言，一種矽氧烷聚合體之有機矽化合物，係被認為是一種寡聚物，只要其比藉著本發明方法所獲得之產物具有較短矽氧烷鏈長即可。於此較佳聚二有機矽氧烷中，各 R'' 表示甲基，且 n 具有 10 至 300 之數值，更佳為 50 至 150，最佳為 75 至 100。此等聚二有機矽氧烷係經由二鹵二有機矽烷之水解與縮合而製成，且為市購可得之物質。

於本發明之方法中，可製成高黏度之矽烷醇末端阻斷之聚二有機矽氧烷。然而，若需要，則縮合產物可使用三有機矽氧基單位進行末端阻斷。達成此種末端阻斷之一種方法，包括在反應混合物中摻入一種三有機矽氧基矽烷或一種三有機矽烷醇。三有機矽氧基末端阻斷反應產生聚二有機矽氧烷之一種更佳方法，包括摻入聚二有機矽氧烷物質，其係於一端上使用三有機矽氧基基團且於另一端上使用羥基二有機矽氧烷，進行末端阻斷。一種替代方式，是使用具有三有機矽氧基端基之較低分子量聚二有機矽氧烷。其通常需要使用一種觸媒，此觸媒在矽氧烷 Si-O-Si 鍵之斷裂作用上，具有一些活性。又另一種替代方式，是使用

五、發明說明 (II)

一種矽氧烷，例如六甲基二矽氧烷。適當三有機矽氧烷末端阻斷單位，係包括極多種物質，例如三甲基矽氧烷、三乙基矽氧烷、二甲基乙烯基矽氧烷及二甲基苯基矽氧烷。

本發明之較佳方法，係適用於經由縮合反應，以製備多種有機矽產物上。若需要則可添加其他有機矽化合物，例如烷氧基矽烷，其對於含有矽烷醇之試劑或縮合產物，具有反應性，以提供有機官能性或鏈終止基團。此種矽烷之實例為三甲基甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基乙烯基乙氧基矽烷及胺基丙基三甲氧基矽烷。若不在反應室入口裝置處（如上述），將末端阻斷用試劑摻入反應混合物中，則可替代地以流體方式摻入此等試劑，將其經過反應室之多孔壁引進。

本發明之較佳方法，包括在發生期望聚合速率之溫度下，將單體或寡聚物之有機矽化合物與一種觸媒接觸。關於聚矽氧烷物質之製造，所採用之溫度較佳是在約 30 °C 至約 300 °C 之範圍內。於較低溫度下反應，通常太慢以致無商業利益。此聚合反應更佳是在 50 至 200 °C 之溫度下進行，最佳是 70 至 180 °C。亦最好將縮合反應期間所形成之副產物移除。這將造成反應加速，且適合採用一種萃取系統達成。

採用足量觸媒以達成期望縮合速率，但應注意處理設備之本性及幾何形狀，程序溫度及其他因素，例如反應混合物在反應室中之滯留時間。於大多數情況中，最好採用 0.001 至 5 重量% 觸媒，以有機矽化合物在反應混合物中

五、發明說明 (12)

之重量為基準。

較佳觸媒為習知之縮合觸媒，其已在許多公告中述及。一些觸媒將促進縮合反應，而且充作平衡觸媒。其實例為硫酸、塩酸、路易士酸、氫氧化鈉、氫氧化四甲基銨、矽烷醇化四丁基鎂及胺類。此等觸媒雖非較佳，但可使用，只要低分子量物種存在於最後產物中無須避免即可，或只要在聚合體重排之前，使觸媒失活即可。更佳者為縮合特用觸媒。其包括十二基苯磺酸，正-己胺，四甲基脲，鉀或鈉之羧酸塩，鎂，鈣或鋁之氫氧化物，及其他觸媒，如在此項技藝中所提及者，例如在英國專利說明書 895 091，918 823 及歐洲專利說明書 382 365 中提及者。亦較佳者為以氯化磷醯脲為基礎之觸媒，例如根據美國專利說明書 3,839,388 與 4,564,693 或歐洲專利申請案 215 470 所製成者，及具有通式 $[X(PX_2=N)PX_3]^+ [MX_{(v-t+1)}R'_t]^-$ 之鹵化磷醯脲觸媒，其中 X 表示鹵原子，M 為一種元素，根據 Pauling 規格，其具有陰電性為 1.0 至 2.0，R' 為具有至高 12 個碳原子之烷基，n 具有 1 至 6 之數值，v 為 M 之價數或氧化狀態，且 t 具有 0 至 v-1 之數值。

若需要，則此聚合反應之終止反應，可藉習用且習知方法達成。例如，此反應混合物之溫度，可被降低超過觸媒活性之點。或者，可將此反應混合物加熱至使觸媒失活之點，例如經過分解作用而達成，其條件是此聚合體不受此種作用所影響。又另一種替代的終止程序，是當聚合體已達其期望聚合度時，引進一種失活劑。此係依所用觸媒之

五、發明說明 (13)

型式而定，且若此觸媒為酸性或鹼性，則可為一種中和劑。適當中和劑包括胺類、環氧化合物及溫和酸性物質。若此觸媒為一種固體物質，或以一種固體結構作為擔體，則移除觸媒，例如經由過濾，可用以終止此反應。

本發明方法之縮合產物，可在黏度上作改變，依聚合情況而定。根據本發明之方法，能夠產生極高黏度聚合體，例如 $1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或更大，較佳為至高約 $500,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。所形成之聚合體可用於多種應用上，正如在有機矽化合物技藝上所習知者。適當應用之實例，包括紡織品之處理，使其具有斥水性，紙塗佈以賦予高離型表面，填縫劑與黏著劑產物之製造，及可形成彈性體的組合物之製造。

下文描述此反應器之一種特殊具體實施例，其應伴隨附圖一起研讀。亦賦予本發明之實例，其中所有份數與百分比均以重量比表示，除非另有指明。

圖 1 給予一種根據本發明反應器之示意圖。

圖 2 給予經過此反應室之 X — X 線處之橫截面圖。

圖 3 給予其入口裝置與霧化頭之詳細示意圖。

圖 4 顯示一種替代的入口裝置之詳細示意圖，此裝置具有一個錐形折流板。

所舉例之反應器 (10) 包括一個入口裝置 (20)，一個反應室 (30)，此反應室具有多孔壁 (31)，一個套管裝置 (40) 及一個出口裝置 (50)。入口裝置 (20) 包括一個壓縮空氣供應器 (21)，其係使壓縮空氣，從壓縮機 (未示出) 通過熱交

五、發明說明 (14)

換器 (亦未示出)。第二個壓縮空氣供應器 (22) 係連接至一個霧化裝置 (23)，其在此例中為一種兩流體式噴嘴。亦連接至此霧化裝置 (23) 者，為一種供反應混合物 (24) 用之供應管線，其具有一個沿著此管線裝設之混合裝置 (25)，以在所需比例下混入觸媒中。在一替代之排列 (圖 4) 中，此入口裝置具有一個混合裝置 (25)，以將一種觸媒引進寡聚物／單體中，後者係經由供應管線 (24) 饋至小室 (26) 中，此小室具有一個開放的截頭錐形折流板 (27)，其可造成此反應混合物充分混合。將壓縮空氣管線 (21) 饋入此小室 (26) 中。反應室 (30) 具有 40 毫米內徑，及 4000 毫米總長度。其包括多孔性圓柱壁 (31)，其實質上為直線，且位於與上端入口呈垂直之處。此多孔壁係製自燒結之聚丙烯，且具有透氣度為 20 nPm (圖 4) 或製自具有透氣度為 3 nPm 之陶瓷 (圖 1-3)。環繞著此多孔壁 (31) 者，係為套管裝置 (40)，其係區分成三部份 (41, 42, 43)，各部份大致環繞著此多孔壁之三分之一。此套管裝置之各部份，係連接至一個流體供應器 (44)，其可對各部份設定在不同壓力下。此流體供應器係經由泵，連接至液體用容器 (未示出)。出口裝置 (50) 包括一個供中和劑 (51) 用之入口，一個脫氣槽桶 (52)，於其上連接一個萃取系統 (53)，一個過濾系統 (54) 及一個圓筒移除點 (55)。

於使用時，係將觸媒與單體／寡聚物混合，並饋入霧化器中，與一些壓縮空氣一起饋入，或饋入具有錐形折流板之混合室。經加熱的壓縮空氣之個別供應，會迫使已霧化

五、發明說明 (15)

或已混合之混合物 (28) 起泡 (29)，並推下此反應室，同時將寡聚物供應物，從套管裝置經過多孔壁，個別饋入反應室中。於此反應器之出口裝置處，將一種呈似泡沫稠度之反應產物混合物與壓縮空氣，和一種中和劑混合。然後將此混合物過濾及脫氣，並收集在圓筒中。

實例 1

使用如圖 4 中所列舉之具有混合裝置之反應器，進行聚二甲基矽氧烷之製造操作。此方法為一種連續聚合反應，於六小時操作期間，改變其參數，如表 I 中所示。使用三種 α ，w - 羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷聚合體作為寡聚物，經由管線 (24) 饋入 (寡聚物 A)，該聚合體個別具有 90、120 或 240 mm²/s 之黏度，如表中所示。其流動速率係以流速 (Flow) 表示，以每小時寡聚物之公斤數表示。壓縮空氣係經由管線 (21) 饋入，並以空氣流速 (Air Flow) 表示，以在 1 巴及 25 °C 下，每小時之正立方米數 (Nm³/h) 表示。所採用之觸媒為十二基苯磺酸 (DBSA)，以重量 % 表示，以表中寡聚物 A 之量為基準。於整個操作中，在不同時間下，採取 9 個試樣 (於表中以時間表示，以分鐘表示)，且相應之參數係示於表中。使用一種具有約 10,000 mm²/s 黏度之 α ，w - 羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷聚合體，作為寡聚物，經過管線 (44)，饋經多孔壁，於反應室之整個表面上，以每小時 5 公斤之速率進行。度量最後聚合體 (產物) 之黏度，於表中以 1000 × mm²/s 表示。氣體滲透層析 (GPC) 分析顯示此產物為均

五、發明說明 (16)

相。以乙二胺中和此觸媒。

表 I

試 樣	1	2	3	4	5	6	7	8	9
時 間	60	105	150	195	240	285	300	310	315
寡聚物 A									
流 速	59	59	59	59	59	59	71	70	70
黏 度	240	240	120	120	90	90	90	90	90
空氣流速	112	112	112	122	119	126	133	225	40
DBSA %	4	4	4	4	4	4	4.8	4.8	4.8
產 物									
黏 度	44	46	43	42	37	38	21	19	15

由表 I 可明瞭，在經過管線 (24) (圖 4) 之線性低分子量寡聚物進料之最初黏度上，從 90 增加至 240 mm²/s，則獲得產物黏度變化，由 37,000 至 46,000 mm²/s。從 GPC 分析可明瞭，於聚合體中僅發生小差異。這表示在反應器中之滯留時間，歷經長時間，均為常數，且意味在此反應器中產生固定流動，此係由於多孔壁表面 (31) 之固定品質，經由中等黏度矽氧烷寡聚物逆流此表面所產生之結果。於操作後，檢視此設備，發現此反應器表面很乾淨，且未發生高黏度聚合體之蓄積。

實例 2

於圖 1 至 3 中所述之反應器上，進行矽氧烷物質之聚合操作。此反應器 (30) 之長度，從注入試劑之點至出口裝置

五、發明說明 (17)

(50)，為約4米。此方法為一種連續式聚合反應，且於度量結果之前，使反應條件靜止下來。經過管線(21)之空氣流速為 $160 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ ，將此空氣加熱至約 170°C 溫度。經過管線(22)之空氣流速為 $17 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ ，使用冷空氣以使寡聚物霧化，經過管線(24)進料。此寡聚物為一種 α, w -羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷聚合體，具有 $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 之黏度，其係以 $140 \text{ 公斤}/\text{小時}$ 之速率進料。所採用之觸媒為一種氯化磷醯脲之銻衍生物，用量如表II中所示，以每百萬份寡聚物之重量份數表示(ppm)。觸媒係以 CH_2Cl_2 溶液供應。進入的寡聚物之溫度(T_{in})係經改變，且其以及流出溫度(T_{out})，係記錄於表II中。所產生的聚合物質之生成速率，為約 $0.145 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ 。使用一種具有約 $10,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 黏度之 α, w -羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷聚合體，作為寡聚物，於反應室之整個表面上，以每小時5公斤之速率，經過管線(44)，饋經多孔壁。度量最後聚合體(產物)之黏度，於表II中以 $1000 \times \text{mm}^2/\text{s}$ 表示。氣體滲透層析(GPC)分析顯示，此產物為均相，具有多分散性不超過2。將此觸媒以三己胺中和。

五、發明說明 (18)

表 II

試 樣	觸 媒 (ppm)	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	黏 度 (mm ² /s × 1000)
1	22.50	109	102.6	4.3
2	44.16	150	124.6	306.0
3	22.50	119	105.8	8.1
4	22.50	129	109.2	13.4
5	22.50	139	113.6	21.8
6	22.50	150	117.8	34.0
7	22.50	147	122.9	85.5
8	10.50	148	124.6	3.1
9	13.50	148	125.6	19.3
10	17.25	148	125.9	42.0
11	21.00	148	125.3	75.0
12	24.00	148	125.1	116.0
13	27.75	149	124.8	160.0
14	29.95	149	124.9	204.0
15	32.86	149	124.9	230.0
16	36.51	149	124.9	279.0
17	40.16	150	124.6	306.0
18	43.50	160	130.0	404.0
19	47.00	150	124.0	332.0

從表 II 得以明瞭，觸媒用量增加，所得產物之黏度，係

五、發明說明 (19)

從 3,100 變化至 404,000 mm^2/s 。從 GPC 分析得以明瞭，此產物具有良好單分散度。於操作後，檢視此設備，發現反應器表面很乾淨，且未發生高黏度聚合體之蓄積。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:用於製造有機矽化合物之方法及裝置)

一種用於製造液態聚合體之連續式靜態聚合反應器，其包括一個細長之中空反應室(30)，此反應室具有一種多孔壁(31)及一種間隔環繞著此反應室(30)之套管裝置(40)，其具有裝置(44)用以經過此多孔壁(31)引進一種流體。此反應器特別可用於一種經由縮合單體及／或寡聚物以製造液態聚合體之方法。其包括使用一種加壓氣體，以造成此反應混合物抵達一種似泡沫稠度狀態。這在縮合聚合反應上是有利的。將一種流體，經過此多孔壁饋入反應室中，係避免聚合體蓄積在此壁上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS AND APPARATUS FOR THE PRODUCTION OF ORGANOSILICON COMPOUNDS)

A continuous static polymerisation reactor for the production of liquid polymers comprises an elongated hollow reaction chamber (30) which has a porous wall (31) and a jacket means (40) spaced around the reaction chamber (30), which is provided with means (44) for introducing a fluid through the porous wall (31). The reactor is particularly useful for a process for making liquid polymers by condensing monomers and/or oligomers. It comprising the use of a pressurised gas to cause the reaction mixture to reach a foam-like consistency. This is beneficial in the condensation polymerisation. Feeding a fluid through the porous wall into the reaction chamber avoids build up of the polymer on the wall.

附註：本案已向 英 國(地區) 申請專利，申請日期：1991. 7. 12案號：9115170.4

200502

81104876

公告

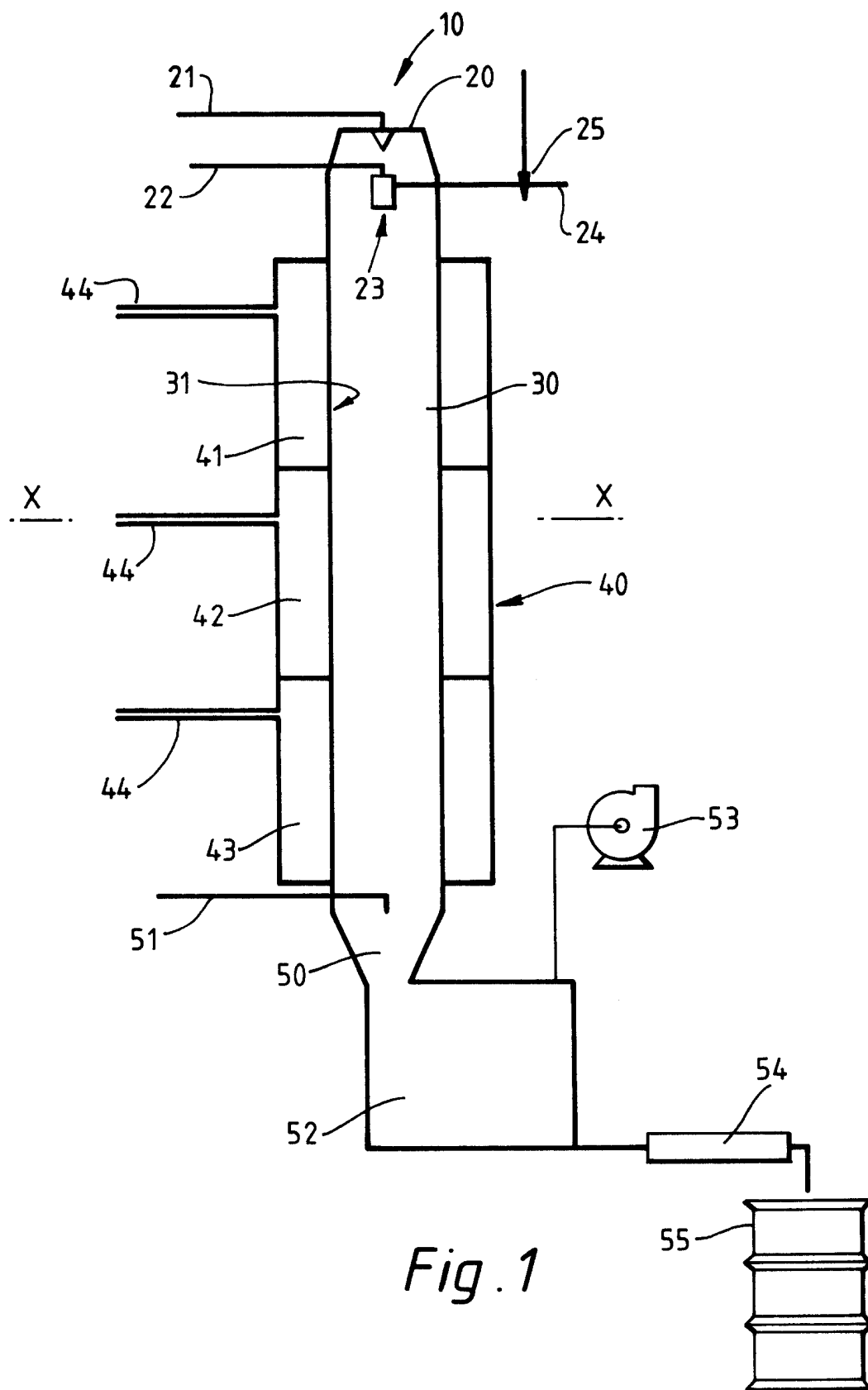


Fig. 1

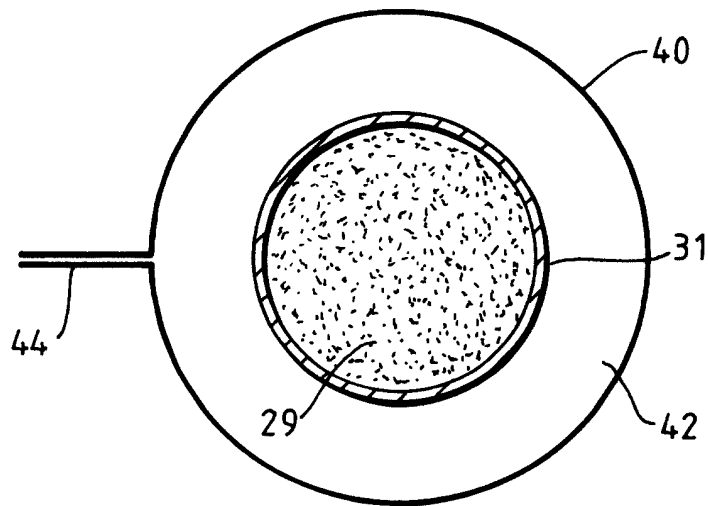


Fig. 2

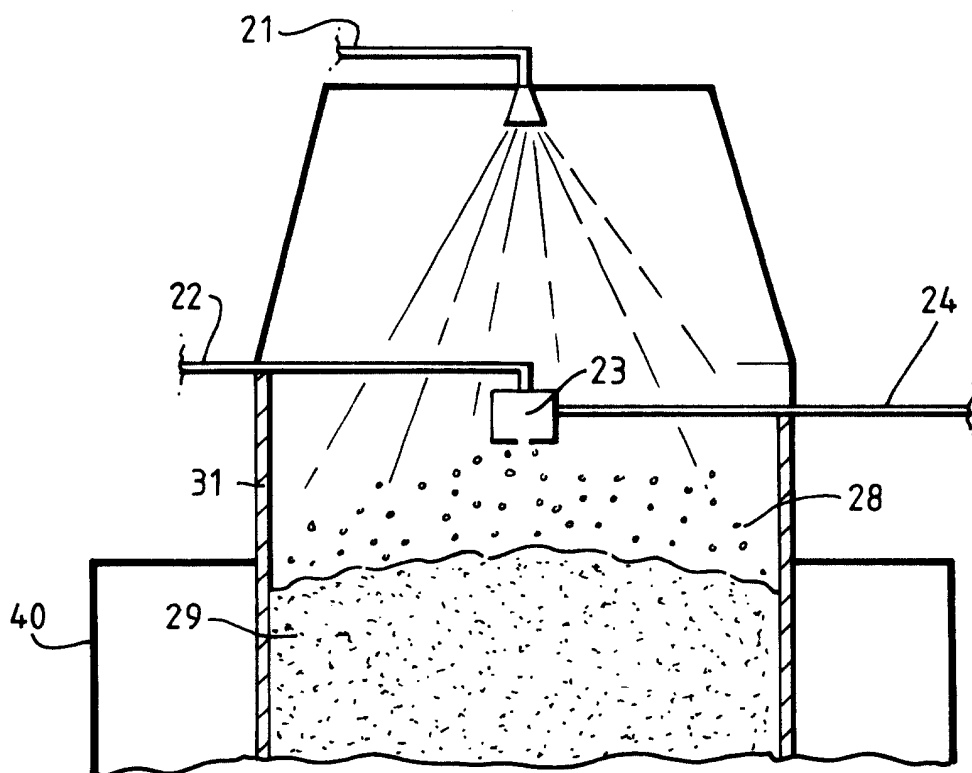


Fig. 3

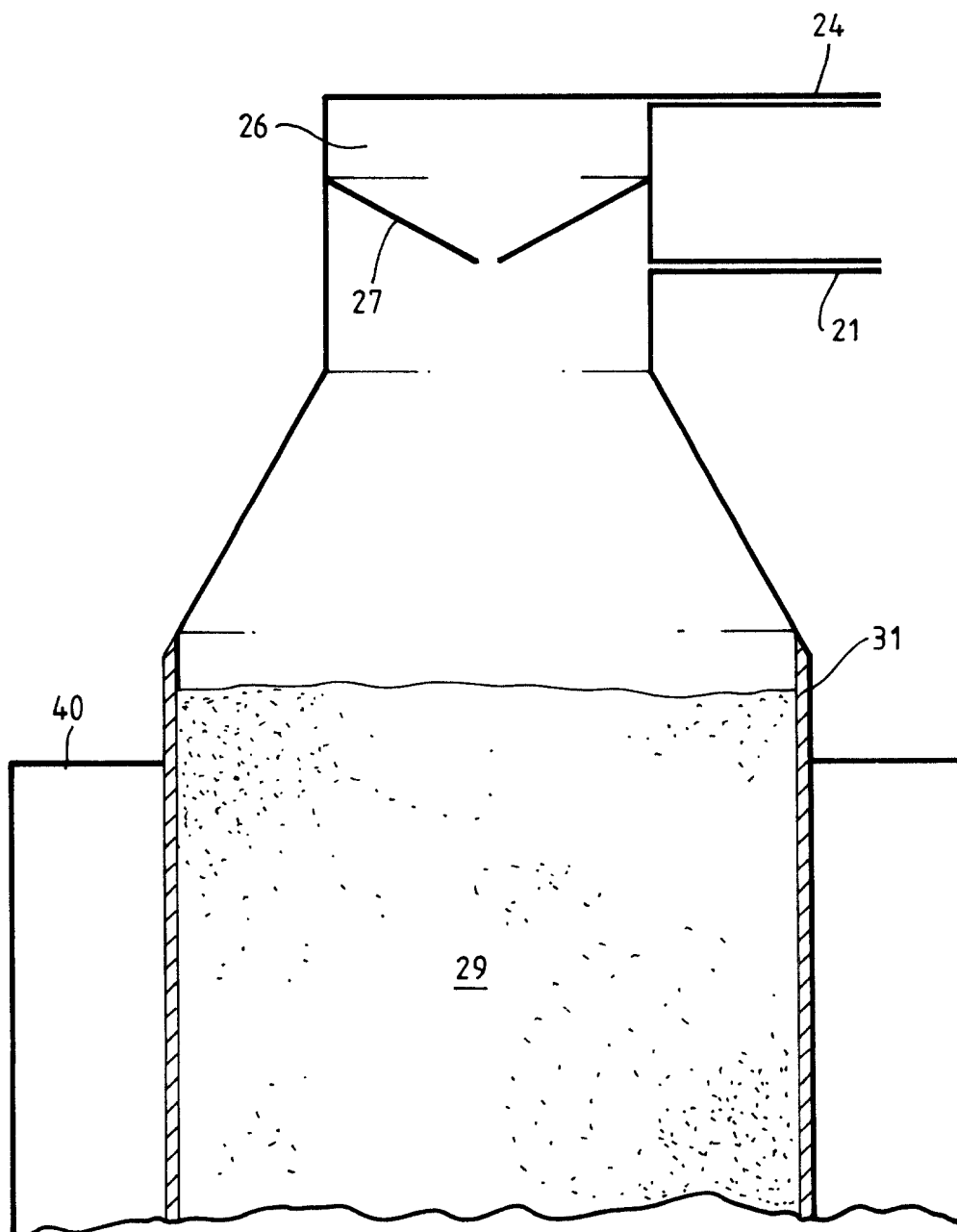


Fig. 4

8/11/57
200503第 81104876 號專利申請案
1/2 次申請專利範圍修正本(81年11月)A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

1. 一種用以製造液態聚合體之連續式靜態聚合反應器，其包括一個入口裝置 (20)，一個細長中空反應室 (30)，一個與該反應室 (30) 間隔配置且呈環繞關係之套管裝置 (40)，及一個出口裝置 (50)，其特徵在於該細長中空反應室 (30) 具有一種多孔壁 (31)，且該套管裝置具有裝置 (44)，用以將一種流體經過多孔壁 (31) 引進該細長中空反應室 (30) 中。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之反應器，其進一步特徵在於，於入口裝置上提供一種惰性氣體供應器 (24)，且其適合使反應混合物達成一種似泡沫稠度。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之反應器，其進一步特徵在於反應室 (30) 為一種中空圓柱體，其具有 20 至 250 毫米之直徑及 250 至 20,000 毫米之長度，且其特徵在於此長度為其直徑大小之至少兩倍。
4. 一種在聚合反應器中經由縮合單體及／或寡聚物以製造液態聚合體之方法，其包括將單體及／或寡聚物與所需之適量觸媒混合，將所形成之混合物與加壓氣體混合，以使其達成一種似泡沫稠度，將此泡沫混合物經過一個入口裝置鎖進具有多孔壁之反應室中，將一種流體經過此多孔壁鎖進反應室中，以避免此聚合體蓄積在反應室壁上，造成單體及／或寡聚物在反應室中聚合，並在此

(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

聚合反應器之出口裝置處收集此聚合體。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其進一步特徵在於該單體或寡聚物為具有矽結合的 -OR 基團之有機矽化合物，其中 R 表示氫原子或具有至高 6 個碳原子之低碳烷基，其條件為至少一些 R 基團為氫，且其特徵在於此液態聚合體為聚二有機矽氧烷物質。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其進一步特徵在於該有機矽化合物為 α ， ω - 羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷，且該聚合體為聚二甲基矽氧烷物質，其係使用二有機矽氧烷醇基團或使用三有機矽氧烷基團進行末端阻斷。
7. 根據申請專利範圍第 4，5 或 6 項之方法，其進一步特徵在於其係在一種觸媒存在下進行，此觸媒為一種縮合特用觸媒，選自磺酸十二基苯酯，正-己胺，四甲基胍，鉦或鉍之羧酸塩，鎂、鈣或鋁之氫氧化物，以氯化磷醯腈為基礎之觸媒，且鹵化磷醯腈觸媒具有通式為 $[X(PX_2=N)PX_3]^+[MX_{(v-t+1)}R'_t]^-$ ，其中 X 表示鹵原子，M 為一種具有陰電性為 1.0 至 2.0 之元素（根據 Pauling 規格），R' 為一種具有至高 12 個碳原子之烷基，n 具有 1 至 6 之數值，v 為 M 之價數或氧化狀態，且 t 具有 0 至 v-1 之數值。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）