

申請日期	P. 1. 3. 9
案號	P1106336
類別	108F 210/62

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	乙 烯 - 乙 酸 乙 烯 酯 共 聚 物 之 製 法 及 製 造 裝 置
	英 文	PREPARATION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER AND PREPARATION DEVICE
二、發明 創作 人	姓 名	1. 川原孝春 (Takaharu KAWAHARA) 2. 高井正人 (Masato TAKAI)
	國 籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國岡山縣岡山市海岸通1丁目2番1號 株式 會社クラレ內 2. 日本國岡山縣倉敷市酒津1621番地株式會社ク ラレ內
三、申請人	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ) (Kuraray CO., Ltd.)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國岡山縣倉敷市酒津1621番地
	代 表 人 姓 名	和久井康明 (Yasuaki WAKUI)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.03.30 特願 2001-097879

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明（2）

乙烯氣體、與共聚單體之乙酸乙烯酯(或乙酸乙烯酯溶液)於熱交換器內接觸，且令乙烯於乙酸乙烯酯中溶解之狀態下導入聚合槽的方法。若使用此方法，則隨著聚合槽導入後之溫度上升，經由乙烯之汽化令聚合溶液被冷卻。此方法為使用乙酸乙烯酯(溶液)做為令乙烯循環之溶劑。若根據該公報，若單欲將乙烯冷卻且冷凝，則需要非常低溫的冷媒。於該公報中，亦指出於乙烯冷凝令聚合溶液冷卻上，必須使用升壓機令乙烯大量循環，且若乙烯升壓至臨界點以上，則冷凝操作本身變成不可能。

特公平 2-52922 號公報中記載之方法為經由利用乙烯之冷凝熱和溶解熱兩者，即使未使用 J&C 亦可除去反應熱，可實現長期安定連續運轉。但是，由於使用聚合槽所供給之單體(乙酸乙烯酯)令乙烯循環，故於應用上具有一定的限制。

即，第一，於無法連續供給原料之分批式聚合裝置中難以應用。分批式之聚合裝置為比連續式之裝置更適於少量多品種生產之優點。第二，即使為連續式之聚合裝置，於裝置運轉開始時和終了時之運轉條件極端變化時，於安定性具有問題。例如若於緊急停止時令乙酸乙烯酯的供給停止，則使得作用為冷卻劑的乙烯循環亦停止。

發明之揭示

本發明者發現存在於聚合溶液上方之氣體為比乙烯單體冷凝溫度更高溫下冷凝。令人驚訝地，將生成的冷凝液加至聚合溶液所造成之冷卻效果為超過根據乙烯冷凝熱的預

五、發明說明 (3)

測值。根據此新發現，完成本發明。

即，本發明之第一製法為於聚合槽內，於含有乙烯、醋酸乙烯酯、甲醇及聚合引發劑之聚合溶液中製造 EVA 之方法，

包含將含有來自該聚合溶液汽化蒸氣之氣體冷卻，並生成該氣體至少一部分之冷凝液之工程、和

將該冷凝液導入該聚合溶液，且令該冷凝液之至少一種成分汽化之工程，

該蒸氣為含有該至少一種成分為其特徵之 EVA 之製法。

本發明之第二方法為連續製造 EVA 之方法，包含

(a) 連續、將乙烯、含乙酸乙烯酯溶液、甲醇及聚合引發劑導入聚合槽中並於該聚合槽內形成聚合溶液，

(b) 連續、將含有來自該聚合溶液汽化蒸氣之氣體冷卻，並生成該氣體至少一部分之冷凝液。

(c) 連續、將該冷凝液導入該聚合溶液，令該冷凝液之至少一種成分汽化，並且令(b)工程中之該蒸氣中含有此至少一種成分，

(d) 連續、將該聚合溶液之一部分由該聚合槽中排出之工程為其特徵之 EVA 的製法。

尚，含乙酸乙烯酯溶液可使用乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液。乙酸乙烯酯溶液以乙酸乙烯酯之醇類溶液，例如乙酸乙烯酯之甲醇溶液為佳。

若根據本發明之製法，則即使連續供給原料，亦可實現長期安定且連續運轉。又，於分批式裝置中亦可應用。上

五、發明說明（4）

述氣體冷凝液所造成之冷卻效果為相當大，故不必要將聚合溶液予以直接冷卻，且亦有利於抑制聚合特鍋垢之附著。由冷凝液之冷卻效果之大小、和氣體冷凝溫度之高低可知，冷凝液為將乙烯單體冷凝而生成。若將含有來自聚合溶液汽化成分之氣體冷卻，則恐於乙烯冷凝前，令此氣體所含之乙烯以外成分(乙酸乙烯酯、甲醇等)冷凝。並且於此液化成分中溶解乙烯並且生成冷凝液。

本發明為再提供 EVA 之製造裝置。此製造裝置為具備保持乙烯、乙酸乙烯酯、甲醇及聚合引發劑之聚合溶液的聚合槽、和冷卻器，且該冷卻器為與來自該聚合溶液汽化之蒸氣接觸，且被配置於不與該聚合溶液接觸之位置為其特徵。

冷卻器亦可配置於聚合槽內部，且亦可配置於其外部。將冷卻器配置於聚合槽內部時，所謂「不與聚合溶液接觸之位置」雖亦根據裝置之設計而異，但例如可為聚合槽內部高度之 50% 以上，較佳為 60% 以上。因此，所謂不與聚合溶液接觸之位置，例如為聚合槽之內部且其高度 50% 以上之位置、或聚合槽之外部。

本發明之裝置為將冷卻器配置成可將含有來自聚合溶液汽化蒸氣之氣體予以冷凝，另一方面，若將冷卻器配置成接觸聚合溶液，則冷卻器之冷卻能力幾乎被熱傳遞係數高的液體所消耗。特公平 2-52922 號公報記載之熱交換器的直接冷卻對象亦非為乙烯，而為沿蓄管壁流下的乙酸乙烯酯(溶液)。此裝置為朝向將上述氣體溶解於溶劑，但仍不

五、發明說明 (5)

朝向於生成「冷凝液」。特開平 11-116637 號公報為令冷卻器由聚合槽之外部與聚合槽之天花板接觸，並非「與來自聚合溶液汽化之蒸氣接觸」。又，若將寬廣之天花板冷卻令上述氣體冷凝，則要求具有非常高冷卻能力之冷卻器。此方法為如特開平 11-116637 號公報所記載般，熱容量大之天花板的冷卻溫度為止於可防止聚合物鍋垢附著之程度，並未到達令上述氣體冷凝之溫度。

圖面之簡單說明

第 1 圖為示出本發明製造裝置之一型態的截面圖。

第 2 圖為示出本發明製造裝置之另一型態的截面圖。

發明之實施型態

以下，說明關於本發明之較佳型態。

本發明之方法為以來自冷凝液汽化之至少一種成分為含有乙烯為佳。又，含有乙烯、與乙烯以外之聚合溶液之至少一種成分，例如由乙酸乙烯酯及甲醇所選出之至少一種為更佳。由聚合槽內之氣相中存在之含有乙烯之氣體之至少一部分生成冷凝液，且，將此冷凝液以含有乙烯之狀態加至聚合溶液，則可將聚合溶液內生成之聚合熱予以吸收。

聚合溶液之溫度(聚合溫度)雖亦根據目標原料之聚合率、聚合物之聚合度等而異，但以 30℃ 以上 80℃ 以下為佳，且以 40℃ 以上 80℃ 以下為更佳。返回聚合溶液之冷凝液溫度為 -5℃ 以上 30℃ 以下為佳。冷凝液之溫度若過高，則有時無法取得充分的冷卻效果。另一方面，冷凝液之溫度若過低，則有時於聚合槽內產生溫度不均勻之情況。為

五、發明說明 (6)

了令冷凝液之溫度在此範圍，則氣體之冷卻溫度為 -10°C 以上 25°C 以下為佳。此處，所謂氣體之冷卻溫度，例如於使用熱交換器之情形中，為指所供給之冷媒的溫度。冷凝液之溫度 T_2 較佳控制成低於聚合溶液之溫度 T_1 ($T_1 < T_2$)。

冷凝液可於聚合槽外生成，且亦可於聚合槽內生成。前者為例如可輕易除去氮氣等欲冷凝之氣體，後者為因不需要外部裝置，故可減低裝置之費用。於聚合槽之內外亦可生成冷凝液。因為一邊令成分均勻化且一邊冷凝，故於聚合槽內攪拌氣體為佳。

於聚合槽外將含有聚合溶液蒸氣之氣體予以冷凝時，將聚合槽外之冷卻器和聚合槽，以第一及第二導管予以接續為佳。第一導管為將冷卻器和聚合槽，以冷卻氣體為由聚合槽導入冷卻器地接續，第二導管為將冷卻器和聚合槽，以冷凝液為由冷卻器導入聚合槽地接續。此時，接續乙酸乙烯酸供給源和聚合槽之第三導管為配置成不會通過冷卻器為佳。其係因進行含乙酸乙烯酯溶液之供給和分離氣體的冷凝。經由此配置，則可令上述氣體之至少一部分為接觸含乙酸乙烯酸溶液前，將上述至少一部分予以冷凝。於冷卻器中，再配置一邊端部為接續之冷卻器，亦將冷凝後之氣體殘留部分之至少一部由冷卻器排出之第四導管為佳。其係用於將氮等惰性氣體排出系統外。

於聚合槽內將上述氣體予以冷凝上，可將冷卻器於聚合槽內配置成與聚合槽內之氣相接觸、且不與聚合溶液接觸。冷卻器以其熱交換面配置成不接觸聚合溶液或聚合槽為

五、發明說明 (7)

佳。若配置成僅接觸氣相之熱交換面，則可將上述氣體之至少一部分有效率地冷凝。

若應用本發明，則聚合溶液內生成的全部聚合熱亦可經由冷凝液之至少一個成分汽化而吸收。本發明亦可併用其他之冷卻方法，例如亦可輔助性進行 J&C 聚合溶液之冷卻。

本發明可適用於連續製造 EVA，例如可以含有上述工程 (a)~(b) 之方法。此時，工程 (b) 中以配置於聚合槽外之冷卻器令冷凝液生成，工程 (a) 中則令含乙酸乙酯溶液不會通過冷卻器而導入聚合槽中為佳。或者，於工程 (b) 中，以接觸聚合槽內之氣相，且不與聚合溶液接觸配置於聚合槽內之冷卻器令氣體冷凝亦可。

本發明之裝置為將冷卻器與冷媒供給源接觸，且與此供給源除外之液體供給源為未接續之熱交換器型式亦可。液體供給源可列舉乙酸乙酯(含有液)供給源、甲醇供給源等。此些液體供給源不透過冷卻器，直接接續至聚合槽為佳。

以下，說明關於 EVA 聚合中所用之材料。但，本發明中，只要為基本上先前所用之原料、觸媒等則無特別限制均可使用。

甲醇可使用做為聚合溶劑。聚合溶劑亦可將甲醇以外之成分與甲醇合併使用。甲醇以外之成分為含有碳數 4 個以下之脂肪醇類之溶劑，例如，乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇為合適。聚合溶劑之份量為相對於乙酸乙

五、發明說明 (8)

烯酯 100 重量份以 0.1~50 重量份、特別以 1~30 重量份為適當。

聚合引發劑並無特別限制，但以使用過氧化二醯基系引發劑、戊腓系引發劑及過氧基二碳酸酯系引發劑所選出之至少一種為佳。過氧化二醯基系聚合引發劑之例可列舉過氧化乙醯基化、過氧化二丙基、過氧化異丁醯基、過氧化苯甲醯，過氧化二月桂醯、戊腓系聚合引發劑之例可列舉 2,2'-偶氮雙(2,4,4'-三甲基戊腓)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腓)、2,2'-偶氮雙(4-乙氧基-2,4-二乙基戊腓)、2,2'-偶氮雙(4,4'-二乙氧基-2-甲基戊腓)、過氧基二碳酸酯系聚合引發劑之例可列舉二環乙基過氧基二碳酸酯、雙-(4-第三丁基環乙基)過氧基二碳酸酯、二正丙基過氧基二碳酸酯。其中亦以過氧化乙醯基、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基、2,4-二甲基戊腓)、二-正丙基過氧基二碳酸酯、二環乙基過氧基二碳酸酯為佳，且以 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腓)為更佳。

於本發明中有效除去聚合熱上，較佳令聚合溶液為具有指定量以上之乙烯濃度。因此，來自此溶液之 EVA 較佳為含有 5 莫耳%以上、更佳為 10 莫耳%以上、再佳為 20 莫耳%以上之乙烯。將含有未滿 5 莫耳%乙烯之 EVA 連續製造上，為了充分除去聚合熱，則必須減低乙酸乙烯酯之供給量、增加聚合溶劑之供給量。其導致生產性降低及製造費用增大。

為了取得乙烯含量頗高之 EVA 上，必須提高聚合槽內

五、發明說明 (9)

溶液之乙烯濃度，因此，必須提高聚合槽內之乙烯氣體的分壓。過高之內壓為增加聚合槽的負荷。因此，考慮安全性，來自聚合溶液之 EVA 的乙烯含量為 60 莫耳%以上、更且為 55 莫耳%以下、特別為 50 莫耳%以下為佳。尚，聚合槽內之氣相部壓力(聚合壓力)雖亦根據目標之乙烯含量而異，但以 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $80\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下為佳。

尚，亦可令乙烯及乙酸乙烯酯、與可共聚之單體共存。此類單體可列舉 ① 丙烯、正丁烯、異丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-十二碳烯等之 α -烯烴、② 丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、衣康酸等之不飽和酸、其鹽、其酐或其酯(例如單或二烷酯)、③ 丙烯腈、甲基丙烯腈等之腈類、④ 丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等之醯胺類、⑤ 乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等之烯烴磺酸或其鹽。其他亦可共存烷基乙烯醚類、乙烯酮、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯、偏氯乙烯等。但，此些第三之單體以在不阻礙本發明效果之範圍下添加為佳。

第 1 圖為示出本發明製造裝置之一型態的截面圖。於聚合槽 1 中，接續複數的導入管 5、6、7(導入管之根數、配置並不限於圖示之型態)，並由此些導入管，至少對槽內供給 ① 乙烯、② 甲醇、③ 乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯溶液、④ 聚合引發劑(聚合觸媒)，並於槽內形成氣相部 2 和液相部 3。甲醇以乙酸乙烯酯溶液之一部分型式導入聚合槽中亦可。於氣相部及液相部分別設置攪拌機 22、23。其亦可共有迴轉軸。此裝置中，乙酸乙烯酯、甲醇等原料並不

五、發明說明（10）

經過設置於聚合槽外的熱交換器 12，且直接被供給至聚合槽 1。構成液相部 3 之聚合溶液為於共聚終了後（或者於進行共聚之間、連續的），由接續至槽底部之排液管 8 中取出。

於聚合槽 1 中，為了除去聚合反應所伴隨的發熱，乃接續氣體冷凝裝置 10。此氣體冷凝裝置 10 為具備熱交換器 12、和將此熱交換器與聚合槽予以接續之配管（氣體導入管 11、冷凝液導入管 13）。氣體導入管 11 為由聚合槽之氣相部 2 對熱交換器 12 供給聚合溶液上方之氣體。熱交換器 12 為經由此氣體與冷媒之間的熱交換而將氣體予以冷凝。冷凝液導入管 13 為將生成的冷凝液流入聚合槽。冷卻介質為由冷媒供給管 15 供給至熱交換器，並由該回收管 16 中回收。冷媒之供給方向為與此相反亦可。

氣體冷凝裝置 10 亦可為不令物質出入而封閉的氣體轉換系，但亦可如第 1 圖所示般，為了令熱交換器 12 中冷凝氣體之殘留部分放出系統外，亦可於熱交換器設置氣體釋出管（排氣管 17）。若令氣體殘留部分之至少一部分一邊放出至系統外且一邊進行聚合，則於連續製造時，可抑制低活性氮氣等之蓄積。其結果，可防止聚合槽內乙烯分壓之降低，且可輕易將乙烯與乙酸乙烯酯之共聚比率保持於一定。如圖示般，氣體釋出管 17 為在比氣體導入管 11 與熱交換器 12 之接合部、及冷凝液導入管 13 與熱交換器之接合部之任一者更加上方，接續至熱交換器即可。

熱交換器 12 可使用線圈式、平板式等各種交換器，並

五、發明說明 (11)

無特別限制，但由氣體之冷凝及排出兩者之效率而言，則以多管式熱交換器為佳。第 1 圖之熱交換器因為不需要另外導入用以溶解氣體的液體，故設計的自由度高。若為了令氣體以良好效率溶解於液體中，而將此液體充分且均勻供給，則例如於多管式熱交換器中必須令細管的直徑和間隔保持某程度之大小。但是，於第 1 圖之熱交換器中，則無此類顧慮，亦可輕易作成簡潔形狀。尚，亦可使用將上述說明之槽外熱交換器，加上配置用以冷卻聚合溶液的線圈、配置用以僅冷卻聚合溶液之套管等其他的熱交換器。

第 2 圖之製造裝置亦於聚合槽 1 中接續複數的導入管 5、6、7，聚合槽為具備氣相部 2 及液相部 3、和各相所設置之攪拌機 22、23、和排液管 8。

第 2 圖之裝置為於聚合槽內之氣相部 2 中設置熱交換器(線圈)20，代替聚合槽外的氣體冷凝裝置 10。此線圈為不接觸液相部(聚合溶液)3，且配置成僅接觸氣相部 2。線圈 20 為經由且備閥之冷媒供給管 25 所供給、且由該回收管 26 所回收之冷媒間的熱交換，令聚合溶液上方之氣體冷凝。線圈 20 為設置成具有僅將共聚所伴隨發生之全部熱予以除去的熱交換效率。但是，此裝置中，視需要亦可輔助使用將聚合溶液直接冷卻的線圈等。

若使用第 1 圖及第 2 圖所示之裝置，則可利用乙烯的冷凝熱及溶解熱，並且亦可利用乙酸乙烯酯、甲醇等之其他成分的冷凝熱，將聚合反應所伴隨之發熱以良好效率除去。因此，可長期安定實施 EVA 的製造。

五、發明說明 (13)

之例可列舉抗氧化劑、可塑劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、滑劑、著色劑、充填劑、其他之熱塑性樹脂等。如此所得之 EVOH 樹脂可根據公知的成形方法，作成薄膜、薄片、導管、軟管、瓶等各種成型物。

實施例

以下，根據實施例更加詳細說明本發明，但本發明不被限制於下述實施例。

(實施例 1)

使用於槽外配置傳熱面積 3m^2 、管數 8 根之縱型多管式熱交換器之內容量 660 公升的聚合槽，連續進行乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 聚合。於熱交換器與聚合槽之間，配置令聚合槽內之氣體及熱交換器所生成之冷凝液為循環的配管。乙酸乙烯酯、乙烯等之原料為不經由熱交換器而直接導入聚合槽。又，於聚合槽內未設置線圈，且聚合槽之套管為設定於聚合溫度。如此，聚合所發生熱量之除去為全部由上述熱交換器進行。

使用此裝置，於聚合壓力 58 kg/cm^2 、聚合溫度 60°C 、乙酸乙烯酯供給量 34 kg/小時 ，聚合率 (乙酸乙烯酯基準) 35% 下進行連續聚合。聚合中，經由裝置內之攪拌機將槽內氣相部及液相部予以攪拌。於多管式熱交換器中通液之鹽水的入溫為 4.5°C ，出溫為 11°C 。又，鹽水之份量為調整成保持上述溫度，但於連續聚合中，一定以 1100L/小時 。又，由熱交換器返回聚合槽之冷凝液溫度為 20°C 。

於上述連續聚合中，由乙烯與乙酸乙烯酯之聚合熱所算

五、發明說明 (14)

出之發熱量為約 5350kcal/小時 (約 22.4MJ/小時) , 以熱交換器之除熱量為約 6500 kcal /小時 (約 27.2MJ/小時)

。如此, 聚合所伴隨之發熱為一邊以聚合槽外之熱交換器予以除熱, 一邊製造 EVA (乙烯含量:42 莫耳%) 。20 日之連續運轉中, 並無除熱困難, 且可實現安定製造。運轉停止後, 將聚合槽內部點檢時, 由液相部並未析出聚合物鍋垢。

(實施例 2)

除了使用聚合槽內之氣相部設置傳熱面積 3m^2 之線圈代替縱型多管式熱交換器以外, 以實施例 1 同樣之條件進行連續聚合。線圈為配置成不接觸聚合溶液。於線圈中通液之鹽水的入溫為 40°C , 出溫為 11°C 。又, 鹽水之份量為調整成保持上述溫度, 但於連續聚合中, 一定以 1100L/小時。

於上述連續聚合中, 由乙烯與乙酸乙烯酯之聚合熱所算出之發熱量為約 5350kcal/小時 (約 22.4MJ/小時) , 以熱交換器之除熱量為約 7000 kcal /小時 (約 29.3MJ/小時)

。如此, 聚合所伴隨之發熱為一邊以聚合槽外之熱交換器予以除熱, 一邊製造 EVA。20 日之連續運轉中, 並無除熱困難, 且可實現安定製造。運轉停止後, 將聚合槽內部點檢時, 由液相部並未析出聚合物鍋垢。

(比較例)

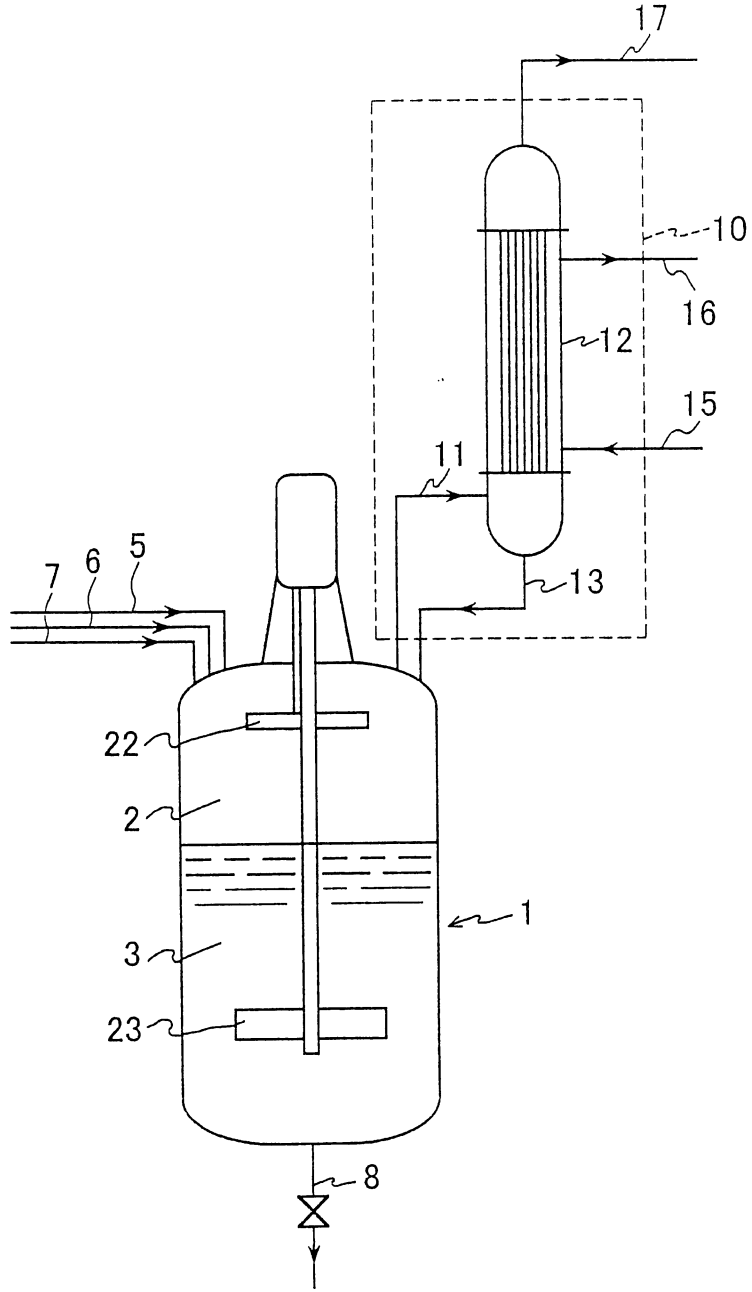
除了未使用冷卻氣相部的熱交換器, 且使用於套管及液相部設置之附有線圈 (J&C) 之聚合槽以外, 以實施例同樣

四、中文發明摘要（發明之名稱：乙烯、乙酸、乙酸酯共聚物之製法及製造裝置）

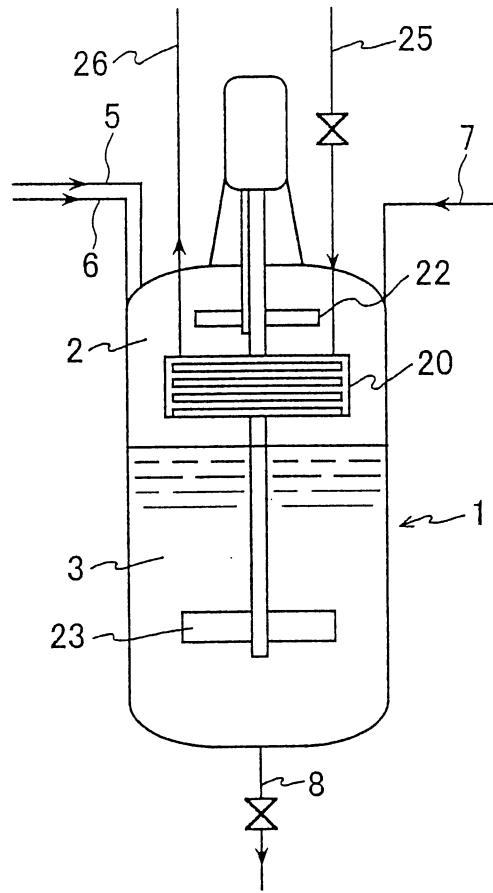
本發明為提供乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)之製法。此製法為實施於聚合槽內，於含有乙烯、乙酸乙烯酯、甲醇及聚合引發劑之聚合溶液中製造EVA時，包括將含有來自聚合溶液汽化蒸氣之氣體冷卻，並生成此氣體至少一部分之冷凝液之工程、和將此冷凝液導入聚合溶液，且令冷凝液之至少一種成份汽化之工程，並且令上述蒸氣中含有上述至少一種成分。

英文發明摘要（發明之名稱： PREPARATION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER AND PREPARATION DEVICE）

This invention relates to a preparation of ethylene, vinyl acetate copolymer (EVA). This preparation comprises a processes of cooling the gas which contain vaporising steam from polymeric solution and producing condensed liquid of this gas as its at least one part when producing EVA in a polymeric solution containing ethylene, vinyl acetate, methanol and polymerization initiator, and a process of introducing condensed liquid into polymeric solution to vaporise at least one component of condensed liquid in a polymer tank, and the above steam contains at least one component of the above.



第 1 圖



第 2 圖

94-1-17-修正

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明為關於乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)之製法及製造裝置。

背景技術

於乙烯與乙酸-乙烯酯之聚合中因為伴隨大的反應熱，故於EVA之連續製造時，必須將此反應熱有效除去。於反應熱之除去上，通常使用聚合槽中所設置的冷卻器，例如套管及線圈(J&C)。但是，隨著運轉時間流逝，於冷卻器表面附著聚合物鍋垢並且令除熱能力降低，故必須定期停止運轉並由冷卻器中除去鍋垢。

聚合物鍋垢並不只限於接觸聚合溶液的冷卻器，於聚合槽之天花板上亦附著。於天花板上附著的鍋垢若落下至聚合溶液，則於EVA之皂化物(乙烯-乙烯醇共聚物：EVOH)成型為薄膜、容器時，誘發出所謂之白點(fish eye)缺陷。

為了防止缺陷，於特開平 11-116637 號公報中，揭示，將聚合槽之天花板冷卻，並且一邊令天花板溫度保持低於聚合溫度並且一邊進行聚合之方法。於該公報中，其實施例記載使用設置於天花板外面之冷卻線圈，令天花板內面溫度保持比聚合溫度(左述實施例為 65-77°C)更低 10°C 左右之例。若使用此方法，則可防止天花板內面抑制聚合反應之聚合物鍋垢的附著。但是，此處單僅為了防止鍋垢附著而將天花板冷卻。因此，為了由聚合溶液中除去及應熱依然需要冷卻器，且於此冷卻器中附著聚合物鍋垢。

於特公平 2-52922 號以報中，揭示令聚合槽所導出之

五、發明說明 (12)

存在於聚合溶液上方的氣體其本身為冷凝成爲冷凝液，並返回聚合槽的液相部，且再度汽化。伴隨此氣液循環的冷卻操作因爲可與原料之供給獨立實施，故亦可輕易應用於分批式的聚合裝置。又，於連續式的聚合裝置中，亦可安定進行運轉的開始、終了、緊急停止等。並且，比聚合溶液之直接冷卻之情況，更可抑制聚合特鍋垢對於聚合槽內壁的附著。

根據本發明所得之 EVA，亦可使用鹼性觸媒並經由公知的皂化方法作成 EVOH。EVA 可根據連續式、分批式任一種予以皂化。EVOH 的皂化度爲 95 莫耳%以上爲佳，且以 99 莫耳%以上爲更佳。皂化度若不充分，則阻氣性惡化。爲了改善層間黏合性等，亦可令皂化度爲 80~95 莫耳%左右。此 EVOH 可單獨、或與皂化度爲 99 莫耳%以上之 EVOH 之摻混使用。本發明爲提供將上述記載方法所得之 EVA 予以皂化並且製造乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)之方法，並且再包含上述方法所得之 EVA。

上述所得之 EVOH 的熔體流動速率(MFR)爲在約 01.~100g/10 分之範圍。此處，所謂 EVOH 的 MFR 爲指根據 JIS K 7210，於 190℃、2160 克荷重下所測定之值。但，熔點爲 190℃ 附近或超過 190℃ 者爲在 2160 克荷重下，以熔點以上之數個溫度下測定，且於半對數圖爲以絕對溫度之逆數爲橫軸、MFR 爲縱軸(對數)予以繪點，並於 190℃ 外插之值。

於 EVOH 中，視需要亦可配合各種添加劑。此類添加劑

五、發明說明 (15)

之條件進行連續聚合。此 J&C 的傳熱面積為 10m^2 。經由 J&C 之溫度為 45°C 之除熱，於當初雖進行以共聚合，但隨著時間之經過而不得不降低 J&C 的溫度，進而令控制 J&C 溫度用之冷媒溫度接近 25°C ，使得除熱困難。於是，以 J&C 之傳熱面積為 15m^2 並同上述進行同樣之連續聚合。但是，隨著時間之經過使得 J&C 除熱能力降低。因此，於 10 日左右不得不打斷此連續運轉。運轉停止後，若將聚合槽內部點檢，則於 J&C 表面附著大量的聚合物鍋垢。

更且，於 J&C 中將實施例 1 相同溫度之鹽水予以通液，嘗試進行連續聚合。除熱能力雖然提高，但繼續運轉及除熱能力依然降低。因此，於 7 日左右不得不打斷此連續運轉。運轉終止後，若將聚合槽內部點檢，則於 J&C 表面附著大量的聚合物鍋垢。

符號之說明

- | | |
|----------------------------|--------|
| 1 | 聚合槽 |
| 2 | 氣相部 |
| 3 | 液相部 |
| 5~8, 11, 13, 15~17, 25, 26 | 導管 |
| 10 | 氣體冷凝裝置 |
| 12 | 熱交換器 |
| 20 | 線圈 |
| 22, 23 | 攪拌機 |

六、申請專利範圍

第 91106336 號「乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法及製造裝置」專利案

(94年2月18日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其特徵為於聚合槽內，於含有乙烯、乙酸乙烯酯、甲醇及聚合引發劑之聚合溶液中製造乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之方法，
包括將含有來自該聚合溶液汽化蒸氣之氣體冷卻，
並生成該氣體至少一部分之冷凝液之工程，和
將該冷凝液導入聚合溶液，且令冷凝液之至少一種成份汽化之工程，
該蒸氣為含有該至少一種成分，聚合溶液之溫度係保持於 30°C 以上 80°C 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中由冷凝液汽化之至少一種成分為含有乙烯。
3. 如申請專利範圍第 2 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中由冷凝液汽化之至少一種成分更含有乙烯以外且為聚合溶液之至少一種成分。
4. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中為了冷凝，令氣體之至少一部分以比乙烯單體之冷凝溫度更高溫度中冷卻氣體。
5. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中為了冷凝，將氣體之至少一部分於 -10°C 以上

六、申請專利範圍

25°C 以下冷卻。

6. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其為於聚合槽內攪拌氣體。
7. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其為於聚合槽外生成冷凝液。
8. 如申請專利範圍第 7 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其更包括於聚合溶液中導入含乙酸乙烯酯液之工程，且令氣體之至少一部分接觸該含乙酸乙烯酯液之前，生成該至少一部分的冷凝液。
9. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其為於聚合槽內生成冷凝液。
10. 如申請專利範圍第 9 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其為以與聚合槽內之氣相接觸、且不與聚合溶液接觸地於該聚合槽內配置之冷卻器表面，令氣體之至少一部分冷凝。
11. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中於聚合溶液內生成的全部聚合熱，經由冷凝液之至少一種成分汽化而被吸收。
12. 一種乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其特徵為連續製造乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之方法，包含
 - (a) 連續地將乙烯、含乙酸乙烯酯溶液、甲醇及聚合引發劑導入聚合槽中並於該聚合槽內形成聚合溶液

六、申請專利範圍

(b)連續地將含有來自該聚合溶液汽化蒸氣之氣體冷卻，並生成該氣體至少一部分之冷凝液，

(c)連續地將該冷凝液導入該聚合溶液，令該冷凝液之至少一種成分汽化，並且令(b)工程中之該蒸氣中含有此至少一種成分，

(d)連續地將該聚合溶液之一部分由該聚合槽中排出之工程，

其中聚合溶液之溫度係保持於 30°C 以上 80°C 以下

。

13.如申請專利範圍第 12 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中於工程(b)中，以配置於聚合槽外之冷卻器生成冷凝液，且於工程(a)中，令含乙酸乙烯酯溶液不通過該冷卻器而導入該聚合槽。

14.如申請專利範圍第 12 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其中於工程(b)中，以與聚合槽內之氣相接觸，且不與聚合溶液接觸地於該聚合槽內配置的冷卻器令氣體冷凝。

15.如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製法，其可用於製造乙烯-乙醇共聚物。

16.一種乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其係為乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，具備

一用於保持含有乙烯、乙酸乙烯酯、甲醇及聚合引發劑之聚合溶液的聚合槽及一冷卻器，

六、申請專利範圍

該冷卻器係被配置在與該聚合溶液汽化之蒸氣接觸且不與該聚合溶液接觸的位置，

而能得到如申請專利範圍第 1~14 項中任一項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

17. 如申請專利範圍第 16 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其中冷卻器為與冷媒供給源接觸，且不與該冷媒供給源以外之液體供給源接觸的熱交換器。

18. 如申請專利範圍第 16 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其中冷卻管為被配置於聚合槽外，並更具備第一導管，其以欲冷卻之氣體從該聚合槽導入該冷卻器之方式，連接該冷卻器和該聚合槽，及

第二導管，其以冷凝液從該冷卻器導入該聚合槽之方式，連接冷卻器和該聚合槽。

19. 如申請專利範圍第 18 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其更具備第三導管，此導管以不通過冷卻器的方式連接乙酸乙烯酯供給源和聚合槽。

20. 如申請專利範圍第 18 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其更具備第四導管，此第四導管之一端係連接至於冷卻器，以將冷凝後的氣體殘留部分的至少一部分從該冷卻器排出。

21. 如申請專利範圍第 16 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其中冷卻器為被配置於聚合槽內。

22. 如申請專利範圍第 21 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製

六、申請專利範圍

造裝置，其中冷卻器具有熱交換面，且該熱交換面為不接觸聚合溶液也不接觸聚合槽。

23. 如申請專利範圍第 16 項之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之製造裝置，其中聚合槽為與乙烯供給源及乙酸乙烯酯供給源連接。