



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201323450 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：101137697

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 12 日

(51) Int. Cl. :

C08F2/00 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

C09D133/08 (2006.01)

(30) 優先權：2011/10/12

歐洲專利局

11184892.5

(71) 申請人：億諾斯歐洲公司 (瑞士) INEOS EUROPE AG (CH)

瑞士

(72) 發明人：沃斯 克里斯多夫 WALLS, CHRISTOPHER (GB)；伯尼 安德魯 J BUNNEY,

ANDREW JOHN (GB)；鈕頓 毛里斯 S NEWTON, MAURICE SYDNEY (GB)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 45 頁

(54) 名稱

添加劑、包含該添加劑之組成物及其用途

ADDITIVE, COMPOSITION COMPRISING IT AND USE THEREOF

(57) 摘要

一種特別係用於氯乙烯聚合反應之防污組成物包含 a) 至少一聚丙烯酸酯(共)聚合物結合劑，及 b) 下列之至少一者(i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，(ii) 酚/甲醛之縮合物，(iii) 藉由有效之 1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及(iv) 以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之一產物，且(v) 該組成物選擇性地包含少於 2 重量%，較佳係少於 1 重量%，0.5 重量%之聚乙酸乙烯酯或部份經水解之聚乙酸乙烯酯。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201323450 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：101137697

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 12 日

(51) Int. Cl. :

C08F2/00 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

C09D133/08 (2006.01)

(30) 優先權：2011/10/12

歐洲專利局

11184892.5

(71) 申請人：億諾斯歐洲公司 (瑞士) INEOS EUROPE AG (CH)

瑞士

(72) 發明人：沃斯 克里斯多夫 WALLS, CHRISTOPHER (GB)；伯尼 安德魯 J BUNNEY,

ANDREW JOHN (GB)；鈕頓 毛里斯 S NEWTON, MAURICE SYDNEY (GB)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 45 頁

(54) 名稱

添加劑、包含該添加劑之組成物及其用途

ADDITIVE, COMPOSITION COMPRISING IT AND USE THEREOF

(57) 摘要

一種特別係用於氯乙烯聚合反應之防污組成物包含 a) 至少一聚丙烯酸酯(共)聚合物結合劑，及 b) 下列之至少一者(i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，(ii) 酚/甲醛之縮合物，(iii) 藉由有效之 1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及(iv) 以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之一產物，且(v) 該組成物選擇性地包含少於 2 重量%，較佳係少於 1 重量%，0.5 重量%之聚乙酸乙烯酯或部份經水解之聚乙酸乙烯酯。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101137697

※申請日：101.10.12

※IPC 分類：C08F 7/00 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

添加劑、包含該添加劑之組成物及其用途

ADDITIVE, COMPOSITION COMPRISING IT AND USE THEREOF

二、中文發明摘要：

一種特別係用於氯乙烯聚合反應之防污組成物包含

- a) 至少一聚丙烯酸酯(共)聚合物結合劑，及
- b) 下列之至少一者
 - (i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，
 - (ii)酚/甲醛之縮合物，
 - (iii)藉由有效之1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及
 - (iv)以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之一產物，且
 - (v)該組成物選擇性地包含少於2重量%，較佳係少於1重量%，0.5重量%之聚乙酸乙烯酯或部份經水解之聚乙酸乙烯酯。

三、英文發明摘要：

An antifoul composition especially for use in vinyl chloride polymerisation comprising

- a) at least one poly acrylate (co)polymer binder and
- b) at least one of
 - (i) a cross-linked product formed by reacting formaldehyde and a phenol,
 - (ii) a phenol/formaldehyde condensate,
 - (iii) a condensation product formed by reaction of an effective 1-naphthol and formaldehyde, and
 - (iv) a product based on naphthenic molecules substituted with sulfur compounds at at least one position on the aromatic structure and
 - (v) the composition optionally comprising less than 2wt%, preferably less than 1wt% 0.5wt% polyvinyl acetate or partially hydrolysed polyvinyl acetate.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001]本發明係有關於一種添加劑，包含此添加劑之組成物，及其用途。更特別地，本發明係有關於用於聚合反應水性懸浮液之方法的防污添加劑。本發明於，例如，選擇性於其它單體存在中之氯乙烯聚合反應具特別應用。

【先前技術】

[0002]已知將諸如氯乙烯之單體(其後有時稱為 VCM)之水性懸浮液聚合產生聚合物。此者之問題係一些產生之聚合物材料塗覆反應器容器及內部。此產生數種缺點，包括經反應器壁之熱轉移降低及單體耗損。再者，雖然聚合物一般係與反應器壁穩固定結合，但顆粒會被移除，影響形成聚合物之品質。

[0003]已知提供防污組成物。此等材料係塗敷於反應器壁，且抵抗聚合物塗層於反應器壁形成。此等材料之例子包括經部份水解之聚乙酸乙烯酯(其後有時稱為PVA)。此等材料之問題係於每一聚合反應批次後一般需要重新塗覆。

[0004]已企圖提供於每一聚合反應批次後無需重新塗覆之防污組成物。此等材料之例子係描述於，例如，GB 1 439 339、EP 0 052 421、JP 54 107 991，及 WO 9708210。

[0005]GB 1 439 339描述一種防污組成物，其係藉由使酚與甲醛反應而獲得。依據JP 54 107 991，此材料並非極有效，因為發生交聯作用。

[0006]EP 0 052 421描述藉由甲醛與“有效1-萘酚”反應

獲得之防污組成物。於EP 0 052 421中使用時，有效萘酚係能於2及4位置與甲醛共聚合之萘酚。因此，2及4位置係未經取代，且3位置係未經取代或未以諸如磺酸之強拉電子基團取代。

[0007]JP 54 107 991描述來自早階段之酚/甲醛縮合產物之防污組成物。依據EP 0 052 421，雖然比GB 1 439 339中所述之防污材料更佳，但此材料產生多變結果。

[0008]WO 97 08 210描述以於芳香族結構上之至少一位置以硫化合物取代之萘分子為主之防污組成物。

[0009]特別於與PVA組合使用時此等材料之問題係未與反應器壁強烈黏著。此產生數個問題。首先，需塗敷過量材料，然後廢棄。其次，生產力降低，因為自反應器壁排出之材料需被收集及移除。第三，未保持於反應器上之材料與反應物混合物混合，且會改變形成聚合物之性質。

【發明內容】

[0010]本發明因此試圖提供用於聚合諸如 VCM 之可聚合單體之改良式防污組成物，且特別是製造更能與反應器壁黏著之防污組成物。驚人地發現諸如聚丙烯酸酯(共)聚合物之丙烯酸酯聚合物改良防污組成物之滯留性質，特別是包含酚或 1-萘酚及甲醛或具有含硫取代基之 1-萘酚之縮合產物者。更驚人地發現與許多習知揭示內容之教示相反，PVA 能使防污組成物更不黏著於反應器壁。

[0011]除結合劑外，係存在一另外組份，其可選自

i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，例如，於

GB1439339 中所述

ii) 酚/甲醛之縮合物，例如，於 CA1181899 中所述

iii) 1-萘酚甲醛縮合產物，例如，於 EP0052421 中所述，

及

iv) 以硫取代之萘分子，例如，於 WO9708210 中所述

其它防污組成物亦可單獨或與組份 i) 至 (iv) 混合地使用。

【實施方式】

[0012] 此等列舉種類之防污材料的每一者將更詳細地說明：

1 經交聯之酚甲醛縮合產物

[0013] 縮合產物係自具有作為一組份之醛(較佳係甲醛)之一反應混合物形成之含有極性基團之不可溶的經交聯之聚合物材料。反應混合物之其它組份或其它組份(若多於一)之至少一者需具有多於二個反應位置，以便與醛形成一經交聯之聚合物。

[0014] "不可溶"係意指聚合物材料不會溶於用於聚合反應之水性介質(無論其係酸性、中性，或鹼性)或有機介質或不會與其等反應。

[0015] 適合之經交聯的聚合物材料包括藉由將諸如酚及對羥基苯甲酸之單體酚與醛縮合而獲得之產物，及藉由將諸如三聚氰胺、二胺基二苯基醚、尿素，及聚乙烯亞胺之極性單體或聚合物與醛交聯而獲得之材料。較佳係使用之醛為甲醛，因為經交聯之產物可以此材料輕易獲得。需

瞭解於此等經交聯之材料中之許多極性基團可能未參與交聯反應。

[0016]於鹼性(即，鹼)塗覆材料之情況，較佳係藉由使用(若需要)緩衝物或鹼性物質使聚合介質保持於大於 4 之 pH。適合之鹼性物質包括鈉、鉀、鈣，及銨之氫氧化物、碳酸鹽，及碳酸氫鹽，且緩衝物包括二鈉及單鈉之正磷酸氫鹽 (Na_2HPO_4 及 NaH_2PO_4)之混合物。

[0017]當然需瞭解反應介質之 pH 可自動地維持高於 4，於此情況，添加緩衝物或鹼性物質可能不需要。

[0018]一較佳塗覆材料係藉由使 1.2 份之聚乙烯亞胺與 5 份之甲醛反應且於 80°C 加熱 10 分鐘而獲得。另一較佳材料係藉由使 3 份之聚乙烯亞胺與 20 份之甲醛於室溫接觸而獲得。

製備例

[0019]138 克之對-羥基苯甲酸與 100 毫升之水及 100 克之 30%含水甲醛及 15 毫升之濃 HCl 於 $98-100^\circ\text{C}$ 加熱 2 小時。起始之白色固體(對-羥基苯甲酸)溶解，且於約 1 小時後，白色固體沉澱。

[0020]冷卻至約 60°C 後，連續添加 40%之含水 NaOH，至所有白色沉澱物溶解且介質之 pH 係 9.6-10 為止。此溶液稱為 A。

[0021]138 克之對-羥基苯甲酸、100 克之 30%含水甲醛混合在一起，且添加 40%NaOH 水溶液，至起始固體溶解且 pH 係 9.6-10 為止。此溶液稱為 B。

[0022]溶液 A 及 B 混合且迴流 20 分鐘。形成之濃稠紅色漿液於以稀 HCl 酸化時產生白色沉澱物。此被過濾且以水清洗。於室溫藉由使用真空泵經其吸引空氣而部份乾燥。

[0023]另一縮合產物係藉由使於甲基乙基酮內之 3 重量%二胺基二苯基醚溶液與含水甲醛接觸且加熱至 70°C 持續 30 分鐘而製備。

2 酚/甲醛之縮合物

[0024]酚/甲醛之縮合物的內容中之‘酚’用辭意指單羥基酚，諸如，酚、甲酚，及乙酚；多羥基醇，諸如，間苯二酚及氫醌；雙酚，諸如，雙酚 A；及其等之核取代產物。”
“醛”一辭意指具有至少一-CHO 基團之有機化合物，諸如，
甲、乙、及糠醛。於一較佳實施例，縮合產物係由酚及甲、乙、及糠醛(或對甲、乙、及糠醛)所構成。縮合物可藉由傳統方法製造。較佳地，酚與醛之縮合產物不應為藉由固化造成之巨分子型式，而係第一階段之主要縮合產物。於酚-甲、乙、及糠醛縮合反應之第一階段，酚醛樹脂係於鹼性催化劑存在中產生，且甲、乙、及糠醛樹脂係於鹼性催化劑存在中產生而作為主要產物。縮合反應產物較佳係甲、乙、及糠醛樹脂，其可以水溶液獲得。其可藉由於苛性鈉、苛性鉀、氨，或胺存在中將甲、乙、及糠醛添加至過量酚而製造。

[0025]當縮合產物係酚醛樹脂，產物可以鹼性水溶液或於諸如甲、乙、及糠醛之有機溶劑內之水溶的型式使用。

[0026]可添加改質劑。縮合產物係於與改質劑混合後藉由加熱而改質。對於甲、乙、及糠醛樹脂型產物，烷基酚或二羥

基酚，諸如，間苯二酚、氫醌及雙酚 A 可作為改質劑。對於酚醛樹脂型產物，可使用醛及六亞甲基四胺。

[0027]若酚-甲醛之縮合產物係甲階酚醛樹脂型，較佳係可溶於 10 重量%苛性鈉溶液。因此，此二液體需被混合形成以任何混合比率係呈均質之液體。可溶於 10 重量%苛性鈉溶液之縮合產物的平均分子量係位於相當廣之範圍。但是，較佳係使用分子係每一分子具有 1 至 20 個苯核且更佳係 5 至 10 個苯核之產物。

製備例

[0028]94 克之酚(1 莫耳)、100 克之 48 重量%福馬林(1.6 莫耳之甲醛)，及 2 克之苛性鈉(0.05 莫耳)加注至具有一迴流冷凝器之三頸燒瓶內，然後，加溫至 85°C 持續 20 分鐘，並且攪拌。混合物於 85°C 保持 3.5 小時以供反應，然後，於減壓下於此溫度濃縮至 75 重量%之固體組份為止。

[0029]獲得之甲階酚醛樹脂的黏度係依據 ASTM D 2196 使用 4 號錠子於 60 rpm 及 25°C 測量。獲得 2,500 厘泊之值。

[0030]4 克之間苯二酚添加至 50 克之甲階酚醛樹脂，然後，混合物接受增加至最高達 95°C 之溫度持續 30 分鐘，並且攪拌。混合物於 95°C 保持 10 分鐘，且縮合產物以 2 重量%之苛性鈉溶液稀釋至固體組份濃度為 5 重量%。

製備例

[0031]1128 克之酚(12 莫耳)、1203 克之 48 重量%福馬林(19.2 莫耳)，及 60 克之 40 重量%苛性鈉溶液(0.6 莫耳)被加注

至具有一迴流冷凝器之三頸燒瓶內，然後，接受最高達85°C之增加溫度持續20分鐘，並且攪拌。混合物於反應下保持於85°C持續1小時，且依據前述測量方法使用1號錠子於60rpm於80°C溫度展現10厘泊之黏度。

[0032]此縮合產物具有74重量%固體組份之濃度，且稱為G2。

製備例

[0033]1000克之縮合產物G2被加注至具有一迴流冷凝器之三頸燒瓶內，且添加100克之間苯二酚。混合物接受最高達85°C之增加溫度持續20分鐘，並且攪拌，且縮合反應於85°C持續。於此方法期間，每一者50克之四個樣品被獲得，其等藉由前述測量方法使用3號或4號錠子於60 rpm於80°C測量個別具有500、1,000、2,000及5,000厘泊之黏度。此等每一者含有76重量%固體。

製備例

[0034]每一者100克之濃縮產物G2被數度加注至具有一迴流冷凝器之三頸燒瓶內，然後，10克之氫醌添加至一燒瓶，而10克之雙酚A分開地添加至另一者。每一混合物接受最高達85°C之增加溫度持續20分鐘，且縮合反應於85°C持續至藉由前述方法使用3號錠子於60 rpm於80°C達1,000厘泊之黏度為止。其等每一者含有76重量%之固體。

製備例

[0035]18.8公斤之酚(200莫耳)、5.4公斤之間甲酚(50莫耳)、25.0公斤之48重量%福馬林(400莫耳)，及1.25公斤之

40重量%苛性鈉溶液(12.5莫耳)倒至具有一迴流冷凝器之一反應容器內，且反應於85°C之溫度進行。縮合反應於80°C之溫度保持至以前述測量方法使用3號錠子於60 rpm為基準之黏度達500厘泊為止。產物含有75重量%固體。

製備例

[0036]94克之酚(1莫耳)、100克之48重量%福馬林(1.6莫耳之甲醛)，及5.05克(0.05莫耳)之三乙基胺被加注至具有一迴流冷凝器之三頸燒瓶內，然後，加熱至85°C之溫度。混合物保持於85°C之溫度至黏度經由上述方法使用1號錠子於60 rpm達10厘泊為止。

3 萘酚及甲醛之縮合產物

[0037]有效之1-萘酚與甲醛間之縮合反應較佳係於鹼催化之反應中產生，即，藉由於鹼存在中使有效之1-萘酚與甲醛縮合。縮合反應亦可(即使由實際觀點係次佳)於以酸催化之反應進行，即，藉由於酸存在中之縮合反應。於此二情況，縮合反應係於水性介質(其視情況而定可為鹼或酸)方便地進行。縮合物之結構係未知，但不被認為係甲階酚醛樹脂或酚醛樹脂，因為此等用辭傳統上係應用於個別藉由以鹼催化之反應或以酸催化之反應製備之酚/甲醛縮合物。因此，雖然複合且不能提供明確分子結構，藉由自1-萘酚本身及甲醛於水性鹼性條件下製備的縮合物之紅外線及核磁共振光譜術之光譜分析指示縮合物不含有若產物係傳統之早階段甲階酚醛樹脂所預期之游離的甲基醇基團-即使各種不同型式之亞甲基連接被見到係存在(假設係附

接至2及4萘核位置，因為2及4甲基醇基團係於縮合反應早期被觀察到，即使此等於最終產物中已消失)。再者，藉由沸點測定術之分子量決定指示僅含有最高達三或四個1-萘酚衍生之單元的相對較小分子存在。另外，1-萘酚及甲醛似乎以實質上等莫耳之量反應形成縮合物(見其後)。因此，無甲基醇基團、分子量決定之結果，及看來係等莫耳之反應導致於此情況之產物可能係其中1-萘酚衍生之單元係於2及4核位置以橋接亞甲基基團而連接之環狀三聚物及四聚物之混合物的結論。再者，使用酸催化之縮合反應達成極相似有效產物(此被認為係與自鹼催化反應之產物相同或極相似)另外指向此等抑制積聚之產物於結構係與傳統的酚/甲醛縮合物相當不同。

[0038]此等縮合物之鹼性水溶液(若可製備)係具高度著色，通常係深藍色，且被認為此深顏色可能係由於少量無害(由抑制積聚活性之觀點)氧化產物存在。

[0039]防污物可藉由先製備有效1-萘酚/甲醛之縮合物的鹼性水溶液(若可溶於水性鹼)，其通常會來自於水性介質中之鹼催化反應形成縮合物之直接或經稀釋之溶液(鹼性催化劑係，例如，含水之NaOH、含水之KOH，或含水之NH₄OH，且自縮合反應形成之鹼性水溶液若需要係與有時易產生之任何小量的沉澱物分離)，選擇性含有添加之界面活性劑以促進縮合物之表面覆蓋容易性，將此鹼溶液塗敷至反應器內表面(例如，藉由噴灑、上漆，或溢流)且使一縮合物塗層形成而製造。以此方式塗敷溶液本身會(即，無需

進行任何進一步之需求，諸如，乾燥或沖洗-即使此等步驟若要時可被使用)造成一堅固黏著性之縮合物塗層於反應器表面上形成；但是，選擇性地，塗敷至反應器之溶液亦可含有其它有用物質，例如，添加之保護性膠體，諸如，經部份水解之聚乙酸乙烯酯(例如，藉由以保護性膠體之水溶液進一步稀釋此溶液而併入)，以便進一步增強塗層之黏著性。

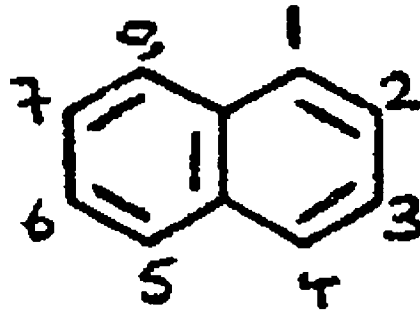
[0040]當含水之NaOH或KOH作為用於以鹼催化之縮合反應的鹼性催化劑時，較佳係每莫耳之有效1-萘酚使用0.70至0.90莫耳之NaOH或KOH(即使其它比率當然可被使用)。

[0041]若縮合反應已藉由以酸催化之反應產生(酸催化劑係，例如，含水HCl)，鹼性水溶液可藉由先隔離此產物，然後使其溶於諸如NaOH或KOH水溶液之含水鹼而產生。

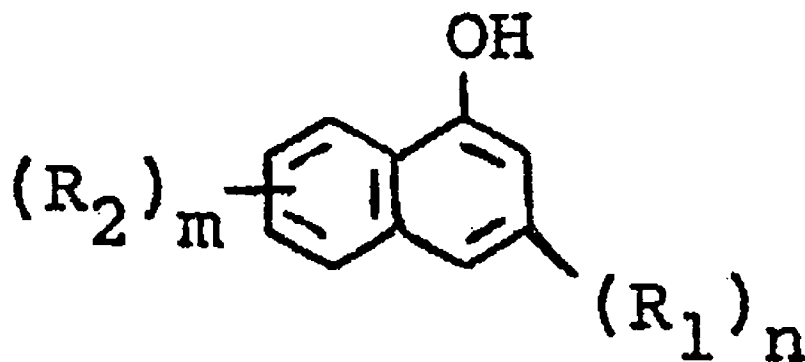
[0042]若可如此作，較佳係此防污產物以，例如，溶於諸如上述NaOH或KOH水溶液的含水鹼之鹼性水溶液塗敷至反應器內表面。此對於大部份之通常可溶於含水鹼之此等防污產物事實上係可能。但是，若塗覆產物不溶於含水鹼，其它手段可用以進行將塗覆產物塗敷於反應器內表面；例如，產物可以於有機溶劑內之溶液塗敷-雖然由於可能產生之安全危害，此對於例行之工廠規模操作係不被推薦。

[0043]需瞭解當塗覆產物以於含水鹼之溶液塗覆時，此產物可至少部份係呈鹽型式。

[0044]"有效之1-萘酚"係意指會與甲醛縮合形成具有抑制積聚活性之塗覆產物(即,可用於提供一有效抑制積聚之塗層的產物)之1-萘酚。許多1-萘酚會與甲醛縮合產生具有抑制積聚活性之產物,即使已發現並非所有1-萘酚會產生具有此活性之產物。一般,有效之1-萘酚係其中2及4核位置二者係未經取代且其中3核位置係未經取代或具有非強拉電子性之取代基的1-萘酚。作為強拉電子基團之例子,會特別提及-SO₂OH。此處有關於萘核位置而使用之編號係依據IUPAC rules, viz明確推薦者。



[0045] 較佳地,有效之1-萘酚係選自具有如下化學式者



其中，n係0或1；m係0、1、2，或3(較佳係0、1，或2)；可為相同或不同之 R_1 及 R_2 係選自鹵素(較佳係Cl)、烴基(較佳係具有1-5個碳原子之烷基)、羥基，及烴氧基(較佳係具有1-5個碳原子之烷氧基)。

[0046]有效1-萘酚之例子包括1-萘酚、1,3-二羥基萘、1,5-二羥基萘，及1,7-二羥基萘。

[0047]若謹慎地僅容許限制性地接近氧，大部份之此等縮合產物(且特別是其鹼性水溶液)可被長期貯存，且於有效性無任何顯著惡化；相信長期無限制地接近氧能逐漸積聚氧化產物，通常以於鹼性水溶液中大量沉積而表現出。

[0048]於有效1-萘酚中，1-萘酚本身因為其便宜、可輕易購得，及有效而係最佳。

[0049]當使有效1-萘酚與甲醛縮合形成用於本發明之塗覆產物，相信有效1-萘酚與甲醛係以實質上等莫耳之量一起反應以形成此產物，任何莫耳過量之維持未反應的所使用之1-萘酚及任何莫耳過量之所使用的甲醛與產物進一步反應，因此降低其產率。

[0050]因此，就形成縮合產物而言，被混合用於縮合反應之有效1-萘酚與甲醛之用量比率不被認為係特別重要，因為等莫耳反應被認為發生。但是，當明顯過量之一反應物或另一反應物被使用時，為了某些聚合反應配方，塗覆產物會與非所欲含量之污染物結合(其中會發生不利作用)，且有時(依據用以製備塗覆產物之縮合方法)係不經濟或難以移除足夠污染物以避免不利作用。因此，若偏離混

合實質上等莫耳量之有效1-萘酚及甲醛用於縮合反應，則氯乙烯聚合反應本身有時會被不利地影響，特別是若二烷基過氧二碳酸酯被作為聚合反應起始劑。使用其它起始劑(例如，月桂醯基過氧化物及偶氮化合物)之聚合反應被發現對於1-萘酚/甲醛之比率係較不具敏感性。一般而言，於此等情況，1.1/1.0至1.0/1.2，特別是1.05/1.0至1.0/1.1之莫耳比率範圍之有效1-萘酚與甲醛之縮合反應混合物係適合。最佳莫耳混合比率係實質上為1.0/1.0。

製備例1

[0051]用於本發明之縮合產物係使用下列一般化配方自1-萘酚及甲醛以鹼催化之反應製備(以各種不同規模)。

[0052]1-萘酚(x莫耳)及NaOH(0.7 x與0.8 x莫耳之間，通常係0.72 x莫耳)以1莫耳水溶液加注至一反應容器，且加熱至70°C。甲醛(y莫耳，y通常等於x)以38% w/v水溶液以滴液方式添加並且攪拌，於期間，添加速率被空制僅使溫度從70°C上升至80°C。添加期間無需外部加熱(放熱)。當所有甲醛溶液已添加(及選擇性攪拌進行另一段時間後)，反應容器之內容物於98°C加熱迴流，並且迴流30分鐘。具有約20% w/v之估算產物濃度之形成的塗覆產物鹼性溶液(深藍色)係以淨式或經稀釋而用於本發明。無論淨式或經稀釋，鹼性溶液典型上具有約13之pH。

[0053]對於大規格製備(x > 20)，約0.9 x毫升之20%界面活性劑水溶液添加至由冷卻而獲得之溶液。用以移除少量沉澱物之過濾對於此等製備有時係需要。

[0054]以25莫耳規模(即, $x = y = 25$)之典型製備現將被說明。

[0055]1-萘酚(3600克, 25莫耳)及18.0公升之1莫耳NaOH水溶液(即, 含有18莫耳之NaOH)被置於一燒瓶內(其係裝設一迴流冷凝器、溫度計, 及攪拌器), 且加熱至70°C, 並且充份攪拌。甲醛(1975毫升之38% w/v水溶液, 25莫耳)於1.5小時期間以滴液方式添加, 確保燒瓶內容物之溫度不會上升高於80°C。然後, 混合物攪拌約3小時, 於期間, 溫度降至60°C。然後, 攪拌之混合物加熱至沸騰(約98°C), 並且迴流0.5小時。冷卻時, 20毫升之20%界面活性劑水溶液被添加及攪拌於混合物內。產物係1-萘酚/甲醛濃縮物之移動深藍色溶液(pH約13), 其具有20% w/v之估算產物濃度。

製備例2及3

[0056]鹼性縮合物溶液係實質上使用製備例1之配方製備, 但使用下列經取代之1-萘酚替代1-萘酚本身。

[0057]製備例2: 1,3-二羥基萘; 規模0.025莫耳; 縮合物溶液顏色深紅。

[0058]製備例3: 1,7-二羥基萘; 規模0.25莫耳; 縮合物溶液顏色深綠色。

製備例4

[0059]製備例1之相同程序被起始地依循(以0.25莫耳規模), 但使用1,5-二羥基萘替代1-萘酚本身。於迴流期後, 形成黑色沉澱物。其不可溶於NaOH水溶液, 但可溶於諸如

丙酮之有機溶劑內。

製備例5

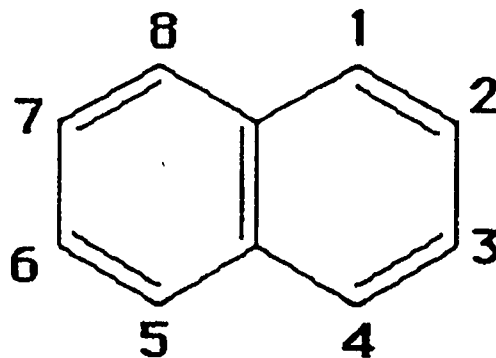
[0060]用於製備依據本發明之抑制積聚的塗覆物之塗覆產物係使用如下之以酸催化之反應製造。1-萘酚(36克，0.25莫耳)於70°C之180毫升的1莫耳HCl水溶液內攪拌。添加甲醛(19.75毫升之38% w/v水溶液，0.25莫耳)，且攪拌之混合物被加熱迴流。數分鐘後，硬的紅/棕色塊材形成。此材料被移除，清洗掉酸，乾燥，及粉碎成細微粉末。粉碎溶於180毫升之1莫耳NaOH水溶液，產生深藍色鹼性溶液，極相似於製備例1者，具有20% w/v之估算產物濃度。

製備例6

[0061]製備例1之程序被實質上依循以極大規模製備依據本發明之塗覆產物(自1-萘酚及甲醛衍生)，其中， $x = 1.11 \times 10^3$ 且 $y = 1.12 \times 10^3$ (20%界面活性劑溶液未添加)。

4 以硫取代之萘分子

[0062]此等材料包括依據此配置之萘骨架：



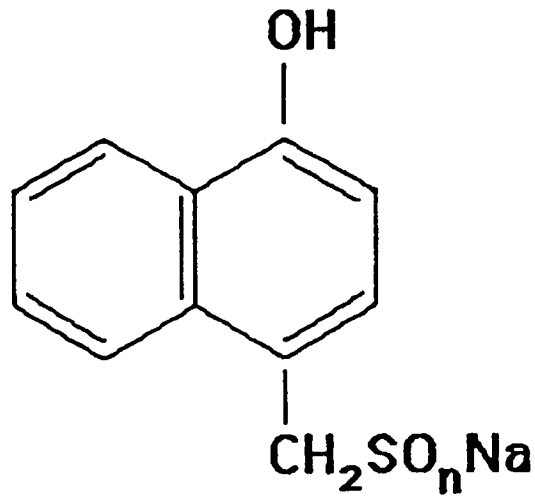
於位置1至8之至少一者係以一含硫基團取代，特徵在於其於此等基團之至少一者包含至少一硫(S)原子。

[0063]於防污材料，具有大量存在之硫，且其不表現雜質；因此，硫含量於重量需高於0.25%，較佳係高於0.85%，最佳百分率係9.3%。

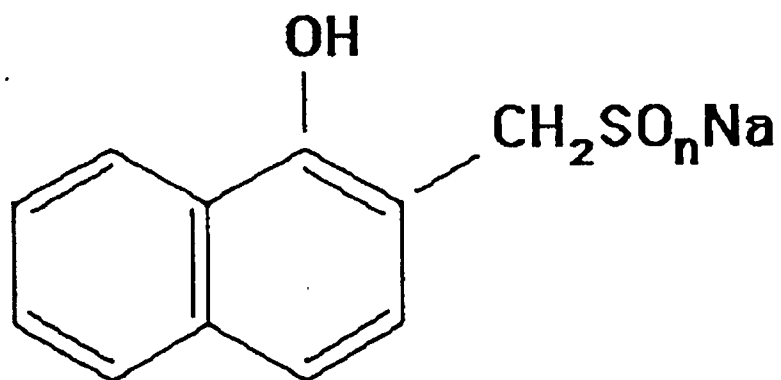
[0064]有利地，硫基團可與氧(O)結合。有利地，此基團特徵在於存在 SO_n ，其中， n 可為2或3。更佳地，此基團特徵在於存在 SO_nNa 基團，其中， n 可為2或3。

[0065]良好活性係藉由對萘結構添加磺基團及亞磺基團而獲得，其等可為鈉鹽型式，諸如， $-\text{CH}_2\text{SO}_n\text{Na}$ ，於萘環之2、3或4位置以單一基團，或若結合二個此結構，係呈 $-\text{CH}(\text{SO}_n\text{Na})-$ 之型式。

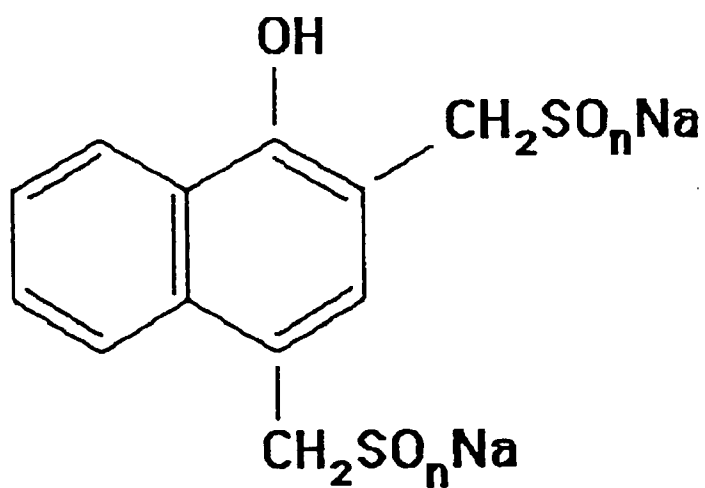
[0066]較佳例子包含



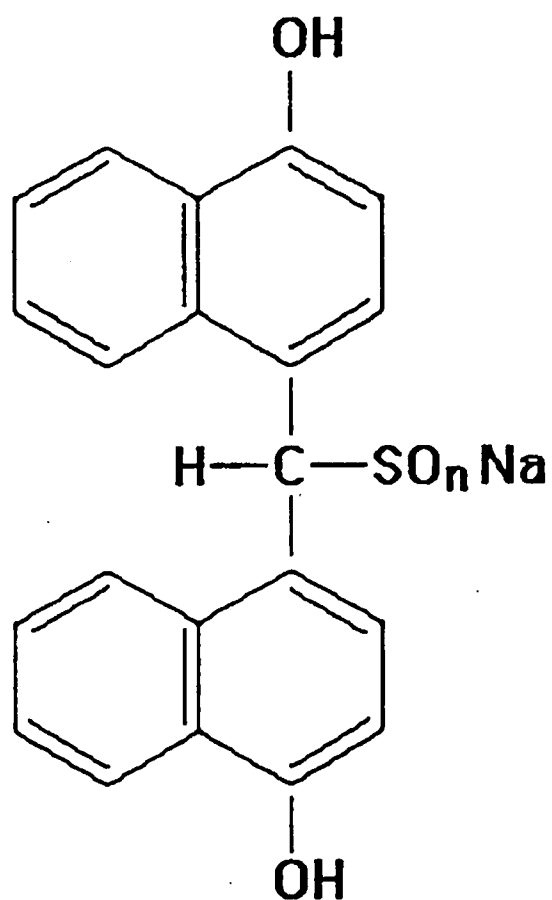
其中， n 可從2至3變化。



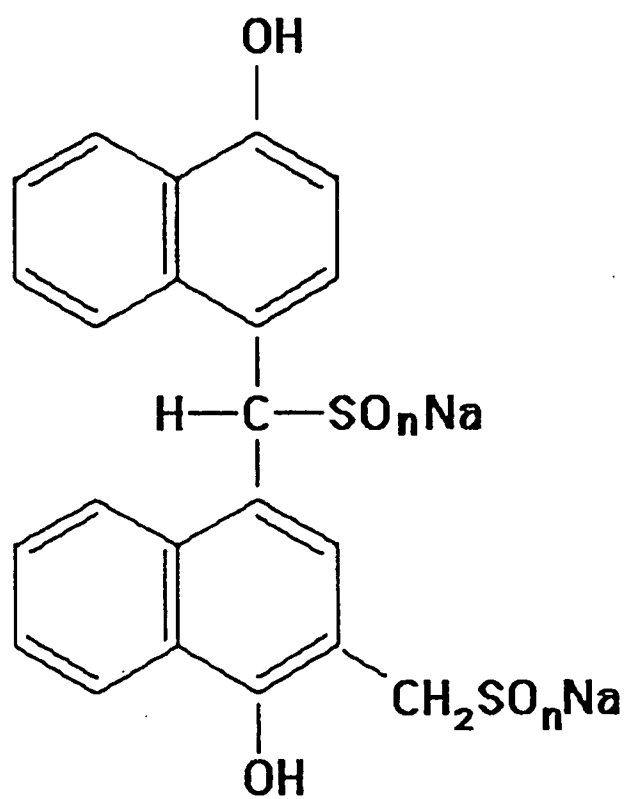
其中，n可從2至3變化。



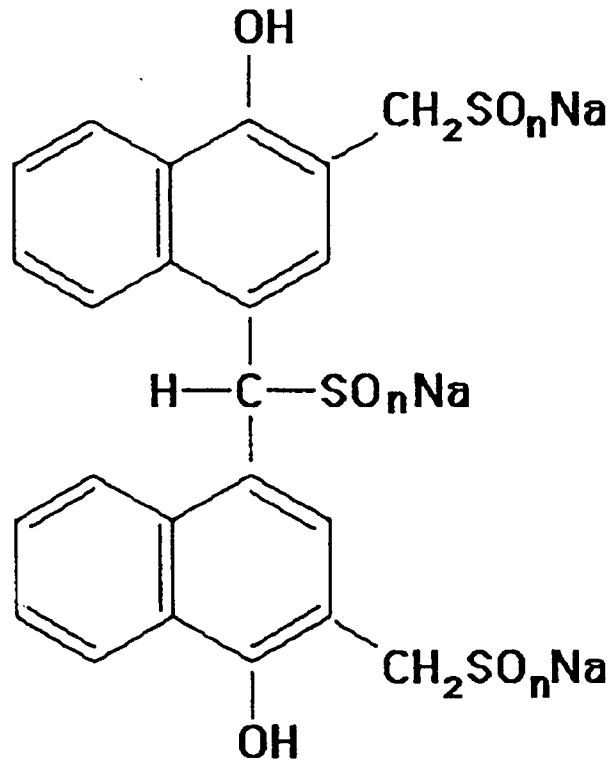
其中，n可從2至3變化。



其中，n可從2至3變化。



其中， n 可從2至3變化。



其中， n 可從2至3變化。

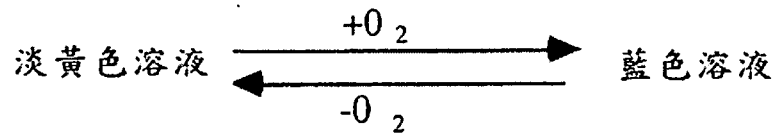
防污產物之形成：

[0067]此等材料可藉由具有萘(芳香族)結構之產物(諸如， α 萘酚型)與羥基甲烷亞磺酸鈉 CAS 編號 149-44-0(6035-47-8，以二水合物)反應而獲得。

[0068]羥基甲烷亞磺酸鈉與 α -萘酚以1至1.5之重量比率於10至50%水溶液反應，且使此溶液於氮氬圍內且於鹼性環境(pH 11-13)達40°C與100°C間之溫度，形成依據本發明之新穎產物。

[0069]因此獲得之產物溶液係色清且淡，但於氧存在中，些微氧化，變成微藍色。若與氧之接觸中斷，產物變回其原始淡透明外觀。

[0070]可逆式顏色變化之原因可能係由於亞磺或磺官能性存在。



[0071]產物亦可藉由以羥基甲基磺酸鈉CAS編號：870-72-4替代羥基甲烷亞磺酸鈉而製造。另外，亦可使甲醛與連二亞硫酸鈉CAS編號7775-14-6反應，然後，形成之產物與含有萘骨架之材料(諸如，1-萘酚)反應。

製備例

[0072]於裝設具有範圍為20至40rpm的速度之一錨式攪拌器之一8000公升不銹鋼反應器內，於精確氮氣流下裝填1200公斤之水，180公斤之30% NaOH溶液，270公斤之1-萘酚。

[0073]使溫度達90°C，且於2小時期間，添加900公斤之31.5% w/w 羥基甲烷亞磺酸鈉水溶液。

[0074]溶液於90°C保持12小時，然後，添加190公斤之30% NaOH水溶液，形成澄清之黃色溶液。

結合劑

[0075]結合劑係丙烯酸酯聚合物。其可為丙烯酸之均聚物或共聚物或丙烯酸之酯類。與苯乙烯之共聚物(諸如，苯乙烯-丙烯酸酯共聚物)係較佳。苯乙烯-丙烯酸酯共聚物之例子係CAS編號：25767-47-9，諸如：2-丙烯酸，丁酯，與乙烯基苯之聚合物，丙烯酸丁酯，與苯乙烯之聚合物(8CI)；苯，乙烯基-，與2-丙烯酸丁酯之聚合物(9CI)；苯乙烯，與

丙烯酸丁酯之聚合物(8CI)；290D；95J-APR7446；AC 80；
ACR 1555；Acronal 230D；Acronal 290D；Acronal 295D；
Acronal 296D；Acronal 320D；Acronal 4D；Acronal 725S；
Acronal NX 4748X；Acronal NX 4787；Acronal NX 4787X；
Acronal PR 8689；Acronal S 305D；Acronal S 430P；Acronal
S 559；Acronal S 702；Acronal S 728；Acronal S 760；Acronal
S 790；Acronal V 271；AcryGen 4096D；AcryGen 4660；
Acrybase ZSR 1005；Akroplen 2；Almatex CPR 100；Axilat
DS 910；BB 01；BN 0107；Basoplast PR 8152；山萘醇山
萘酸酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物；丙烯酸丁酯-苯乙烯共
聚物；丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物；CPR 100；CPR 250；CPR
300；CS 40；CS 40(低收縮添加劑)；Cevian A 46701；Craymul
2423；DL 420；DM 60；Dow Latex DL 420；Elotex BN 0107；
Ercusol A 5250；FSR 051；FSR 053；Finndisp A 10；Finndisp
A 6000；Fulutex PN 3716G；GD 86B；Hexatec H 658-81；
Himer SB 101；Himer SB 305；KD 350；KEY 1000；LL 990；
Lenteks A 7；MK 9472；MP 1SM631G；Mowilith DM 60；
Nikalite X；PA 805；PSB 2700；PSB 2931；Piccotoner 1221；
Piccotoner 1278；Pliolite Ultra 100；Pliotone 2102；Pliotone
PTR 7767；聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯)；Polyform 1V；Primal EP
4030；RCI 2671；RCS 1-33；RP 70；RP 70(丙烯聚合物)；
Rhodopas DS 910；Rhodopas GS 125；Rhoplex EP 4030；
Rhoximat DS 910；Robond 6114；S 559；S 790；SABU；
SB 101；SC 001；SC 008；Sokrat 4924；Sokrat LX 75；苯

乙烯-丙烯酸丁酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸丁酯聚合物；苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸正丁酯聚合物；TL 3；TL 3(聚合物)；TSF 2；TSF 2(聚合物)；Texicryl 13-092；Texicryl TD 6213；Ucar 123；Ucar 481；Ucar DL 420G；Uramul SC 70；V 271；Vinnapas LL 512；Vinnapas LL 9400；Vinnapas LL 990；XPA 4165；丙烯酸正丁酯-苯乙烯共聚物；丙烯酸正丁酯-苯乙烯聚合物。特別適合之聚丙烯酸酯(共)聚合物係可自BASF獲得之ACRONAL 290D。其它丙烯酸酯可包括CAS註冊編號：25686-45-7，2-丙烯酸，與2-丙烯酸丁酯及2-丙烯腈丙烯酸之聚合物，與丙烯腈及丙烯酸丁酯之聚合物(8CI)；2-丙烯腈，與2-丙烯酸丁酯及2-丙烯酸之聚合物(9CI)；2-丙烯酸，丁酯，與2-丙烯腈及2-丙烯酸之聚合物(9CI)；丙烯酸丁酯，與丙烯酸及丙烯腈之聚合物(8CI)；丙烯腈，與丙烯酸及丙烯酸丁酯之聚合物(8CI)；Acronal A 378；丙烯酸-丙烯腈-丙烯酸丁酯共聚物；丙烯酸-丙烯腈-丙烯酸丁酯聚合物；丙烯酸-丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物；BNK 206；BNK 246；BNK 306；BNK 406；丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸共聚物；丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸聚合物；HTR 280DR；JSR-PAR 1H；Rikabond ET-L 924-1。另一特別適合之丙烯酸酯係Acronal A378。可為適合之其它共聚物係丙烯酸羥基丙基，丙烯酸羥基乙基酯，CAS編號25133-97-5之丙烯酸酯共聚物，丙烯酸酯/羥基酯丙烯酸酯共聚物，CAS 25067-02-1之丙烯酸酯/VA共聚物。此等材料之混合物亦可被使用。聚丙烯酸酯(共)聚合物較佳係以水為

主之丙烯酸分散液及形成膜之(共)聚合物。

[0076]典型上，縮合產物或經硫取代之1-萘酚對諸如聚丙烯酸酯(共)聚合物之結合劑之重量比例係於3:1至30:1之範圍，例如，5:1至15:1，諸如，約10:1。

[0077]方便地，本發明之組成物可藉由使於水中之防污組成物的混合物與於水中之結合劑(例如，聚丙烯酸酯組成物)摻合產生本發明之組成物而製備。較佳地，本發明之組成物具有範圍為9至14，較佳係10至14，之pH，範圍1-10 mPas，較佳係1至8，之黏度，且乾燥固體含量係於1-20重量%，較佳係1至10，之範圍。

[0078]黏度係藉由下列方式測量：

1.設備

1.1 Haake黏度計型號7L Plus，其係裝設一完整錠子組。

1.2 Haake低黏度接頭錠子組。

1.3 能被控制於23 °C±1之恆溫浴。

1.4 溫度，精確度1°C。

1.5 碼表。

1.6一般之實驗室玻璃器皿。

2.程序

2.1 打開黏度計，且依循顯示指示使其至自動零(auto zero)。

2.2 使用儀器控制顯示器選擇下列條件：

· 錠子： n° LCP

· 馬達速度： rpm 60

· 測量模式 mPa.s

2.3 於一量筒內，倒入20毫升之樣品。將此樣品倒入低黏度管接頭內。將此管置於環圈/浴內。使樣品達23°C(±1)之溫度。

2.4 將錠子置於樣品內(小心除去所有氣泡)且將其與黏度計連接。連接此錠子時小心。

2.5 檢查錠子被浸入正確深度及黏度計之水平氣泡於中央：若需要時調整。

2.6 同時啟動黏度計馬達及碼表。

等20秒，然後直接自儀器顯示器讀取黏度值及力矩。

3.結果

Haake黏度值係以mPa.s表示。此數值可直接自儀器顯示器取得。

4.決定準確率

±10%

0079乾燥固體含量係使用下列方式測量：

1. 設備

1.1 空氣循環爐

1.2 分析天平(準確度：1毫克)

1.3 一般之實驗室玻璃器皿

2.程度

每一決定需進行兩次。

2.1 對一經清理之平玻璃容器(約10 cm直徑)稱重，並記下重量(P1)。

2.2 將1至2克之樣品稱入容器內；記下重量(P2)。

2.3 將容器置於150°C之爐內。使溶劑蒸發30分鐘。

2.4 將容器自爐取出，且使其於一乾燥器內冷卻15分鐘。

2.5 將具有固體物料之容器稱重(P3)。

3.結果

結果係以固體含量之%表示。

$$(P3 - P1)/(P2 - P1) \times 100\% \text{ 固體}$$

其中(P3 - P1) = 乾燥物料含量，克

$$(P2 - P1) = \text{樣品含量，克}$$

4.決定之準確率

±1%(相對)

[0080]若本發明之組成物具有於此等範圍內之性質，貯存穩定性、處理，及塗敷輕易性(諸如，能將防污劑噴灑至反應器壁)係特別良好。

[0081]其它材料可存在。例如，抗氧化劑、螯合劑、消泡劑、表面張力降低劑、穩定劑，及pH調節劑之一或多者。此等係於後更詳細地探討。需瞭解可以任何可相容之組合自每一類不選擇，選擇一種或多於一種之材料。

[0082]防污組成物易氧化。氧化會賦予形成產物非不合意的顏色。為降低氧化，本發明之組成物可於低濃度分子氧下製備及貯存。例如，組成物可於氮氣下製備及貯存。氧化作用亦可藉由添加抗氧化劑而降低。較佳地，抗氧化劑之量被選擇，使得於曝露於空氣中時，產物最終顏色持

續至少30分鐘不會改變。但是，抗氧化劑並非必要。無抗氧化劑時，本發明之組成物易呈藍色乳化物，且於抗氧化劑存在中，易呈綠色乳化物。雖然組成物可於無抗氧化劑中使用，但較佳可使用抗氧化劑，因為此可於塗層自反應器剝離時，進一步降低存在於白色PVC聚合物之暗色塗覆材料發生。當與聚丙烯酸結合劑使用時，此防污劑與反應器壁之改良結合性亦降低發生防污塗層自反應器壁剝離及以任何有色材料污染白色PVC聚合物，藉此降低使用抗氧化劑之必要性。

[0083]於本發明之某些實施例，諸如EDTA之螯合劑可存在，且此等亦可用以增強顏色穩定性。

[0084]於本發明之某些實施例，消泡劑存在。熟習此項技藝者會不具困難地選擇適合消泡劑。適合消泡劑之一例子係乙醇。熟習此項技藝者會不具困難地選擇其它適合消泡劑。

[0085]於本發明之某些實施例，穩定劑可存在。除使組成物穩定以抵抗氧化及變色之材料外，其它穩定劑可存在。作為非限制性例子，可包括有效降低沉降或相分離之貯存穩定劑或凍融穩定劑。穩定劑之例子包括黃原膠、南蔞(nansa)(即，烷基苯磺酸及鹽類)、醇類(諸如，甲醇及異丙醇)，及經部份水解之聚乙酸乙烯酯“PVA”。以Acronal 290D製備之配製物被發現提供良好貯存穩定之配製物。

[0086]此組成物可呈一包裝件型式，其中，所有成份混合在一起；或呈多包裝件型式，例如，二包裝件型式，其

中，結合劑係於第一包裝件，且其它成份係於第二包裝件。二包裝件型式對於具有限貯存穩定性之組成物係特別有用。

[0087]雖然 PVA(此用辭包括聚乙酸乙烯酯及經部份水解之聚乙酸乙烯酯)已被作為防污劑並可用於本發明組成物，但其並非特別佳，因為驚人地發現通常降低與反應器壁之黏著性。此外，製備PVA溶液需要將水加熱使PVA固體溶解，且增加製造時間及費用，而較佳之聚丙烯酸酯(共)聚合物可以“原樣”使用。若PVA存在，其典型上會包含少於組成物之10重量%，諸如，少於5重量%，例如，少於2重量%，諸如，少於1重量%，諸如，少於約0.5重量%之PVA，例如，0.4重量%，諸如，0.3重量%或0.2重量%，或更少。於某些實施例，防污組成物係實質上無PVA。但是，需清楚地瞭解低或無PVA含量僅於防污組成物係較佳。VCM之聚合反應一般係於作為一級與二級懸浮劑之PVA存在中進行，但聚合反應發生。如於後所解釋，將本發明之組成物塗敷於表面係發生於進行聚合反應之前及VCM與伴隨之PVA被引至反應器內之前發生。

[0088]於本發明之另一方面，提供一種防污組成物，其含有諸如聚丙烯酸酯共聚物之丙烯酸酯聚合物，及下列之至少一者

- (i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，
- (ii)酚/甲醛之縮合物，
- (iii)藉由1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及

(iv)以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之產物。

[0089]於2.0重量%，例如，少於1.0重量%，諸如，少於0.5重量之PVA。此組成物可呈一包裝物型式，其中，所有成份混合在一起；或呈多包裝物型式，例如，二包裝物型式，其中，丙烯酸酯聚合物係於第一包裝物，且選自(i)至(iv)之其它成份係於第二包裝物。

[0090]熟習此項技藝者於設計製造本發明組成物之方法會具有極少困難。例如，形成下列之至少一者之溶液或分散液

(i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，

(ii)酚/甲醛之縮合物，

(iii)藉由1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及

(iv)以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之產物，且聚丙烯酸酯(共)聚合物係以，例如，水溶液添加，同時使混合物之Ph維持於至少pH 9。於較佳實施例，抗氧化劑係於添加聚丙烯酸酯(共)聚合物前添加至此溶液。諸如消泡劑之其它組份可於聚丙烯酸酯(共)聚合物之前或之後添加。

[0091]一般，聚丙烯酸酯(共)聚合物會包含防污組成物之0.5-10重量%。

[0092]本發明之組成物係於聚合反應前塗敷至反應器表面。精確塗敷方式對本發明並不重要且可為，例如，藉由噴灑、上漆，或溢流。於本發明之某些實施例，塗敷係

於水蒸氣存在中進行。於本發明之某些實施例，本發明之組成物接受乾燥步驟，但水蒸氣或乾燥皆非必要。欲被使用之塗覆產物的量並不太重要，即使塗層不應太重(以避免使聚合物受污染之任何可能性)，亦不要太輕使有效之積聚抑制性未被達成；明顯地，此等限制會依據各種不同因素(例如，聚合反應方式引起積聚形成達最少或較大程度之趨勢--特別是以使用之起始劑，及反應器表面的品質而言)而有相當程度改變。一般而言，正常係塗敷一體積之具適當濃度的塗覆產物(例如，藉由噴灑、上漆，或溢流-於大規模操作通當係藉由噴灑)，此體積係足以均勻塗覆反應器內表面；此當然會依據反應器尺寸而改變。發現方便地係將一低至中等濃度之分散液塗敷至反應器表面且儘可能少地塗敷，伴隨達成可接受之表面覆，及對欲被使用之反應器/聚合反應方式係適當之有效塗層重量；塗敷設備(通當係噴灑裝置)之效率某些程度當然會決定可被使用之分散液最小量(再者，需瞭解由於經由，例如，排水而引起之損失，正確塗敷的塗覆產物之量可能大於最後留於反應器表面上者)。

[0093]於本發明之其它實施例，組份係保持分開。於第一步驟，聚丙烯酸酯共聚物之水溶液或分散液係例如上述般塗敷於反應器壁。使此材料排水或乾燥。其後，例如於WO97 08 210、GB 1 439 339、JP 54 107 991或EP 0 052 421中所述之傳統防污組成物可例如於上所述般塗敷，且使其排水或乾燥。

[0094]本發明之組成物於經處理之表面上產生強烈黏著性之防污塗層。於許多情況，塗層於經過數次(諸如，3次或更多，4次或更多，或5次或更多，或6次或更多，諸如，10次)VCM聚合反應處理會維持其防污性質。

[0095]本發明之組成物亦可用於其它功能，諸如，防腐蝕劑或阻燃劑。典型上，較舊的反應器會遭受聚合物積污垢及腐蝕之組合。本發明之組成物較佳地係包含此縮合物、抗氧化劑、金屬螯合劑，及丙烯酸酯之組合。雖然吾等不欲限此理論所約束，但相信藉由清除高度氧化基團限制腐蝕速率，抗氧化劑可降低還原氧化活性金屬中心之氧化態，金屬螯合劑與金屬結合，且使此等較不具氧化還原活性，且丙烯酸酯會促進保護膜形成。再者，此等組份具有不同化學性質，諸如，pH 依賴性(pKa)及水溶性，但吾等驚人地發現藉由小心控制pH、添加順序，及降低PVA量(於製備防污劑期間)，可形成一穩定溶液。

[0096]本發明之組成物較佳地係用於在聚合反應中避免腐蝕或積污垢，但亦可用於廣範圍之其它應用，例如，用以保護船水面下之表面的塗層。

[0097]聚合反應方法可為用於乙烯系單體聚合反應之任何製造方法。適合方法可包括用於製造聚氣平、懸浮聚苯乙烯及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、高衝擊性聚苯乙烯、經膨脹之聚苯乙烯(EPS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯、腈-丁二烯橡膠、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯即

“VAM”共聚物，及乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物之方法。用於製造聚氯平、懸浮聚苯乙烯，及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)之方法係較佳。

[0098]適合之聚合反應條件較佳係其中反應溫度係從40至200°C之方法。從40至100 °C之溫度係更佳。

[0099]適合方法係批式或連續方法。批式方法係較佳。

[0100]聚合反應pH範圍可為從pH 2至14。較佳之反應pH係少於8。

[0101]聚合反應可藉由任何數量之自由基聚合反應方法，例如，塊狀、溶液、凝膠、懸浮或乳化聚合反應。懸浮係較佳。

[0102]乙烯系單體可選自苯乙烯、乙烯、丙烯、丁二烯、異戊二烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己內醯胺、四氟乙烯、氯化亞乙烯、乙烯基磺酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基甲基醚、乙烯基環己烷、丙烯醛、乙烯基丁基硫醚、乙烯基乙基酮、乙烯基吡啶、乙酸烯丙酯、烯丙醇、烯丙胺、馬來酸、馬來酸酐。

[0103]可聚合單體之聚合反應方法最佳係用於氯乙烯聚合反應之方法。“氯乙烯聚合反應”係意指氯乙烯之均聚合反應，氯乙烯與可與其共聚合之一或多種共單體之共聚合反應，於預形成聚合物存在中(選擇性係於接枝劑存在中)聚合氯乙烯以形成接枝型氯乙烯聚合物。(可與氯乙烯共聚合之)共單體之例子包括乙烯基酯(諸如，乙酸乙烯酯)、丙烯酸系酯(諸如，丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸丁酯)、丙烯酸系

腈(諸如，丙烯腈及甲基丙烯腈)、不飽和二酯(諸如，馬來酸二乙酯)、烯丙酯(諸如，乙酸烯丙酯)、 α -烯烴(諸如，乙烯及丙烯)、乙烯基醚，及苯乙烯化合物。用於形成接枝型氯乙烯聚合物之預形成聚合物之例子包括丙烯酸系酯聚合物，(諸如，聚丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸2-乙基己酯)，及烯烴/乙烯基酯共聚物(諸如，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。較佳係應用本發明製造含有至少50莫耳%，且更佳係至少80莫耳%，之自氯乙烯衍生之單元的聚合物。

[0104]當應用於製造含有3-20莫耳%之乙酸乙烯酯單元的氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物時，本發明之方法係特別有用，因為無論如何當使用已知之積聚抑制劑時通常係格外地難以獲得用以製造此等共聚物之一致性無積聚的方法。

[0105]任何適合懸浮劑可用於依據本發明之於水性懸浮液之聚合反應。關於氯乙烯聚合反應，特別較佳之懸浮劑係具各種水解度之聚乙酸乙烯酯及水溶性纖維素酯。若有的話，此等懸浮劑可與次要懸浮劑一起使用。使用量可廣泛變化，且以使用之氯乙烯計算，一般係0.05與1.5重量%之間。

[0106]單體可溶之任何適合的自由基聚合反應起始劑可用於在水性懸浮液之聚合反應。關於氯乙烯聚合反應，特別例子包括過氧化合物，諸如，二第三丁基過氧化物、月桂醯基過氧化物，及乙醯基環己基磺基過氧化物，偶氮化合物，諸如，偶氮雙異丁腈，及2,2'-偶氮-雙-2,4-二甲基

戊腓。特別適用於氯乙烯聚合反應之單體可溶的自由基聚合反應起始劑係二烷基過氧二碳酸酯("烷基"一辭包括"環烷基")，其烷基基團含有最高達20個碳原子，諸如，二乙基過氧二碳酸酯、二異丙基過氧二碳酸酯、二(十六烷基)過氧二碳酸酯，及雙(4-第三丁基環己基)過氧二碳酸酯，及偶氮化合物，諸如，2,2'-偶氮-雙-2,4-二甲基戊腓，及偶氮雙異丁腓。此等起始劑可以傳統量使用--一般而言，以氯乙烯計算，係從0.01至1重量%。

[0107]依據本發明之聚合反應的操作條件可為慣用次相關聚合反應者。例如，對於氯乙烯聚合反應，聚合反應溫度一般係於40°C至80°C之範圍，且壓力一般係低於20 kg/cm²。

[0108]於此使用時

[0109]"乙烯系單體"意指含有一或多個可聚合之碳-碳雙鍵的單體。

[0110]"避免"意指避免及抑制。

[0111]"結污垢"意指非所欲之聚合反應，使得聚合物沉澱於反應器壁上或使處理設備結污垢，導致設備停機且需要清理以移除聚合物污垢。

[0112]結污垢亦可包括其它型式之非所欲聚合反應，諸如，"爆米花"形成。於製造烯烴，由於在聚合反應結束後之精製及回收步驟或回收未改變單體的步驟之烯烴聚合反應，具多孔性三維結構之所謂的爆米花聚合物偶然且非罕見地於裝置內發生。爆米花聚合物係於氣相及液相發生。

爆米花聚合物沉積形成"籽"其會持續繁殖。爆米花聚合物因此黏著及污損安裝於用以精製及回收製得之烯烴的系統內之熱交換器、蒸餾塔，及管線，且使精製操作之效率惡化。此通常阻塞此裝置及其管線。於極端情況，聚合物繁殖期間產生之機械壓力會使裝置變形及破裂。爆米花聚合物快速繁殖的原因係當聚合物生長時，基活性位置於聚合物內部新形成，且聚合物自新形成之基活性位置達成生長。

[0113]本發明之特別實施例現將藉由非限制性地參考範例而探討。

範例1

[0114]a) 33.3克之 20重量%固體含量之鹼性水溶液及 pH 13之防污劑(聚縮合物)係如上之製備例1所述般自1-萘酚與甲醛反應產生暗綠色溶液而製備。

[0115]b) 聚丙烯酸酯共聚物(Acronal 290D ex BASF 以49 - 51重量%的固體含量之水性分散液供應)以水從50%稀釋成2重量%溶液，且33.3克之2重量%溶液添加至33.3克之步驟(a)的混合物。混合物形成乳化物。

[0116]c) PVA粉末(99%水解)於90°C之水溶解2小時產生2.7重量%之溶液，使其冷卻至室溫。然後，PVA溶液(33.3克)添加至步驟(b)之混合物。

[0117]為使氧之存在達最小，反應較佳係於氮氣下實施。

[0118]範例1之組成：

聚縮合物 6.6重量%， Acronal 290D 0.67重量%，

PVA 0.9重量%

範例2

[0119]重複範例1，但未添加PVA。溶液藉由添加額外之水而構成總量100克。

[0120]範例2之組成

聚縮合物 6.6重量%，Acronal 290D 0.67重量%

範例3(比較)

[0121]重複範例1，但未添加PVA或Acronal。

[0122]範例3之組成

聚縮合物 6.6重量%，

範例4(比較)

[0123]重複範例1，但未添加Acronal。

[0124]溶液係藉由添加額外之水而構成總量100克。

[0125]範例4之組成

聚縮合物 6.6重量%，PVA 0.9重量%

防污劑性能測試程序

[0126]防污劑塗覆於代表一反應器內表面之一不銹鋼板上。與此表面具良好黏著性之一均勻層被獲得，其係以無材料於此板往下流而證明。

[0127]然後，以防污劑塗覆之板置於反應器內抵頂反應器壁。

[0128]然後，於水性懸浮液內之氯乙烯聚合反應於此反應器內實施。聚合反應結束後，打開反應器，且排放聚合物漿料。

[0129]然後，金屬板自反應器移除且檢測PVC聚合物積聚，及置回反應器內(於反應器以水清洗後)。防污劑覆蓋率%及PVC積聚覆蓋率%係藉由視覺評估而決定。

[0130]然後，開始第二聚合反應。因此，總量最高達5次聚合反應被實施，且下列測量被實施。

結果

表1 5次重複聚合反應後防污劑之滯留

範例	防污劑覆蓋率%				
	聚合反應1	聚合反應2	聚合反應3	聚合反應4	聚合反應5
1	100	60	50	40	40
2	100	90	90	90	90
3	90	40	20	10	5
4	80	50	40	30	30

表2 5次重複聚合反應後於板上之PVC積聚

範例	PVC積聚覆蓋率%				
	聚合反應1	聚合反應2	聚合反應3	聚合反應4	聚合反應5
1	0	5	5	20	50
2	0	0	0	0	0
3	5	10	20	50	55
4	0	5	10	45	50

[0131]由此等結果清楚地係本發明之組成物顯著地係比其中無聚丙烯酸酯之習知技藝組成物更佳。此外，結果證實聚丙烯酸酯結合劑於無PVA時係較佳地實施。此差異係商業上所欲的，因為其不僅由將防污組成物添加至反應

器之時間而且由反應器需靜置使過量防污組成物排掉之時間增加反應器利用性。此於每一批次在反應器週期時間可為2- 5%等級之降低，例如，每360分鐘之反應器週期時間節省7-10分鐘。

[0132]此亦能導致整體生產力增加。例如，以反應器非因防污物重新塗覆、防污排放，及反應器清理而未操作時之停機時間而言之生產力對於，例如，2、3、4、5、6、7、8、9、10或更多之一系列連續性聚合反應批次係大於90%。

[0133]再者，發現B*黃色指數方法，使用本發明組成物獲得之PVC係比於以習知技藝防污組成物處理之反應器內聚合VCM而獲得之PVC更白。對於PVC濕濾餅，藉由B*黃色指數方法測得之VC顏色的白色度典型上係降低50%，且亦會改良廢水顏色。

[0134]此外，吾等發現聚丙烯酸酯(共)聚合物之存在增加對氧存在之穩定性(即，1-萘酚及甲醛縮合物典型上觀察到之變成暗藍色溶液之顏色變化速率降低)。此轉而對白色PVC乾燥聚合物之增加白色度之益處提供進一步貢獻，且使此方法於防污組成物之裝瓶或包裝期間更不具敏感性。

[0135]其它丙烯酸酯共聚物s亦使用如上之方法測試。Acronal A378(具丙烯腈及丙烯酸丁酯之共聚物)被發現亦改良防污劑於反應器壁上之滯留且降低PVC積聚。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種聚丙烯酸酯(共)聚合物之用途，係在於避免用於可聚合單體的聚合反應之反應器結污垢。
2. 如申請專利範圍第1項之用途，其中，該可聚合單體包含氯乙烯。
3. 一種組成物，包含：
 - a) 至少一聚丙烯酸酯(共)聚合物結合劑，及
 - b) 下列之至少一者
 - (i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，
 - (ii)酚/甲醛之縮合物，
 - (iii)藉由有效之1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及
 - (iv)以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之一產物，且
 - (v)該組成物選擇性地包含少於2重量%，較佳係少於1重量%之聚乙酸乙烯酯或部份經水解之聚乙酸乙烯酯。
4. 如申請專利範圍第3項之組成物之用途，係在於避免用於可聚合單體的聚合反應之反應器結污垢。
5. 如申請專利範圍第3項之組成物之用途，係作為一防腐蝕劑。
6. 如申請專利範圍第3項之組成物，該結合劑係選自由下列所構成之聚丙烯酸酯(共)聚合物：2-丙烯酸，丁酯，與乙烯基苯之聚合物，丙烯酸丁酯，與苯乙烯之聚合

物；苯，乙烯基-，與2-丙烯酸丁酯之聚合物；苯乙烯，與丙烯酸丁酯之聚合物；山萘醇山萘酸酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物；丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物；丙烯酸丁酯-苯乙烯聚合物；聚(丙烯酸丁酯-苯乙烯)；苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸丁酯聚合物；苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸正丁酯聚合物；丙烯酸正丁酯-苯乙烯共聚物；丙烯酸正丁酯-苯乙烯聚合物；2-丙烯酸，與2-丙烯酸丁酯及2-丙烯腈丙烯酸之聚合物，與丙烯腈及丙烯酸丁酯之聚合物；2-丙烯腈，與2-丙烯酸丁酯及2-丙烯酸之聚合物；2-丙烯酸，丁酯，與2-丙烯腈及2-丙烯酸之聚合物；丙烯酸丁酯，與丙烯酸及丙烯腈之聚合物；丙烯腈，與丙烯酸及丙烯酸丁酯之聚合物；丙烯酸-丙烯腈-丙烯酸丁酯共聚物；丙烯酸-丙烯腈-丙烯酸丁酯聚合物；丙烯酸-丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物；丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸共聚物；丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸聚合物；丙烯酸羥基丙基，丙烯酸羥基乙基酯，丙烯酸酯/羥基酯丙烯酸酯共聚物，及丙烯酸酯/VA共聚物。

7. 一種可聚合單體之聚合反應方法，其中，該聚合反應係於在內表面上已塗覆如申請專利範圍第3項之防污劑之一聚合反應器內實行。
8. 一種降低可聚合單體係於其內聚合之反應器結污垢之方法，包含步驟
 - i)將至少一聚丙烯酸酯(共)聚合物之一水性分散液或溶

液塗敷至該反應器之一壁，及

ii)將包含下列之至少一者之一防污組成物之一塗層塗敷至該經塗覆之反應器壁，

(a)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，

(b)酚/甲醛之縮合物，

(c)藉由有效之1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及

(d)以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物取代之萘分子為主之一產物。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，係於缺乏1.0重量%或更多之聚乙酸乙烯酯或部份經水解之聚乙酸乙烯酯中實施。

10. 一種用於可聚合單體的聚合反應之批式方法，包含步驟：

1)以包含聚丙烯酸酯(共)聚合物之一防污組成物塗覆一反應器之內表面，及

2)於該反應器內聚合複數批次之可聚合單體。

11. 一種製造如申請專利範圍第3或4項之防污組成物之方法，包含步驟

a)提供下列之至少一者於水中之溶液或分散液

(i)藉由甲醛與酚反應形成之一經交聯的產物，

(ii)酚/甲醛之縮合物，

(iii)藉由1-萘酚與甲醛反應形成之一縮合產物，及

(iv)以於芳香族結構上之至少一位置係以硫化合物

取代之萘分子為主之一產物，及

b)添加一結合劑，同時

c)選擇性地使該混合物之pH維持高於pH 9。

12. 一種包含聚丙烯酸酯(共)聚合物之組成物之用途，係在於增強藉由聚合VCM而獲得的PVC之白色度。
13. 一種包含聚丙烯酸酯(共)聚合物之組成物之用途，係在於聚合複數批次(N)之氯乙烯，且於批次之間未以防污組成物重新塗覆一反應器壁。
14. 如申請專利範圍第13項之用途，其中，N係2至10，例如，2至5。
15. 如申請專利範圍第13或14項之用途，其中，於第N批次後之熱轉移係於第N批次前之該熱轉移之至少90%。
16. 如申請專利範圍第13至15項中任一項之用途，其中，於VCM聚合反應後，該反應器壁之面積之不多於10%，較佳係不多於5%係以PVC覆蓋。