

申請日期：92-04-17	IPC分類
申請案號：92108866	C04D 103/14, C08L 101/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200403314

一、發明名稱	中文	用於反應器之抗黏塗覆物
	英文	Anti-stick coatings for reactors
二、發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 馬麥克 2. 麥克莉 3. 藍格哈
	姓名 (英文)	1. Michael MAGER 2. Christian MAHNER 3. Gerhard LANGSTEIN
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國利佛可生城法蘭克街54號 2. 德國杜莫根區荷洛格街7B號 3. 德國赫登區安林街43號
	住居所 (英文)	1. Franz-Marc-Str. 54, 51375 Leverkusen, Germany 2. Herrenweg 7B, 41541 Dormagen, Germany 3. Am Lingenstock 43, 51515 Kurten, Germany
三、申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人 (中文)	1. 白羅夫 2. 羅勞斯
	代表人 (英文)	1. Dr. Rolf Braun 2. Dr. Klaus Reuter



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

德國 DE

2002/04/18

10217202.1

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明關於使用含有溶膠-凝膠材料之組成物作為抗黏塗覆物，以及關於一種製備及處理聚合物(尤其是具有此一含有疏水性溶膠-凝膠材料之橡膠)之裝置。

5

發明背景

聚合物之製備及處理通常藉由所用起始材料之沉積作用、欲分離的產物之沉積作用及輔助物質(添加劑)之沉積作用而完成。舉例來說，此等沉積物接著造成通過化學反應裝置之熱量明顯降低，且在許多情況中，必須緊接在單一批量後進行完整的清潔工作。這是極耗成本的，特別是由於工廠停工之緣故；再者，清潔通常與危險物有關，並且產生廢棄物(例如受污染之溶劑)，因而必須處理。再者，沉積物本身可能嚴重不利地影響所欲產物之品質。舉例來說，變色的沉積物之分解作用(由於在受熱的反應器壁上過熱之緣故)可能損害整個產物。

10

15

因此，基於上述理由，目標應儘可能防止用於製備及處理聚合物之裝置上之沉積物。因此，舉例來說，歐洲專利 EP-A 0 847 404 揭示一種用於聚合反應器內壁之保護塗覆物(“抗積垢材料”)，俾降低聚合物之沉積作用。保護塗覆物係藉塗佈伸烷基磺酸取代的(羥基)萘酚之鹼溶液而製得。製得之保護塗覆物為黃至棕色，且證實對於聚氯乙烯非常有效(於 1000 次反應批量後幾乎沒有沉積物)。當丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)及聚苯乙烯

20

25

五、發明說明(2)

製得時，然而，分別於 50 及 150 個負載或批量後，必須以習知的方式清潔反應器。而且就可不清潔反應器地進行有限數目之批量而言，EP-B-0 847 404 揭示保護塗覆物於每次聚合反應後必須更新之優點。

- 5 另外地已知以氟聚合物為基礎之材料，尤其是以聚四氟乙烯(Teflon®)為基礎者，可用作抗黏塗覆物。然而，製備及使用此類聚合物皆是複雜的。倘若沒有適當的預處理，則其無法固定於金屬基板(例如鋼製金屬基板(不良的黏附性))。於許多情形中，或了達成此目的，許多額外的黏附促進塗覆物是必要的。再者，此等
- 10 聚合物通常受到腐蝕性溶劑(例如鹵化之烴)之最初溶解作用(溶脹作用)，因而通常無法用於橡膠製備及處理方面。

- 因此，本發明之目的係提供一種製備及處理聚合物之裝置，藉塗佈適當的塗覆物可明顯地降低或防止聚合物沉積於該裝置上，再者，該塗覆物於每次製備或處理步驟後不需更新。
- 15

- 本發明之目的亦提供一種製備及處理橡膠之對應設置的裝置，其係由於橡膠具有沉積於對應裝置內壁上之極高的趨向之緣故。
- 20

發明概述

- 此刻已令人驚訝地發現，藉著以疏水性溶膠-凝膠材料塗覆該裝置，可極簡單及有效地防止聚合物(尤其是橡膠)之黏著。與技藝當前技術水準相較，塗覆物於
- 25

五、發明說明 (3)

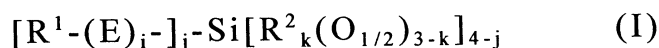
每一處理步驟(例如聚合反應)後不需重新塗佈，且其本身是極容易塗佈者。塗覆物是無色的，且妥善地黏附於習用於化學裝置之材料，例如鋼或琺瑯，藉以使經製備或經處理之產物的污染作用得以排除。

- 5 因此，本發明提供一種含有界定的溶膠-凝膠材料作為抗黏塗覆物之組成物，以及關於一種製備及處理聚合物(例如橡膠)之裝置，其特徵在於其具有此一含有疏水性溶膠-凝膠材料之抗黏塗覆物。

10 發明詳述

為了本發明目的之疏水性溶膠-凝膠材料實質上為三維交聯、有機改質、非結晶的玻璃，其可藉由低分子量化合物(例如烷氧化矽)之水解作用及縮合反應而製得。於水解作用及縮合反應後，本發明之疏水性溶膠-

- 15 凝膠材料較佳具有至少一種式(I)結構單元



其中

- 20 i 為 0 或 1，

j 為 1、2 或 3，且

k 為 0、1 或 2，且

E 為氧或硫，且

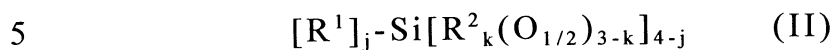
R¹ 為視情況經取代之烷基或芳基基團或架橋之伸烷基

- 25 或伸芳基基團，且

五、發明說明(4)

R^2 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

更佳地，溶膠-凝膠材料具有式(II)結構單元



其中

j 為 1、2 或 3，且

k 為 0、1 或 2，且

- 10 R^1 為架橋之 C_1 至 C_8 伸烷基基團，且
 R^2 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

最佳地，溶膠-凝膠材料具有式(III)結構單元



其中

j 為 1，

k 為 0、1 或 2，且

- 20 R^1 為架橋之 C_1 至 C_4 伸烷基基團，且
 R^2 為甲基或乙基基團。

為了製備其中 R^1 為伸烷基基團之式(I)、(II)或(III)
 之溶膠-凝膠材料，較佳使用多官能有機矽烷。為了本
 25 發明之目的，多官能有機矽烷包含單體、低聚物及/或

五、發明說明 (5)

聚合物，其中至少二個具有可水解及/或縮合-交聯基團之矽原子在每一例中係藉由至少一個 Si-C 鍵(較佳至少一個伸烷基基團(-CH₂-))連接至使矽原子結合之結構單元。具有至少 3 個或更佳至少 4 個具有可水解及/或縮合-交聯基團之矽原子之多官能有機矽烷為最佳。特別適合的可水解基團(於水解作用及縮合反應後最終提供式(I)、(II)或(III)中之基團 Si(O_{1/2}))為烷氧基或芳氧基基團；可提到之較佳的烷氧基基團為例如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。縮合-交聯基團特別地為烷醇基團(Si-OH)。就為了本發明目的之連接結構單元而言，可提到者為個別原子或分子兩者之連接結構單元。舉例來說，分子結構單元可為直鏈或分支鏈 C₁-C₂₀ 伸烷基鏈、C₅-C₁₀ 環伸烷基基團或 C₆-C₁₂ 芳族基團，例如苯基、萘基或雙苯基基團。此等基團可經單一或多重取代，且於鏈或環內亦可特別地含有雜原子，例如 Si、N、P、O 或 S。

倘若多官能有機矽烷之連接結構單元係由直鏈、分支鏈或籠形碳矽烷、碳矽氧烷或矽氧烷構成，則可製得具有所需抗化學性之塗覆物。此等多官能有機矽烷之實例係以通式(IV)、(V)及(VI)顯示。



其中

R³、R⁴、R⁵ 及 R⁶ 彼此獨立地為 C₁-C₈ 烷基基團或苯基

五、發明說明(6)

基團，較佳為甲基、乙基或苯基基團，

a 及 b 彼此獨立地為 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，且

c 及 d 分別地，e 及 f 彼此獨立地大於或等於 1，較佳大於或等於 2，且

- 5 X 作為架橋結構單元係為直鏈、分支鏈、環狀或籠形矽氧烷、碳矽烷或碳矽氧烷，較佳為環狀或籠形矽氧烷、碳矽烷或碳矽氧烷。

較佳係使用通式(V)之環狀碳矽氧烷，

10

15

其中

R^7 、 R^8 及 R^9 彼此獨立地為 C_1 - C_4 烷基基團，

h 為 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，且

g 為整數 1 至 4，較佳為 2，且

- 20 i 為整數 3 至 10，較佳為 4、5 或 6。

適合的環狀碳矽氧烷包含式(VIa)至(VIe)之化合物，其中 R^{10} 為甲基或乙基：

(VIa)環- $\{OSi[(CH_2)_2Si(OH)(CH_3)_2]\}_4$

- 25 (VIb)環- $\{OSi[(CH_2)_2Si(OR^{10})(CH_3)_2]\}_4$

五、發明說明 (7)

(VIc)環 - $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_3)_2]\}_4$

(VIId)環 - $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OR}^{10})_2(\text{CH}_3)_2]\}_4$

(VLe)環 - $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OR}^{10})_3]\}_4$

5 所述環狀碳矽氧烷之低聚物(揭示於 WO 98/52992 第 2 頁)當然亦可用於本發明之方法作為多官能有機矽烷。同樣地，亦可能使用不同環狀單體或者低聚碳矽氧烷之混合物。

舉例來說，溶膠-凝膠塗覆物溶液係藉由混合適合
10 的低分子量化合物於溶劑中，其後藉添加水及視需要選用之觸媒引發水解作用及/或縮合反應而製得。理論上，此類溶膠-凝膠操作之進行係為熟習本技藝之人士已知。舉例來說，多官能有機矽烷及有機矽氧烷之合成作用以及製備對應的溶膠-凝膠塗覆物溶液之方法(亦可
15 依此製得式(III)之溶膠-凝膠材料)係揭示於歐洲專利 EP-A 0 743 313、EP-A 0 787 734 及 WO-A 98/52992。

供製備及處理橡膠之裝置(經塗覆根據本發明之溶膠-凝膠材料)較佳藉以下步驟製得：

- a) 藉習知方法塗佈適當的溶膠-凝膠塗覆物溶液，
- 20 b) 蒸發揮發性組份(例如溶劑及縮合產物)，以及
- c) 硬化(必要時在升溫下)，俾最終提供疏水性溶膠-凝膠材料之塗覆物。

可藉由任一種習知方法(例如浸泡、噴淋、浸漬、
25 旋轉塗覆、刀式塗覆或傾注)進行塗佈，其中使基板塗

五、發明說明（8）

佈於其整個表面上或僅於其部分表面上是可能的。舉例來說，使用溶膠-凝膠塗覆物溶液具有可能塗佈具複雜形狀之供製備及處理裝置內部之優點（由於其通常具極低黏度及對於鋼之良好黏附性）。舉例來說，現存的反應器及/管線可藉著使溶膠-凝膠塗覆物溶液通過其間而塗覆，接著蒸發揮發性組份及硬化（例如於視需要選用空氣或惰性氣體（例如氮氣）之熱流中）。關於此等塗覆物之塗佈，可參見例如 Organic Coatings: Science and Technology（有機塗覆物：科學與技術），John Wiley & Sons 1994，第 22 章，第 65-82 頁。

由於通常不需預處理裝置（例如藉塗佈黏附性底漆），舉例來說，可於適當清潔欲塗覆之表面後直接地進行塗佈作用。

可構成本發明裝置之典型材料為金屬或琺瑯，較佳為亞鐵金屬材料，更佳為鋼。

設有疏水性溶膠-凝膠材料之本發明裝置特別地適用於製備及處理橡膠，例如丁基及溴-及氯丁基橡膠、聚丁二烯、丙烯腈-丁二烯橡膠、氫化之丙烯腈-丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、乙烯醋酸乙基酯橡膠、丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、乙烯-丙烯。

最佳地，其可用以製備及處理聚丁二烯、氯丁二烯及乙烯-丙烯橡膠以及丁基橡膠。

可藉由所有已建立的方法製備橡膠，實例為以下更詳細說明之方法。此中可使用之溶劑實例包含有機化合物（或其異構物混合物），例如己烷、環己烷、苯、二氯

五、發明說明(9)

甲烷、甲苯或工業混合物，例如 DHN 50(50-70 重量%之正己烷+5-10 重量%之環己烷+25-35 重量%之甲基環戊烷+0-5 重量%之 2-甲基戊烷+0-10 重量%之 3-甲基戊烷)(售自 Exxsol)。由於塗覆物對於裝置內部具良好的
5 熱安定性及黏附性，因此可於溫度為-40 至 150℃且壓力為 0.1 至 6 巴進行製備及處理。

藉實例可說明以下製備許多橡膠之方法：

氯丁二烯

- 10 藉氯與丁二烯之加成反應製備氯丁二烯(Distillers 法)。反應製得 1,2-二氯丁烯與 1,4-二氯丁烯之混合物。於 1,4-二氯丁烯異構化為 1,2-二氯丁烯後，可藉 HCl 消除作用得到 2-氯-1,3-丁二烯。請亦參見 F. Röthemeyer/F. Sommer “Kautschuktechnologie”
15 Hanserverlag 2001，第 150-152 頁。

- 氯丁二烯之工業聚合反應係藉溫度介於 10 與 45℃間之自由基機構而在水性乳液中進行。所用之乳化劑為樹脂酸、NaOH 及甲醛與苯磺酸之縮合產物的 Na 鹽。聚合反應係藉過硫酸鉀或藉氧化還原系統引發。由於氯
20 丁二烯之高反應性，凝膠作用係於轉化率恰為 30 重量%時出現。藉添加調節劑(硫醇、黃原二硫化物或硫)，亦可能降低凝膠含量。舉例來說，聚合反應係藉由抑制劑(例如秋蘭姆二硫化物及第三丁基焦兒茶酚)而終止。

- 藉真空中之蒸汽蒸餾作用移除及回收過量單體。以
25 酸調整經脫氣的乳膠至 pH 為約 6.0，且在冷凍輥上(-15

五、發明說明 (10)

°C)凝結。剝除、清洗及乾燥橡膠薄膜。

橡膠係根據所用的調節劑而分類如下：

均聚合物： 硫醇-及黃原酸鹽改質型

共聚合物： 硫改質型

5

丁基橡膠

於製備石油腦過程中，自 C₄ 及 C₅ 餾份分別地於溶液中移除單體。

10 丁基橡膠係藉著異丁烯與少量異戊二烯(0.5-2.5 重量%)於溶液中之陽離子共聚合反應而製得。異戊二烯單元係無規地分布於共聚合物內。請亦參見 F. Röthemeyer/F. Sommer “Kautschuktechnologie” Hanserverlag 2001，第 136-146 頁。

15 陽離子聚合反應之成長反應進行地非常快速。因此，莫耳質量係非常大程度地取決於聚合反應溫度。莫耳質量係隨著溫度而相反地提高。異丁烯於室溫下之聚合反應產生低聚物，因為鏈轉移反應是主要的。僅在低溫下(約 -90°C)可製得長鏈聚合物鏈。適合的溶劑包含弱極性溶劑，例如氯化之烴(二氯甲烷、氯仿)。所用之觸媒為路易士(Lewis)酸，例如 AlCl₃ 或 BF₃，其係藉少量輔助觸媒(水、酸)而活化。1-丁烯係充當調節劑，但同時地使觸媒失活。

20

異丁烯與異戊二烯之工業聚合反應係在溫度為 -100°C 在二氯甲烷中進行。單體濃度為 25 重量%，且所用之觸媒為 AlCl₃。使經冷卻的單體混合物(異丁烯及 0.5-

25

五、發明說明 (11)

3 重量%之異戊二烯)及觸媒(於二氯甲烷溶液中)供應至連續反應器中。聚合反應甚至在 -100°C 亦極快速地進行。聚丁烯不溶於二氯甲烷，且可製得為懸浮液(沉澱聚合反應)。連續地取出聚合反應懸浮液，並且加入熱
5 水。藉汽提移除溶劑及單體殘餘物，且於蒸餾分離後重新供應至操作中。使聚合物懸浮液與安定劑及與硬脂酸和硬脂酸鋅(0.4-1 重量%)之混合物混合。使用硬脂酸鹽以避免顆粒附聚。在第二階段中，使殘餘的烴於真空中
10 移除。使用擠壓機進行脫水。接著壓榨乾燥的碎屑以打包。

EPDM

單體乙烯及丙烯係自天然氣或自粗製的石油精製得(藉裂解作用)；三元單體係藉化學合成作用製得。請亦
15 參見 F. Röthemeyer/F. Sommer “Kautschuk-technologie” Hanserverlag 2001，第 122-123 頁。

溶液聚合反應係於脂族烴(戊烷、己烷)中在稍升溫下($30-60^{\circ}\text{C}$)連續地於攪拌階式蒸發器(stirred cascade)中進行。由於單體間之大反應性差，丙烯係以過量使用，
20 同時連續地計量加入乙烯及二烯成分。添加齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)觸媒作為稀釋溶液。為了移除大量的聚合反應熱(每公斤聚合物為 2500 千焦耳)，有效率的冷卻作用是必要的。由於聚合物可溶於己烷中，故可藉著終止反應(在轉化率為約 8-10 重量%後，藉添加水或
25 羧酸)而避免過度的黏度。為了避免副反應(氧化反應、

五、發明說明 (12)

凝膠作用)，必須洗掉觸媒之殘餘物。藉蒸汽蒸餾作用
排出溶劑及殘餘單體。之後分離、乾燥及壓榨聚合物以
打包。經由觸媒量及使用調節劑調整莫耳質量。使用供
冷卻用之丙烯蒸發熱，於液態丙烯中進行懸浮液聚合反
5 應(沉澱聚合反應)。連續計量加入觸媒、乙烯及/或三
元單體至懸浮媒介(丙烯)中。所形成之共聚合物不溶於
丙烯中，且製得為懸浮液。懸浮法容許大體上較高的轉
化率(至多 30 重量%)以及製備具較大莫耳質量之聚合
物。藉添加氫(氫化物轉移劑)調節莫耳質量。於氣相法
10 中(自 1996 年)，乙烯、丙烯及/或三元單體係連續地供
應至流體床反應器。將觸媒直接地添加至流體床。氣態
單體係供聚合物顆粒流體化且移除聚合反應熱。

聚丁二烯/SBR

15 丁二烯可陰離子地、配位地或自由基地聚合。使陰
離子及配位聚合反應在溶液中進行(在乳液中進行自由
基反應)。於工業上，聚丁二烯係使用鋰-烯或齊格勒-
納塔觸媒製得。所生成的聚合物於其微結構相異(順
式、反式及乙烯基含量)。請亦參見 F. Röthemeyer/F.
20 Sommer "Kautschuktechnologie" Hanserverlag 2001，第
81-85 及 104-107 頁。

使用 Li-烯之聚合反應係在溶液中進行，且根據陰
離子機構進展。脂族或環脂族烴係用作溶劑。單體濃度
共計介於 10-20 重量%間，反應溫度係處於 30-120°C 間
25 較低溫度產生直鏈產物，較高溫度產生分支鏈產物。莫

五、發明說明 (13)

耳質量僅取決於單體相對於觸媒之莫耳比例(無終止反應)。然而，藉謹慎地添加鏈終止劑(水、酸)可終止聚合反應。微結構係取決於鹼金屬之本性及溶劑之極性。

使用齊格勒-納塔觸媒之丁烯配位聚合反應係在溶液中進行。為了避免高黏度，單體部分限制為 10-15 重量%。聚合反應係於惰性氛圍下，在一系列攪拌的壓力鍋中進行。使用氫作為莫耳質量調節劑。當計畫的轉化率達到時，使觸媒失活，並且藉添加安定劑以保護單體。市售的齊格勒-納塔聚丁二烯係使用以下觸媒系統製得：鈦、鈷、鎳、鉍。所生成的聚合物有高順式含量之特色。

在水性乳液中進行丁二烯之自由基聚合反應。所用之觸媒包含氧化還原系統(過氧化氫、甲醛-磺酸 Na 及 Fe(II)絡合物)，所用之乳化劑包含脂肪酸及樹脂酸。

苯乙烯與丁二烯於溶液中之共聚合反應係根據溶液中之陰離子機構進行。由於共聚合反應參數大差異之緣故，首先進行丁二烯之聚合反應，且接著進行苯乙烯之聚合反應。此產生具有界定過渡區域之團塊共聚合物。藉添加極性成分(例如 THF、四亞甲基二胺)改變聚合反應參數，以致於苯乙烯可無規地合併。

SBR 亦可以自由基引發作用(作為乳液聚合反應)進行。

可藉反應溫度影響分支程度。於所謂的冷聚合法中($T=5^{\circ}\text{C}$)，僅引起小的分支程度。於熱聚合法中($T=40-50^{\circ}\text{C}$)，分支及預交聯的聚合物鏈形成。於自由基聚合

五、發明說明 (14)

反應之例子中，單體單元係當形成時無規地排列於聚合物內。乳液聚合反應具優點為其在加熱期間容易控制。工業製備係在連續攪拌槽蒸發器中進行。使苯乙烯、丁二烯、調節劑及乳化劑系統分散於水中，且連續地泵送至反應器(冷卻至 5°C)。所用之引發劑為水溶性過氧化物，例如對-甲烷過氧化氫，其係使用氧化還原系統而活化。反應器中之平均滯留時間為 8-10 小時。當轉化率達到 60-65 重量%時，藉添加自由基清除劑(例如二硫代胺基甲酸二甲酯)進行終止作用。於分離(真空+蒸汽)殘餘單體後製得之乳膠具有約 65 重量%之固形物含量。

丙烯腈-丁二烯橡膠

丁二烯與丙烯腈之共聚合物亦稱為腈橡膠。其針對製造耐脂肪、油脂及馬達燃料而言相當重要。請亦參見 F. Röthemeyer/F. Sommer “Kautschuktechnologie” Hanserverlag 2001，第 107-109 頁。

丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)係以不同丙烯腈部分(為固態橡膠及乳膠形式)供應。

20 丙烯腈主要藉著使丙烯與氧及氮反應而製得。

腈橡膠係藉丁二烯與丙烯腈於水性乳液中之自由基共聚合反應而製得。取決於聚合反應溫度，此中可分辨熱與冷聚合法間之區別，使用後者為較佳。所用之乳化劑包含脂肪酸(月桂酸、棕櫚酸、油酸)、樹脂皂(不均化的松香酸)或烷基芳基磺酸。後者減少硫化模弄髒。

五、發明說明 (15)

所用之引發劑係為鹼金屬過硫酸鹽或有機過氧化物與還原劑(氧化還原系統)。可以任一比例使丙烯腈與丁二烯共聚合。市面上習用橡膠之丙烯腈含量係在介於 15 及 50 重量%間改變。

- 5 莫耳質量係使用調節劑(烷基硫醇)調整；為了避免鏈分支作用，藉添加鏈終止劑(硫化氫鈉)在轉化率為 70-80%時終止聚合反應。於真空中(伴隨蒸汽)移除過量的單體，回收且再度使用。為了改良貯存安定性及防止混合操作期間之環化反應，將稍脫色之安定劑(胺)及/
- 10 或非脫色之安定劑(空間位阻酚)添加至 NBR 乳膠。

本發明得藉由以下實例進一步說明，但不欲受限於此等實例，除了另外指明外，否則所有份數及百分比係以重量計。

15 實例

分別地如美國專例 US 5 880 305 及 US 6 136 939 所述之方法製備環- $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{SiOH}(\text{CH}_3)_2]\}_4$ 及(低聚)環- $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3]\}_4$ 。所有其他成分係於市面上出售且可不需進一步純化地使用。

20

實例 1：供塗覆裝置之溶膠-凝膠材料 1 之製備

a)伴隨攪拌，使 8.3 克環- $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{SiOH}(\text{CH}_3)_2]\}_4$ (溶於 17.6 克之 1-甲氧基-2-丙醇中)混合 10.7 克之四乙基原矽酸酯及 1.8 克之 0.1 N 對-甲苯磺酸水溶液中。

25 於攪拌 1 小時後，最後，添加另外 4.4 克之 1-甲氧基

-2-丙醇以供稀釋用，且添加 0.04 克之 Tegoglide 410(由 Goldschmidt 供應)作為均化添加劑。可得到具使用壽命超過 5 小時之低黏度透明及無色塗覆物溶液。

10

伴隨攪拌，使 139.6 克環 -
{OSi[(CH₂)₂SiOH(CH₃)₂]}₄ (溶於 295.5 克之 1-甲氧基-
2-丙醇中)混合 180.1 克之四乙基原矽酸酯及 30.4 克之
1 N 對-甲苯磺酸水溶液中。於攪拌 1 小時後，最後，
添加另外 74.0 克之 1-甲氧基-2-丙醇以供稀釋用；然
而，不進行均化添加劑之添加，以便不影響所生成薄膜
之表面性質(由於添加劑之緣故)。如實例 1b)，可得到
具使用壽命超過 5 小時之低黏度透明及無色塗覆物溶
液。

將 200 克根據實例 1b)製備之溶膠-凝膠塗覆物溶液引入一鋼管(其一端密閉，並且具直徑為約 7 公分及長度為約 1.5 公尺)中。於引入塗覆物溶液後，密封側蒸

五、發明說明 (17)

餾孔，並且使管子繞著其軸旋轉約 5 分鐘。接著打開密封端，排出塗覆物溶液，並且於環境溫度下貯存鋼管 15 小時。最後，通過約 80°C 之熱空氣流 1 小時，因而進一步使溶膠-凝膠塗覆物硬化。目視檢查之結果為鋼管係均勻地設有光學上無瑕疵的塗層(塗層厚度約 5 微米)。

實例 4：以根據實例 1a)之溶膠-凝膠材料塗覆鋼板且測試關於橡膠溶液之黏附趨向

10 將二個具有平滑表面之市面上習用的鋼板旋轉塗佈(500 rpm, 20 秒)來自實例 1a)之溶膠-凝膠溶液。於在室溫下短暫閃蒸後(約 10 分鐘)，最終使塗覆物在 80°C 硬化 1 小時，且接著在 130°C 硬化 1 小時。可得到光學上無瑕疵的薄膜。

15 接著將 1 毫升約 10 重量%強度之橡膠溶液(於正己烷中之丁基橡膠)添加至每一鋼板之塗覆側，且於在室溫下短暫閃蒸後(約 10 分鐘)，使鋼板在 70°C 加熱 1 小時(於強迫空氣乾燥烘箱中)。為了比較，依相同方式以橡膠溶液處理未塗覆之鋼板。

20 於冷卻至室溫後，可輕鬆地及完全地自經塗覆的鋼板移除橡膠，同時可僅藉手指甲擦刮而片段地自未經處理的鋼板脫離橡膠。

實例 5：以根據實例 1a)之溶膠-凝膠材料塗覆鋼板且測

25 試對二氯甲烷之抗性

五、發明說明 (18)

藉測試鉛筆硬度(根據 ASTM)，首先調查根據實例 4 製得之塗覆物對於鋼板之機械強度。藉使用硬度"2H"之鉛筆，沒有發現損壞。

之後，將鋼板浸漬於二氯甲烷(工業級)中 24 小時；最後，再度測試鉛筆硬度。光學上不變的塗覆物(無裂縫、氣泡或分離)再度地提供"2H"之鉛筆硬度；換言之，甚至貯存於腐蝕性溶劑中不會對塗覆物造成損害。

10 實例 6：以來自實例 1b)及 2)之溶膠-凝膠材料塗覆鋼板且亦測試在 EPDM 處理方面之抗黏效果

a)具平滑表面鋼板之塗覆：將根據實例 1b)製得之溶膠-凝膠塗覆物溶液引入適當的浸漬槽中，接著以固定速率浸漬鋼板(約為 DIN A4 格式)且再度取出。於在
15 室溫下短暫閃蒸後(約 10 分鐘)，最後使塗覆物在 130 °C 硬化(於強迫空氣乾燥烘箱中)。光學上無瑕疵的薄膜之塗層厚度係約介於 6 及 8 微米間，黏附性極佳(根據 ISO 2409 進行橫切測試)。

b)具粗糙表面鋼製面板之塗覆：以來自實例 1b)之溶膠-凝膠塗覆物溶液重複 6a)中所述之塗覆，但此例係使用具粗糙表面之鋼板。平均粗糙深度為約 50 微米。
20

c)根據實例 6b)中所述之方法，使用為了此目的自實例 2)之溶膠-凝膠塗覆物溶液塗覆另一粗鋼板。硬化作用提供具塗層厚度約 8-10 微米之光學上無瑕疵的塗
25 覆物。

五、發明說明 (19)

d)測試在 EPDM 處理方面之效果：

於一個供乾燥 EPDM 用之工廠中(乾燥器管線)，調查根據實例 6a)、6b)及 6c)製得之金屬測試板之抗黏效果。於極端的製造條件下(即在溫度約 120°C 且濕 EPDM 分散液 pH 小於 1)進行測試。為了比較，於相同條件下測試市售的 Teflon®塗覆系統及未塗覆的平滑 VA 級鋼板。於第一次篩選過程中，將鋼板於操作產物流中直接安裝在塗佈室之黏附-臨界入口處達約 24 小時。乾燥器入口點已知為處理方法中最有問題的黏附區域。藉感知測試鋼板表面(橡膠顆粒之黏附性)，給予範圍 1-5 之黏性評分(極低黏性 1 至極嚴重的黏性 5)。

自以下表 1 當可明白，以最佳的市售塗覆物(Teflon®)可得到黏性評分為 2，而未塗覆之平滑鋼板顯示極嚴重的橡膠顆粒黏著性(黏性評分 5)。

以本發明之溶膠-凝膠材料塗覆物，可同時於平滑及粗糙的基板上獲致極佳的黏性評分(2)。令人驚訝地，以本發明之塗覆物，因此，即使大體上較簡單的處理，獲致抗黏效果是可能的(恰與使用 Teflon®得到者一樣好)。

五、發明說明（20）

表 1

樣品 編號	類型	平均粗糙 深度	塗覆物	黏性 評分
1	比較樣品	平滑	無	5
2	比較樣品	50 微米	Teflon®	2
3	根據本發明之塗覆物	平滑	自實例 6a)之凝膠- 溶膠材料	2
4	根據本發明之塗覆物	50 微米	自實例 6b)之凝膠- 溶膠材料	2
5	根據本發明之塗覆物	50 微米	自實例 6c)之凝膠- 溶膠材料	2

雖然為了說明之目的，本發明已於以上詳述，然而應瞭解此細節僅用以說明之目的且本案得由熟悉本技藝之人士施以變化，然皆不脫本發明之精神及範圍，其僅受限於如附申請專利範圍。

裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

用於反應器之抗黏塗覆物

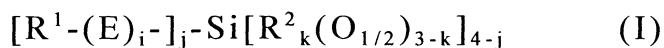
本發明關於一種含有界定的溶膠-凝膠材料作為抗黏塗覆物之組成物，以及關於一種製備及處理聚合物（例如橡膠）之裝置，其特徵在於其具有此一含有疏水性溶膠-凝膠材料之抗黏塗覆物。

英文發明摘要（發明之名稱：Anti-stick coatings for reactors

The present invention relates to compositions containing defined sol-gel materials as anti-stick coatings and to apparatus for preparing and processing polymers, such as rubbers, characterized in that they possess such an anti-stick coating containing a hydrophobic sol-gel material.

六、申請專利範圍

1. 一種抗黏塗覆組成物，其係用於供製備及製造含有至少一種式(I)結構單元之聚合物之裝置



5

其中

i 為 0 或 1，

j 為 1、2 或 3，

k 為 0、1 或 2，

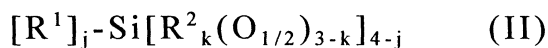
10 E 為氧或硫，

R¹ 為視情況經取代之烷基或芳基基團或架橋之伸烷基或伸芳基基團，且

R² 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

2. 如申請專利範圍第 1 項用於供製備及製造聚合物組成物之裝置之抗黏塗覆組成物，其中該塗覆組成物含有至少一種式(II)結構單元

15



20

其中

j 為 1、2 或 3，

k 為 0、1 或 2，

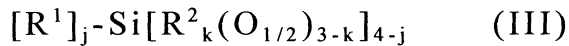
R¹ 為架橋之 C₁ 至 C₈ 伸烷基基團，且

R² 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

- 25 3. 如申請專利範圍第 1 項用於供製備及製造聚合物組

六、申請專利範圍

成物之裝置之抗黏塗覆組成物，其中該塗覆組成物含有至少一種式(III)結構單元



5

其中

j 為 1，

k 為 0、1 或 2，

R¹ 為架橋之 C₁ 至 C₄ 伸烷基基團，且

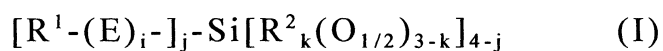
10

R² 為甲基或乙基基團。

4. 一種以抗黏塗覆組成物塗覆供製備或處理聚合物之裝置之方法，該方法包含以下步驟：

塗佈含有至少一種式(I)結構單元之溶膠-凝膠塗覆物溶液

15



其中

i 為 0 或 1，

20

j 為 1、2 或 3，

k 為 0、1 或 2，

E 為氧或硫，

R¹ 為視情況經取代之烷基或芳基基團或架橋之伸烷基或伸芳基基團，且

25

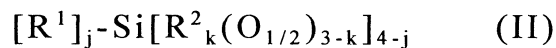
R² 為視情況經取代之烷基或芳基基團，

六、申請專利範圍

至一裝置，將揮發性組份蒸離該裝置，使該溶液硬化至該裝置上。

5.如申請專利範圍第 4 項塗佈供製備或處理聚合物之裝置之方法，其中該塗覆物溶液含有至少一種式(II)

5 結構單元



其中

10 j 為 1、2 或 3，

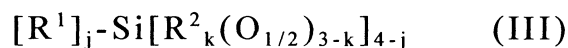
k 為 0、1 或 2，

R¹ 為架橋之 C₁ 至 C₈ 伸烷基基團，且

R² 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

6.如申請專利範圍第 5 項塗佈供製備或處理聚合物之

15 裝置之方法，其中該塗覆物溶液含有至少一種式(II)結構單元



20 其中

j 為 1，

k 為 0、1 或 2，

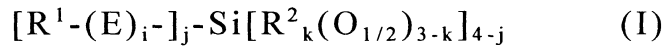
R¹ 為架橋之 C₁ 至 C₄ 伸烷基基團，且

R² 為甲基或乙基基團。

25 7.一種供製備或處理聚合物之裝置，其係經塗覆含有

六、申請專利範圍

至少一種式(I)結構單元之抗黏塗覆組成物



5 其中

i 為 0 或 1，

j 為 1、2 或 3，

k 為 0、1 或 2，

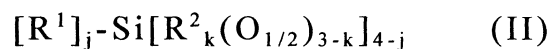
E 為氧或硫，

10 R^1 為視情況經取代之烷基或芳基基團或架橋之伸烷基或伸芳基基團，且

R^2 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

8.如申請專利範圍第 7 項供製備或處理聚合物之裝置，其中該塗覆組成物含有至少一種式(II)結構單元

15



其中

j 為 1、2 或 3，

20 k 為 0、1 或 2，

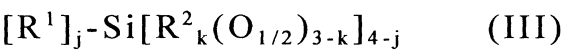
R^1 為架橋之 C_1 至 C_8 伸烷基基團，且

R^2 為視情況經取代之烷基或芳基基團。

9.如申請專利範圍第 8 項供製備或處理聚合物之裝置，其中該塗覆組成物含有至少一種式(III)結構單

25 元

六、申請專利範圍



其中

- 5 j 為 1，
 k 為 0、1 或 2，

 R¹ 為架橋之 C₁ 至 C₄ 伸烷基基團，且
 R² 為甲基或乙基基團。

10

裝
計
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(一)、本案指定代表圖爲：第____圖（無）

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無