

公告本

申請日期	90-06-22
案 號	90115184
類 別	C08F 21/10, 6/00, B01J 19/24, B01D 3/00, 19/00

A4
C4

553960

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具有低殘留單體含量之不含橡膠的共聚物，及其製法與製造其之設備
	英 文	Rubber-free copolymers with low residual monomer contents, and a process and a device for the preparation thereof
二、發明 人	姓 名	1. 依艾費 Alfred EITEL 2. 可藍蒙 Klemens KOHLGRÜBER 3. 魏法蘭 Frank WEYRICH 4. 魯彼得 Peter RUDOLPH
	國 籍	1. - 4. 均為德國
二、發明 人	住、居所	1. 奧地利喬漢市史格度路 76 號 Siegersdorf 76, 8222 St. Johann, Austria 2. 德國可坦城賽巴街 11 號 Selbach 11, 51515 Kürten, Germany 3. 德國利佛可生城伍帕街 68 號 Wupperstr. 68, 51371 Leverkusen, Germany 4. 德國依瑞塔城威里貝街 81 號 Willy-Brandt-Str. 81, 50374 Erftstadt, Germany
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
三、申請人	代 表 人 姓 名	白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	5.史漢斯 Hans-Jürgen THIEM ✓ 6.可麥克 Michael KÖNIG ✓ 7.諾里卡 Ricarda NOTHELLE ✓ 8.馬漢姆 Helmut MEYER ✓
	國 籍	5. - 8.均為德國
	住、居所	5.德國度馬根城可尼柏街 11 號 Königsberger Str.11, 41539 Dormagen, Germany 6.中國大陸上海市蘇杭區 21/F 號 21/F, Shui On Plaza, 200021 Shanghai, China 7.德國利佛可生城里艾貝街 16 號 Zur Alten Brauerei 16, 51371 Leverkusen, Germany 8.德國歐登斯城因德佛街 8 號 In der Follmühle 8, 51519 Odenthal, Germany
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☒有☐無主張優先權

西元 2000 年 6 月 29 日

10031766.9

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關於具有低殘留單體含量之不含橡膠的共聚物，及其製法與製造其之設備。

烯類的未飽和單體共聚物可由眾多的刊物而熟知，對於ABS聚合物的使用尤其是如此。

5 聚合物總會含有部份殘留原先組成之單體，將殘留單體自聚合物去除時常會牽涉到高溫，不利地導致其原有顏色加深。重要的是使用適當的方法將殘留的單體去除以改善其物性，此乃因所提及的單體會在使用聚合物時釋出不受歡迎的氣味污染，此外，由於這些物質中許多含有毒性而造成健康上的顧慮。

10 低殘留單體含量產品的特徵在於不僅很少氣味污染與很低的生態衝擊，而且可以改善其物性，例如：載重的維卡撓曲溫度(Vicat deflection temperature under load)。

15 經由化學方法去除殘留單體已敘述於如：EP 0768337 A1 中，藉添加 CH-酸之有機化合物可予以去除。殘留單體經過化學轉換後導致產品具有不受欢迎之生態衝擊，而使得實際應用產品時更加困難。

20 同樣的缺點發生於依 US-PS 4215024 所述之以未飽和脂肪酸減少殘留單體的方法上。

另外習知減少殘留單體的方法為將模塑組成物以電子流加以處理，但此方法對工業規模來說是太複雜了一些(DE 2843292 A1)。EP 0798314 A1 曾經敘述一種藉注入超臨界溶劑至聚合物熔融液以去除殘留單體的方法，也是同

五、發明說明(Z)

樣的複雜。

習用去除殘留單體的方法係使用機械支撐的系統，例如使用：擠壓機(US-PS 4423960)、除氣離心機(US-PS 4940472)或薄膜蒸發器(DE 1925063 A1)。

- 5 提到的所有方法皆有於裝置中使用重型移動機件的缺點，由於機件的故障或磨損使之成為高花費的方法。

- 10 另外被廣泛使用的技術包括將材料預熱後藉脫去揮發成份(驟餾)以去除殘留單體，此方法可採單一階段或多階段方式進行(DE 2400661 A1)，然而驟餾無可避免地會導致溫度高峰，而造成材料的退化。

- 15 為了克服這些缺點，有些方法建議使用夾帶劑如：水，作為額外的成份(Vakuum in Forschung und Praxis, 1998年，第4期，第285至293頁)。若要使製程操作得很順利，重要的是必須要將夾帶劑儘可能的分散於高黏度的熔融液中。為了達到此目的，需要有設計複雜的特殊混合器。倘若聚合物已在水相中製備，則不需要再加入水。利用抽真空與在真空下除氣可以達到低殘留單體含量，但很明顯的需要有長達1小時的滯留時間以獲得很低的殘留單體含量(DE-OS 2547140)。在如此長時間的高溫下會使材料色度增強到令人無法接受的程度。
- 20

由 DE 3334338 A1 得知一種製備方法與裝置，並藉蒸發苯乙烯/烯烴腈共聚物予以濃縮。苯乙烯與烯烴腈單體係以兩階段方式進行連續的整體聚合，其中於第一階段調整苯乙烯單體對烯烴腈單體的比率，及於第二階段進行熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(3)

處理以將揮發性的成份加以揮發。然而使用此法無法製得超純度的產品。在第一階段中濃度提高到約 65%，且於第二蒸發階段可得到 99.8% 的濃度，但此種純度已不再能夠達成現今的規格要求。

5 因此本發明之目的為提供低殘留單體含量的共聚物及一種製備的方法與裝置，依照此法製得的產品有非常高的純度，此外，需要在一個簡單的設計構造中有良好的產能。

10 藉烯類未飽和單體(乙烯單體)之共聚物可以達成對最終產品之目標，共聚物如：醋酸乙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯與丙烯腈，此最終產品具有低殘留單體含量，亦即丙烯腈少於 20 ppm，以低於 10 ppm 為較佳，與苯乙烯少於 200 ppm，以低於 100 ppm 為較佳，及乙苯少於 200 ppm，以低於 100 ppm 為較佳。

15 使用氣相層析儀並以上方空間法(head space method)進行測定。

20 令人驚訝的是發現使用下述方法可提供低殘留單體含量的產品，但並無前述的缺點：藉導入之能量同時於管式蒸發器進行蒸發，使不含橡膠的共聚物溶液的濃度於第一階段溫和濃縮時提升至大於/等於 99.8%，並且不需中間加熱而於第二階段去除更多的單體，此操作是在一個擠壓式蒸發器中以適當的方法溫和地進行，與前述先前技術之製法不同的是於第一階段即可獲得非常高的純度。

本發明之製造方法目標的達成係藉導入之能量同時進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

行蒸發，使於第一階段溫和濃縮時將產品溶液之濃度提升至大於/等於 99.8%，並且不需中間加熱而於第二階段去除更多的單體。

5 本發明之裝置目標的達成係藉第一階段使用管式蒸發器，於第二階段使用擠壓式蒸發器，以及輸送產品溶液的裝置。

根據本發明係使用前述烯類未飽和單體之共聚合物。

特別是以不含橡膠的乙烯聚合物為較佳。

10 較佳的乙烯聚合物(A.1)為一方面是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯取代之苯環或其混合物(A.1.1)，另一方面則是丙烯腈(A.1.2)。

共聚合物以含有 68 重量%至 77 重量%之 A.1.1 組成與 23 重量%至 32 重量%之 A.1.2 組成為較佳。

15 最為人所知的是苯乙烯-丙烯腈共聚物，可使用自由基聚合法製備，特別是溶液或整體聚合法。共聚合物 A.1 以具有熔融容積指數 5 至 60 cm³/10 min 為較佳，係以載重 10 公斤於溫度 220°C 下測定(ISO 1133)，相當於重量平均分子量分佈 Mw 自 80 至 200 公斤/莫耳。

20 本發明詳細敘述於下述，參照代表一個較佳實體的圖式，其中

第 1 圖.顯示根據本發明之概要的裝置構造與

第 2 圖.顯示管件支撐架之管壁中錐形階梯式穿孔的較佳設計。

自第 1 圖可見:將丙烯腈與苯乙烯共聚物溶於乙苯與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(5)

苯乙烯混合液所得到聚合物濃度為 60%至 70%的溶液 1，於溫度 140℃至 165℃下，藉一個齒輪式幫浦 2 由垂直排列的管束裝置上方加入其中，而溶液 1 係將苯乙烯與丙烯腈混合物與任意使用額外的溶劑如：乙苯、甲苯或甲基乙基酮進行聚合反應所製得。

5

其所包括的管束 3 以座落於分離槽或旋風器 4 之上方為較佳，則可將管中產生的氣相自聚合物相中分離出來。為了將聚合物分離至低於 0.2%的非常低單體含量，必須使用真空系統將分離槽減壓到 50 毫巴至 100 毫巴，而以 20 毫巴至 30 毫巴為較佳。聚合物相被大量去除單體後收集於分離槽內部 4，氣體則以自側邊取出或由上方的管線 5 取出後回用於聚合反應為較佳。

10

為了根據本發明以溫和方式藉導入之能量同時進行蒸發以達到提高濃度的目的，管束蒸發器使用液相或氣相的熱傳介質予以加熱。加熱方式乃使出口溫度為 165℃至 240℃，以 220℃為較佳，夾套之加熱溫度為 190℃至 240℃，以 220℃至 230℃為較佳。

15

根據本發明的方法其特殊徵狀為管件的內部無孔洞或狹窄處，亦即管內流體的壓降甚小，依所屬的加熱溫度、聚合物黏度、操作量與管件之幾何形狀，其壓降低於 10 巴，以低於 5 巴(絕對值)為較佳。

20

由於管中為低壓，倘若加熱溫度甚高時，溶液於管中即已開始蒸發，以溶液進入管後不久即行蒸發為較佳。由於進行蒸發時會產生大量的泡沫，因此與單相流體相比

五、發明說明(6)

5 較，在管中的滯留時間大幅減少。令人驚訝的是由於兩相系統的熱傳較單相系統強勁，使得在同時較低的加熱溫度下可獲得良好的濃度。因為在蒸發時導致蒸發性的冷卻作用，故與驟餾相比較能避免產品的過熱。由於在管中產生兩相系統對熱傳、滯留時間與產品溫度(蒸發性的冷卻)具有正面的效果，故確實可藉蒸發，亦即於低溫與短暫的滯留時間下，達成溫和地濃縮。

10 每支管的聚合物操作量為 1 至 10 公斤/小時，以 2 至 5 公斤/小時為較佳。管之長度以 1 至 2.5 米為較佳，管之直徑以 8 至 23 毫米為較佳。為了改善熱傳，亦可於管中使用靜態的混合器(如:Kenics 形式)，此混合器另有的優點是:由於在管內進行徹底的混合，故貼近管壁的層流不會過熱。

15 為了使進入管束 3 時在所述管束裝置上各管的物質流量能夠達到均勻的分佈，可將一塊分配板(穿有孔洞之板)任意架設於管之進口處上方，此板會增加管子前端空間的壓降。

根據本發明通過管束蒸發器後產品中的殘留單體含量已為 1000 ppm 至 2000 ppm。

20 分離得到之低殘留含量產品收集於分離槽 4 的內部，藉齒輪式幫浦或螺旋式幫浦 6 自分離槽卸料，再輸送到下游的擠壓式蒸發器。

在此特殊的實施例中，產品自一中央管 7 利用一管件支撐架 8 將產品分配到複數個個別管 9 中，藉一個特殊實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(7)

施例，有椎形漸窄的穿孔 10，如圖 2 所示，或有區段性椎形漸窄的穿孔 10。較佳者為上部孔洞的直徑 d_1 為 5 毫米至 10 毫米與其長度 b_1 為 5 毫米至 30 毫米，及下部孔洞的直徑 d_2 為 0.5 毫米至 5 毫米，其區段長度 L_2 為 2 毫米至 10 毫米。

5

為了保證溶液能夠均勻的分佈至各管，乃將管件加熱。管件支撐架 8 座落於垂直裝置的最上端，具夾套加熱的容器 12 之高度為 2 米至 10 米，以 4 米至 5 米為較佳，藉抽真空逸出蒸汽 11 以達到絕對壓力 0.5 毫巴至 10 毫巴，而以 0.5 毫巴至 2 毫巴為較佳。在容器底部與管件支撐架 8 的孔洞間形成細長且穩定的聚合物絲 13，聚合物在到達容器底部的過程中除氣，其滯留時間少於 15 秒。

10

根據本發明，通過每一個直徑為 1 毫米至 4 毫米(以 2 毫米至 3 毫米為較佳)孔洞的產品量以 100 公克/小時至 200 公克/小時為較佳。產品以收集於分離槽 12 的錐形內部為較佳，並以熔融狀態 15 藉齒輪式幫浦或螺旋式幫浦 14 輸送至造粒區或進一步的加工。經過此除氣步驟後產品中之殘留單體含量其苯乙烯低於 100 ppm，乙苯低於 100 ppm 與丙烯腈低於 10 ppm。

15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

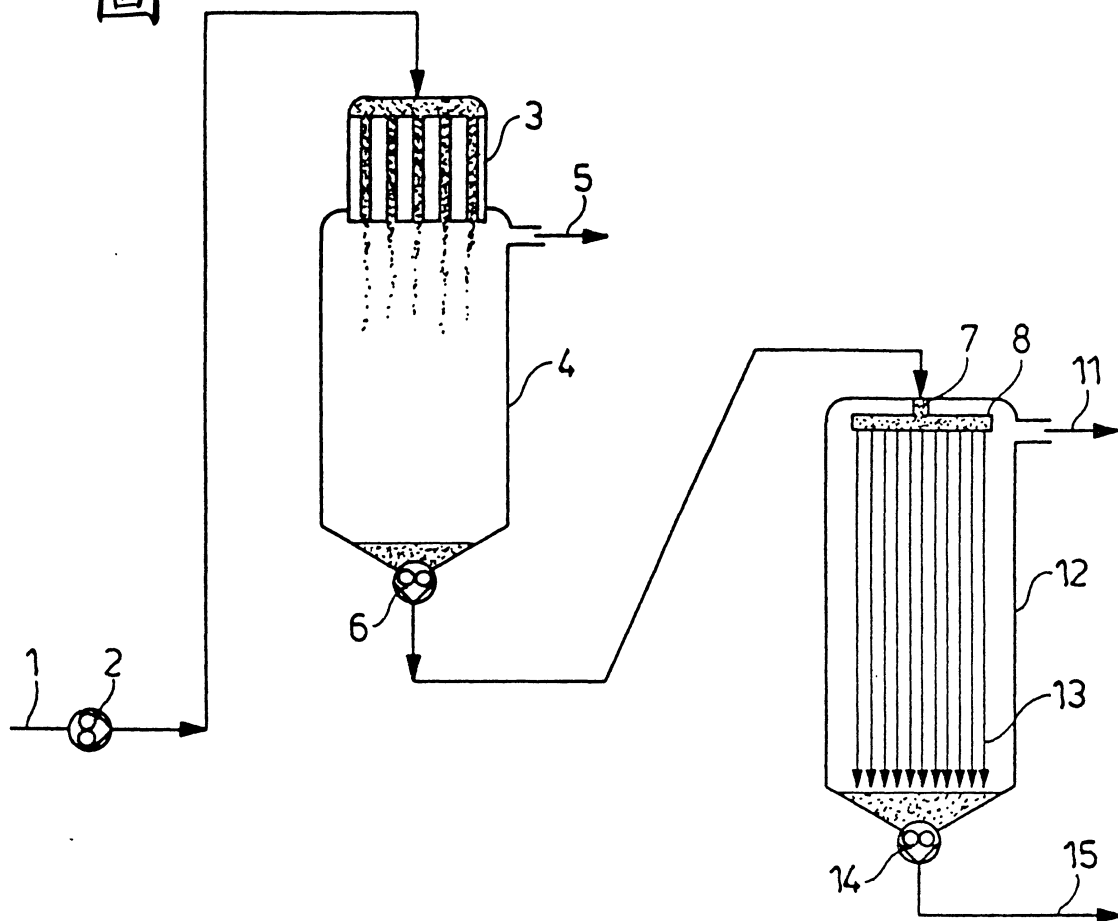
具有低殘留單體含量之不含橡膠的
共聚物，及其製法與製造其之設備

本發明有關一種不含橡膠的未飽和單體共聚物，係選自基團包括：苯乙烯與乙烯氰，含有 65 重量%至 80 重量%的苯乙烯(以 68 重量%至 77 重量%為較佳)與 20 重量%至 35 重量%的丙烯腈(以 23 重量%至 32 重量%為較佳)及此種共聚物的製法與製造其之設備。經由溫和的兩階段蒸發處理，所得到的共聚物具有低殘留單體含量，亦即低於 20 ppm 之丙烯腈(以低於 10 ppm 為較佳)與低於 200 ppm 之苯乙烯(以低於 100 ppm 為較佳)及低於 200 ppm 之乙苯(以低於 100 ppm 為較佳)。為達此目的，藉導入之能量同時進行蒸發，使產品溶液的濃度於第一階段溫和濃縮時提升至大於/等於 99.8%，並且不需中間加熱而於第二階段時去除更多的單體。

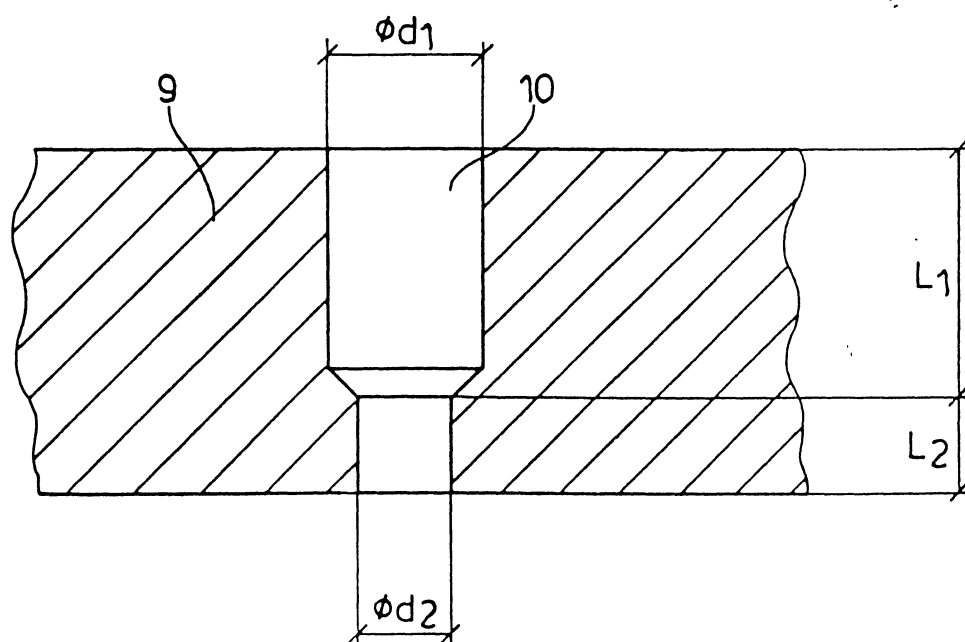
英文發明摘要(發明之名稱： Rubber-free copolymers with low residual monomer contents, and a process and a device for the preparation thereof

Rubber-free copolymers of unsaturated monomers selected from the group comprising styrenes and vinyl cyanides containing 65 wt.% to 80 wt.%, preferably 68 wt. % to 77 wt.% of styrene and 20 wt.% to 35 wt.%, preferably 23 wt.% to 32 wt.% of acrylonitrile, and a process and a device for the preparation thereof are set out and described. As a result of a gentle, two-stage evaporative treatment, the copolymers have a low residual monomer content, namely less than 20 ppm, preferably 10 ppm of acrylonitrile and less than 200 ppm, preferably 100 ppm of styrene and less than 200 ppm, preferably 100 ppm of ethyl benzene. To this end, solutions of the product are brought to concentrations greater than/equal to 99.8% in a first step of gentle concentration by introducing energy with simultaneous evaporation, and further monomers are removed in a second step without intermediate heating.

第一圖



第二圖



92年1月21日修正
五、發明說明(8)

專利申請案第 90115184 號
ROC Patent Appln. No. 90115184
中文說明書修正頁-附件(一)
Amended Pages of Chinese Specification- Ecnl. I
(民國 92 年 1 月 27 日送呈)
(Submitted on January 27, 2003)

實例

將以自由基整體聚合反應製備之 SAN 溶液，其組成為含有 65 重量%之 SAN、18 重量%之苯乙烯與 17 重量%之乙苯，於有 700 支管子的管束裝置中蒸發濃縮。溶液之進口溫度為 165°C，SAN 操作量/管為 1.5 公斤/小時，管之長度為 1 米，管之內徑為 23 毫米，管之內部裝有 Kenics 型式的靜態混合器，管束下游分離槽中的壓力為 55 毫巴。

擠壓式蒸發器的高度為 4 米，每個孔洞 SAN 的通過量為 105 公克/小時(10,000 孔洞)，分離槽中的壓力維持於 3 毫巴。管式蒸發器係包括分離槽與擠壓式蒸發器，皆經均勻加熱至 230°C。通過擠壓式蒸發器後其殘留單體含量為：5 ppm 丙烯腈、50 ppm 乙苯與 70 ppm 苯乙烯。管束蒸發裝置中管內的壓降為 2 巴。聚合物中丙烯腈含量為 28%，熔融指數於 220°C 為 54cm³/10 分鐘。

圖式元件符號說明：

- | | | |
|-------------|------------|---------------|
| 1: 溶液， | 2: 齒輪式幫浦， | 3: 管束， |
| 4: 分離槽或旋風器， | 5: 管線， | 6: 螺旋式幫浦， |
| 7: 中央管， | 8: 管件支撐架， | 9: 個別管， |
| 10: 椎形穿孔， | 11: 逸出蒸汽， | 12: 具夾套加熱的容器， |
| 13: 聚合物絲， | 14: 螺旋式幫浦， | 15: 熔融體。 |

72年3月7日 修正
補充

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

專利申請案第 90115184 號
ROC Patent Appln. No. 90115184
修正之申請專利範圍中文本-附件(一)
Amended Claims in Chinese- Ecnl. (I)
(民國 92 年 3 月 7 日送呈)
(Submitted on March 7, 2003)

5

1. 一種不含橡膠的烯類未飽和單體共聚物，係選自基團
包括：苯乙烯與乙烯氰化物，含有 65 重量%至 80 重量
10 %的苯乙烯與 20 重量%至 35 重量%的丙烯腈，其特
徵在於具有低殘留單體含量，亦即 0 至 20 ppm 之丙
烯腈與 0 至 200 ppm 之苯乙烯與 0 至 200 ppm 之乙
苯。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之共聚物，其特徵在於具有
15 熔融指數自 3 至 80。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之共聚物，其含有 68 重
量%至 77 重量%的苯乙烯與 23 重量%至 32 重量%
的丙烯腈，其中具有低殘留單體含量，亦即 0 至 10
ppm 之丙烯腈與 0 至 100 ppm 之苯乙烯與 0 至 100
20 ppm 之乙苯。

4. 根據申請專利範圍第 2 項之共聚物，其中具有熔融
指數自 5 至 60。

5. 一種製備低殘留單體含量共聚物的方法，其中濃縮分
兩階段進行，特徵在於藉導入之能量同時進行蒸發，
25 使產品溶液的濃度於第一階段溫和濃縮時提升至大於
/等於 99.8%，並且不需中間加熱而於第二階段去除更
多的單體；及

第一階段使用管式蒸發器與第二階段使用擠壓式蒸發

六、申請專利範圍

器。

6. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於第一階段之加熱方式其出口溫度為 165°C 至 240°C。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中出口溫度為 220°C。
8. 根據申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其特徵在於第一階段之真空度為 20 毫巴至 50 毫巴。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中第一階段之真空度為 30 毫巴。
10. 根據申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其特徵在於第一階段通過管子之量為 1 至 10 公斤/小時。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中第一階段通過管子之量為 2 至 5 公斤/小時。
12. 根據申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其特徵在於擠壓式蒸發器之真空度為 0.5 毫巴至 10 毫巴。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中擠壓式蒸發器之真空度為 0.5 毫巴至 2 毫巴。
14. 一種製備低殘留單體含量共聚物的裝置，其根據申請專利範圍第 5 至 13 項中任一項之方法，其特徵在於第一階段使用管式蒸發器，第二階段使用擠壓式蒸發器與輸送產品溶液之設備。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之裝置，其特徵在於第一階段所使用管之長度以 1 米至 2.5 米與管之內徑以 8 毫米至 23 毫米。

六、申請專利範圍

16. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置，其特徵在於管中裝有靜態混合組件。
17. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置，其特徵在於擠壓式蒸發器中產品的加入係藉一管件支撐架至具有穿孔之管件，其孔洞直徑為 1 毫米至 4 毫米，與所述之管件座落於一垂直排列的裝置上，其高度為 2 米至 10 米。
18. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之裝置，其中孔洞直徑為 2 毫米至 3 毫米，與高度為 4 米至 5 米。
- 10 19. 根據申請專利範圍第 17 項之裝置，其特徵在於有椎形漸窄的孔洞。
20. 根據申請專利範圍第 17 項之裝置，其特徵在於每個孔洞的通過量為 100 公克/小時至 200 公克/小時。
- 15 21. 根據申請專利範圍第 17 項之裝置，其特徵在於管件可予以加熱。