



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69480

C (45) Patentti myönnetty
Patent mellelat 10 02 1006
(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 08 F 14/06, 2/18

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	813399
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	29.10.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	29.10.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	01.05.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	31.10.80
Englanti-England(GB) 8035121	
Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Imperial Chemical Industries PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Englanti-England(GB)

(72) Robert William Walker, Welwyn Garden City, Hertfordshire, John Stuart-Webb, Welwyn Garden City, Hertfordshire, Englanti-England(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä vinyylidikloridin polymeroimiseksi reaktorissa, jonka sisäpinnat on päällystetty kasaantumista vähentävällä tuotteella, sekä tässä menetelmässä käytettävä kasaantumista vähentävä tuote -
Förfarande för polymerisation av vinyliklorid i en reaktor, på vars inre väggar utfällts en avsättningsförhindrande beläggning, samt en i detta förfarande användbar produkt som förhindrar avsättning av vinylikloridpolymer

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä vinyylidikloridin polymeroimiseksi vesisuspensiossa käyttäen polymerointi-reaktoria, jonka sisäpinnoille on kiinteästi kerrostamalla aikaansaatu kasaantumaa vähentävä päällystys, joka koostuu tuotteesta, jolla on kasaantumaa vähentävä ominaisuus ja joka on valmistettavissa (ja edullisesti valmistetaan) aktiivisen 1-naftolin (edullisesti 1-naftolin itse) ja formaldehydin kondensaatiolla. Kondensaatio suoritetaan edullisesti emäskatalysoitua reaktoria käyttäen; se voidaan myös suorittaa happokatalysoitua reaktoria käyttäen. Keksintö kohdistuu myös menetelmän avulla valmistettuun myös päällystytuotteeseen.

(57) Sammandrag

Uppfinningen berör ett förfarande för polymerisering av vinylklorid i vattensuspension med användning av en polymeriseringsreaktor på vars innerytan genom fast beläggande har åstadkommits en upphopning minskande beläggning bestående av en produkt med upphopning minskande egenskaper, vilken kan framställas (och lämpligen framställs) genom kondensation av en aktiv 1-naftol (lämpligen 1-naftol självt) och formaldehyd. Kondensationen utföres lämpligen med användning av en baskatalyserad reaktion; den kan även utföras med användning av en syrakatalyserad reaktion. Uppfinningen berör även den enligt förfarandet framställda beläggningsprodukten.

Menetelmä vinyylikloridin polymeroimiseksi reaktorissa, jonka sisäpinnat on päällystetty kasaantumista vähentävällä tuotteella, sekä tässä menetelmässä käytettävä kasaantumista vähentävä tuote

5

Tämä keksintö koskee menetelmää polymerisoida vinyylikloridia vesisuspensiossa käyttäen reaktoria, joka on sisäpuolelta päällystetty kasaantumaa vähentävällä aineella, joka on valmistettu aktiivisen l-naftolin ja formaldehydin kondensaatioreaktiolla. Keksinnön kohteena on myös tämän vinyylikloridipolymeerin kasaantumista vähentävä tuote.

Vinyylikloridin homo- tai kopolymerisaatioreaktiosta vesisuspensiossa reaktoria käyttäen tiedetään yleisesti, että siinä muodostuu ongelma, jossa polymerisaatioreaktorin sisäpinnat peittyvät sitkeästi kiinnittyvällä materiaalilla, joka tunnetaan nimellä kasaantuma (build-up). Sitkeästi kiinnittyvän kasaantumien muodostus on ei-toivottua tehokkaan lämmönsiirron toteutuksen kannalta jäädytettäessä tai kuumennettaessa reaktorin sisältöä, monomeerin tehokkaan käytön kannalta, polymerisaatioreaktion tehokkaan hallinnan ja seurannan kannalta ja käyttökelpoisen polymeerilaadun kannalta (huomioonottaen irtoavien kasaantumapartikkelien aiheuttama kontaminaatio).

Johtuen lämmönsiirtoon, polymerisoitumisen hallintaan ja polymeerin laatuun liittyvistä ongelmista on välttämätöntä puhdistaa reaktori kunkin polymerisaatiosyklin välillä, jossa puhdistuksessa kiinnittynyt materiaali poistetaan niin täydellisesti kuin mahdollista, esim. käsin kaapimalla tai lohkomalla, liuotinpuhdistuksella tai painepesulla. Tämä on tuhlausta huomioonottaen laitteiston kalleuden ja tällaisen puhdistuksen suorittamisen tarvittavan työvoiman ja myös huomioonottaen puhdistusoperaatioon käytetyn ajan aiheuttaman tuotantovähennyksen käytetyllä reaktorilla. Käsin suoritettava puhdistus on ei-toivottua lisäksi siitä syystä, että se voi aiheuttaa terveydellistä vaaraa puhdistajalle johtuen vinyylikloridin haitallisista ominaisuuksista.

Brittiläisessä patentissa GB 1 439 339 on ehdotettu,

että vinyylikloridin polymerisaatioon vesisuspensiossa sovellettavan reaktorin sisäpinnat päällystetään esim. poikittaissidoksia sisältävällä tuotteella, joka muodostuu saatettaessa formaldehydi reagoimaan fenolin (ts. hydroksisubstituoidun bentseenin) kanssa, kasaantumamuodostuksen estämiseksi tai vähentämiseksi. Kuitenkin japanilaisen patenttijulkaisun JP 54-107991 mukaan tämä brittiläisen patentin GB 1 439 339 kuvaama päällystykseseen käytettävä tuote ei ole kovin tehokas estämään kasaantumamuodostusta
10 ilmeisesti johtuen fenoli/formaldehydi-kondensaatin korkeasta poikittaissidosasteesta.

Japanilaisessa patenttijulkaisussa JP 54-107991 esitetään brittiläisen patentin GB 1 439 339 kuvaamaan tekniikkaan parannus, jonka mukaan reaktorin sisäpinnoille käytettävä
15 kasaantumaa vähentävä aine on esivaiheen fenoli/formaldehydi-kondensaatti. Valittu esivaihe-kondensaatti on resoli, joka saadaan käyttäessä alkaalista katalyyttia, ja se soveltuu hyvin käytettäväksi alkaalisena vesiliuoksena. Esivaihe-kondensaattiliuoksen käytön jälkeen on suositeltavaa huuhdella päällystetty pinta vedellä tai laimealla hapolla ($\text{pH} < 6$).

Meidän kokemuksemme mukaan kuitenkin kasaantumaa vähentävät systeemit, jotka muodostuvat fenolin ja formaldehydin kondensaattista (sellaisesta kuin on kuvattu japanilaisessa patenttijulkaisussa JP 54-107991), eivät kiistattomasta käyttöarvostaan huolimatta ole ratkaisevia tehokkuudessa ja tällä alueella on vielä mahdollisuuksia lisäparannuksille. Olemme esimerkiksi havainneet, että näillä fenoli/formaldehydi-kondensaateilla saavutettava tehokas kasaantumien väheneminen ei ole aina toistettava työskenneltäessä pitkällä polymerisaatiosarjoilla, tai on melko vaihteleva estettäessä kasaantumaa tietyn tyyppisissä vinyylikloridin kopolymerisaatioissa, erityisesti vinyylikloridi/vinyyliasetatti kopolymerisaatiossa, tai vanhoissa reaktoreissa, joiden sisäpinnat ovat karkeita tai epämuotoisia.
35

Samankaltaiset huomiot soveltuvat muihin ilmeisen lupaa-
viin tunnettuihin kasaantumaa vähentäviin aineisiin, jot-
ka olemme tutkineet.

Olemme nyt löytäneet uuden kasaantumaa vähentävän
5 systeemin, jonka olemme todenneet merkittävästi tehokkaam-
maksi kuin mikään kasaantumaa vähentävä systeemi, jonka
olemme testanneet tai jota olemme aikaisemmin käyttäneet,
mukaanlukien resoli-tyyppiset kondensaatit, jotka on joh-
dettu fenolista ja formaldehydista (kuten on kuvattu esi-
10 merkiksi japanilaisessa patenttijulkaisussa JP 54-107991).

Käsiteltävänä olevassa keksinnössä esitetään menetel-
mä vinyylidikloridin polymerisoimiseksi vesisuspensiossa, jos-
sa menetelmässä polymerisaatio suoritetaan polymerisointi-
reaktorissa, jonka sisäpinnoilla on kiinteästi sidottuna
15 menetelmän mukainen kasaantumaa vähentävä päällystys muo-
dostuen tuotteesta, jolla on kasaantumaa vähentävä ominai-
suus ja joka on muodostettavissa aktiivisen l-naftolin ja
formaldehydin kondensaatiolla.

Keksinnössä esitetään myös tuote, jolla on kasaan-
20 tumaa vähentävä ominaisuus ja joka muodostetaan aktiivisen
l-naftolin ja formaldehydin kondensaatiolla.

Edelleen esitetään keksinnössä valmistusmenetelmä
tuotteelle, jolla on kasaantumaa vähentävä ominaisuus, jo-
ka menetelmä sisältää aktiivisen l-naftolin ja formalde-
25 hydin kondensoimisen.

Käytettäessä aktiivisen l-naftolin ja formaldehydin
välistä kondensaatioreaktiota valmistettaessa tämän keksin-
nön mukaista päällystämistuotetta, jolla on kasaantumaa
vähentävä ominaisuus, suoritetaan kondensaatio valitusti
30 emäskatalysoidussa reaktiossa, ts. kondensoimalla aktiivi-
nen l-naftoli ja formaldehydi emäksen läsnäollessa. Kon-
densaatio voidaan myös (vaikkakin vähemmän tehokkaasti
käytännön kannalta) suorittaa happokatalysoidussa reak-
tiossa, ts. kondensaatiolla hapon läsnäollessa. Molemmis-
35 sa näistä tapauksista kondensaatio suoritetaan edullises-

ti vesimediuimissa (joka on alkaalinen tai hapan kulloi-
senkin tapauksen mukaan). Vaikkakaan emme ole täysin var-
moja kondensaattien rakenteesta, kondensaattien ei oleteta
olevan resoleja tai novolakseja siinä tarkoituksessa kuin
5 näitä termejä tavanomaisesti käytetään fenoli/formalde-
hydi-kondensaateille, jotka on valmistettu vastaavasti
emäskatalysoidulla tai happokatalysoidulla reaktiolla.
Täten l-naftolista itsestään ja formaldehydistä alkaali-
sissa vesiliuosolosuhteissa valmistetun kondensaatin IR-
10 spektraalianalyysi ja NMR-spektroskopia, vaikka ovat moni-
mutkaisia eivätkä selvitä yksityiskohtaista molekyyli raken-
netta, ovat ilmaisseet, että kondensaatissa ei ole vapaita
metyylioliryhmiä, joita voitaisiin odottaa esiintyvän, mi-
käli tuote olisi esivaiheen resoli - vaikka eri tyyppisiä
15 metyleenisidoksia todetaan esiintyvän (niiden oletetaan
kiinnittyvän naftaleeninukleuksen 2 ja 4 asemiin, koska
2 ja 4 metyylioliryhmiä havaitaan kondensaatioreaktion al-
kuvaiheessa, vaikka ne häviävät lopputuotteesta). Lisäk-
si ebulliometrinen molekyyli painomääritys ilmaisee, että
20 vain suhteellisen pieniä molekyyleja, joissa on enintään
kolme tai neljä l-naftolista johdettua yksikköä, esiintyy.
Lisäksi l-naftoli ja formaldehydi näyttävät reagoivan kes-
kenään käytännöllisesti katsoen ekvimolaarisissa suhteis-
sa kondensaatin muodostuessa (katso myöhemmin). Näin ollen
25 metyylioliryhmien puuttuminen, tulos molekyyli painomääri-
tyksestä ja ilmeinen ekvimolaarinen reaktio johtavat pää-
telmään, että tuote tässä tapauksessa on luultavasti syk-
listen trimeerien ja tetrameerien seos, jossa l-naftolis-
ta johdetut rakenneyksiköt ovat liittyneinä toisiinsa me-
30 tyleenisiltojen välityksellä nukleuksien 2 ja 4 asemista.
Myös hyvin samankaltaisesti aktiivisen tuotteen muodostu-
minen käytettäessä happokatalysoitua kondensaatiota (jo-
ka tuote oletetaan samaksi tai hyvin samanlaiseksi kuin
emäskatalysoidun reaktion tuote) osoittaa lisäksi, että
35 tämän keksinnön kasaantumaa vähentävät tuotteet ovat var-

sin erilaisia rakenteeltaan verrattuina tavanomaisiin fenoli/formaldehydikondensaatteihin.

Mielenkiintoisena piirteenä on havaittu, että näiden kondensaattien alkaaliset vesiliuokset (milloin valmistettavissa) ovat voimakkaasti värillisiä ollen usein syvän sinisiä, ja tämän syvän värin arvellaan aiheutuvan läsnä olevasta pienestä määrästä vaaratonta (kasaantumaa vähentävän ominaisuuden kannalta) hapetustuotetta.

Tämän keksinnön mukainen päällystys voidaan suorittaa valmistamalla ensiksi alkaalinen aktiivisen l-naftoli/formaldehydi-kondensaatin vesiliuos (milloin liukon alkaaliseen vesiliuokseen), joka tavallisesti on kondensaatin muodostukseen käytetty emäskatalysoidun reaktion reaktioseos vesimediumissa sellaisenaan tai laimennettuna (emäskatalysaatin ollessa esim. NaOH:n, KOH:n tai NH_4OH :n vesiliuos ja kondensaatioreaktiossa muodostuneen alkaalisen vesiliuoksen ollessa puhdistettu, milloin välttämätöntä, mahdollisesta pienestä määrästä saostumaa, jota toisinaan pyrkii muodostumaan), sisältäen valinnaisesti lisättyä pinta-aktiivisuutta alentavaa ainetta kondensaatin pinta-peittokyvyn parantamiseksi, jota alkaalista liuosta käytetään reaktorin sisäpinnoille (esim. ruiskuttamalla, maalaamalla tai valuttamalla) ja antamalla kondensaattipäällyksen muodostua. Tämän mukainen liuoksen käyttö sellaisenaan (ts. ilman, että mitään lisätoimenpiteitä kuten kuivausta tai huuhtelua on tarpeen tehdä - vaikka näitä toimenpiteitä voidaan haluttaessa käyttää) aikaansaa sitkeästi kiinnittyvän kondensaattipäällyksen muodostumisen reaktoripinnoilla, valinnaisesti kuitenkin reaktorille käytetty liuos voi sisältää myös muita käyttökelpoisia aineita, esim. lisättyä suojakolloidia, sellaista kuin osittain hydrolysoitu polyvinyyliasetaatti, (joka voidaan saada mukaan esim. edelleenlaimentamalla liuosta suojakolloidin vesiliuoksella) tarkoituksena edelleen parantaa päällyksen kiinnittymistä.

Käytettäessä NaOH:n tai KOH:n vesiliuoksia emäksisenä katalyyttinä emäskatalysoidussa kondensaatiossa on edullista käyttää 0,70-0,90 moolia NaOH tai KOH yhtä moolia kohti aktiivista 1-naftolia (vaikka muitakin suhteita voidaan tietysti käyttää), koska meidän kokemuksemme mukaan tämä mahdollistaa erityisen tehokkaan ja puhtaan reaktion tämän keksinnön päällystystuotteeksi.

Kun kondensaatio on aikaansaatu happokatalysoidulla reaktiolla (happokatalyyttin ollessa esim. suolahapon vesiliuos), alkaalinen vesiliuos on muodostettava ensin eristämällä tuote ja sitten liuottamalla se alkaalin vesiliuokseen kuten NaOH:n tai KOH:n vesiliuokseen.

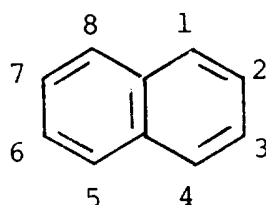
Silloin, kun on mahdollista, on edullista, että päällystystuotetta käytetään reaktorin sisäseiniin alkaalisena vesiliuoksena, esim. liuotettuna alkaalin vesiliuokseen, sellaiseen kuten edellämainitut NaOH:n tai KOH:n vesiliuokset. Käytännössä tämä on mahdollista useimmille tämän keksinnön mukaisille päällystystuotteille, jotka tavallisesti liukenevat alkaalin vesiliuokseen. Kuitenkin päällystystuotteen ollessa liukenematon alkaalin vesiliuokseen muita keinoja voidaan käyttää päällystystuotteen soveltamiseen reaktorin sisäpinnoille, esim. tuotetta voidaan käyttää liuotettuna orgaaniseen liuottimeen - vaikka tätä ei suositella rutiininomaiseen tehdasmittakaavaiseen käyttöön johtuen turvallisuusvaaroista, joita tällöin voi ilmaantua.

On ymmärrettävä, että käytettäessä päällystystuotetta alkaalin vesiliuoksessa (kuten on suositeltavaa), on olemassa reaalin mahdollisuus, että tuote on ainakin osittain suolamuodossa, oletettavasti naftaattina (olettaen, että naftolisia hydroksyyli-ryhmiä vielä esiintyy) ja keksinnön mukainen päällystystuote käsittää rakennemolekyylin (rakennemolekyylien) sekä neutraalit että vastaavat suolamuodot.

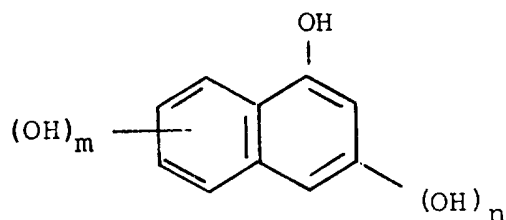
"Aktiivisella 1-naftolilla" tässä selvityksessä tarkoitetaan 1-naftolia, joka kondensoituu formaldehydin

kanssa tuottaen päällystystuotteen, jolla on kasaantumaa
 vähentävä ominaisuus, ts. tuote, jota voidaan käyttää
 tehokkaan kasaantumaa vähentävän päällystysten aikaansaa-
 miseen. Olemme havainneet, että monet l-naftolit voivat
 5 kondensoitua formaldehydin kanssa tuotteiksi, joilla on
 kasaantumaa vähentävää aktiivisuutta, vaikkakin on myös
 havaittu, että kaikki l-naftolit eivät tuota sellaista
 aktiivisuutta omaavaa tuotetta. Tähän mennessä saadut tu-
 lokset viittaavat siihen, että aktiivinen l-naftoli on sel-
 10 lainen l-naftoli, jossa sekä 2- että 4-asetat nukleukses-
 sa ovat substituoimattomia ja joissa nukleuksen 3-asema on
 substituoimaton tai siinä on substituentti, joka ei ole
 elektroneja vahvasti puoleensa vetävä. Esimerkkinä vahvas-
 ti elektroneja puoleensa vetävästä ryhmästä voidaan mai-
 15 nita erityisesti $-SO_2OH$.

Huomautus: numerointisysteemi, jota tässä selvityk-
 sessä käytetään ilmaisemaan naftaleeninukleuksen asemia,
 on systeemi, jota IUPAC:in sääntöjen mukaan virallisesti
 suositellaan, nimittäin



Keksinnön mukaisesti aktiivisena l-naftolina käy-
 tetään naftolia, jolla on kaava



jossa n on 0 tai 1; m on 0, 1, 2 tai 3 (edullisimmin 0, 1 tai 2). (Huomautus: n^- tai m^- arvolla 0 tarkoitetaan, että ko. asemassa ei ole substituenttia.

Esimerkkeinä aktiivisista 1-naftoleista, joita voidaan käyttää, ovat 1-naftoli itse, 1,3-dihydroksinaftaleeni, 1,5-dihydroksinaftaleeni ja 1,7-dihydroksinaftaleeni. Kaikki nämä 1-naftolit kondensoituina formaldehydin kanssa tuottavat päällystystuotteita, joilla on tämän keksinnön mukaista kasaantumaa vähentävä ominaisuus.

Useimpia tämän keksinnön tuotteita (ja erityisesti niiden alkaalisia vesiliuoksia) voidaan varastoida pitkiä aikoja ilman merkittävää aktiivisuuden heikkenemistä edellyttäen, että hapen pääsy tuotteeseen saadaan erittäin rajoitetuksi, oletetaan, että rajoittaman hapen pääsy pitkien ajanjaksojen kuluessa mahdollistaa asteittaisen haitallisen (kasaantumaa vähentävän aktiivisuuden kannalta) hapetustuotteiden muodostuksen, joka tavallisesti ilmenee huomattavana saostumana alkaalisessa vesiliuoksessa.

Esimerkkinä tehottomasta 1-naftolista, ts. sellaisesta, joka ei (formaldehydin kanssa) tuota päällystystuotetta, jolla on tämän keksinnön mukainen kasaantumaa vähentävä ominaisuus, voidaan mainita 1,8-dihydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihappo (kromotropiinihappo), vahvasti elektroneja puoleensa vetävä sulfonihapporyhmä(t) luultavasti inhiboi keksinnön mukaisen aktiivisen kasaantumaa vähentävän tuotteen muodostusta deaktivoimalla aromaattisen renkaan.

Aktiivisista 1-naftoleista, joita voidaan käyttää muodostamaan (formaldehydin kanssa) keksinnön mukainen kasaantumaa vähentävä päällystystuote, 1-naftoli itse on kaikkein edullisin johtuen alhaisesta hinnasta, valmiista kaupallisesta saantimahdollisuudesta ja siitä johdetun

päällystystuotteen poikkeuksellisesta tehokkuudesta kasaantumaa vähentävänä aineena, joka tehokkuus ei havaittavasti heikkene tuotteen pitkäaikaisen varastoinnin aikana (esim. alkaalisena liuoksena - joka on väriltään syvän sininen) edellyttäen, että (kuten edellä on mainittu) harmillisten hapetustuotteiden muodostuksen estämiseksi vain rajoitettu hapen pääsy on mahdollista.

On havaittu, että 2-naftolit (lukuunottamatta niitä, jotka sisältävät hydroksyyli ryhmän nukleuksen 5- tai 8- asemassa, jolloin niitä vaihtoehtoisesti voidaan pitää 1-naftoleina) eivät sovellu käytettäviksi muodostettaessa käsiteltävänä olevan keksinnön mukaista päällystystuotetta, koska ne eivät formaldehydin kanssa tuota kondensaatteja, joilla on kasaantumaa vähentävä ominaisuus. Esimerkiksi 2-naftoli itse tai 2,3-dihydroksinaftaleeni molemmat tuottavat formaldehydin kanssa valkoisen tuotteen joka on liukenematon alk-alien vesiliuoksiin; liuotettuina orgaaniseen liuottimeen ja käytettyinä reaktorin sisäpinoille kummankin tuotteen kasaantumaa vähentävä ominaisuus on keskinäinen.

Tämän keksinnön mukaisen kasaantumaa vähentävän päällystystuotteen on havaittu olevan huomattavan tehokas käsiteltävänä olevan keksinnön mukaisessa prosessissa huomioonottaen sekä vinyylikloridin homopolymerisaatiot että vinyylikloridin kopolymerisaatiot, erityisesti vinyylikloridi/vinyyliasetatti kopolymerisaatiot, jotka ovat erityisen vaikeita suorittaa normaalioloissa ilman kasaantumamuodostusta. Täten sen hyödyllinen vaikutus kasaantumavähennyksen suhteen on havaittu olevan merkittävästi toistettavan tehokas pitkissä sarjoissa koepolymerisaatioita tehdasmittakaavassa, joista polymerisaatiosarjoista kukin on onnistuneesti suoritettu samassa reaktorissa niin, että päällystystuotetta on uudelleen lisätty ennen kutakin polymerisaatiota ja puhdistamatta reaktoripintoja ennen kutakin polymerisaatiota (pintojen ollessa pelkästään hellävarai-

sesti huuhdeltu vedellä reaktoriin mahdollisesti jääneen normaalin polym eerin poistamiseksi). Lisäksi yhdessä korkeellisessa tehdasmittakaavaisessa polymerisaatiosarjassa sovellettiin "suljettu systeemi"-olosuhteita onnistuneesti noin 20 peräkkäiselle polymerisoinnille niin, että kasaantumaa vähentävä päällystys saatiin ruiskuttamalla päällystystuotteen emäksinen vesiliuos laitteistosta, joka oli rakennettu reaktorin sisäpuolelle, ilman että reaktori olisi avattu polymerisointien välillä. Lisäksi monissa polymerisointimenetelmissä on havaittu, että ainakin kolme ja joissakin tapauksissa neljä peräkkäistä polymerisointia voidaan suorittaa samassa reaktorissa ilman suoritusten välistä puhdistusta tai tarvetta uudelleenpäällystää reaktori ensimmäisen polymerisoinnin jälkeen. Kuitenkin käytännössä on tavallisempaa ja erityisesti työskenneltäessä tehdasmittakaavassa suorittaa kasaantumaa vähentävä päällystys ennen kutakin polymerisointia sen varmistamiseksi, että koko polymerisointisarja on vapaa kasaantumamuodotuksesta. Kaikesta huolimatta käsiteltävänä olevan keksinnön merkittävä tehokkuus saattaa hyvin osoittaa tämän varotoimenpiteen tarpeettomaksi monissa tapauksissa.

Tämän keksinnön kasaantumaa vähentävä päällystys on lisäksi merkittävä sikäli, että se estää kasaantumamuodostuksen reaktoripinnoilla, jotka ovat laadultaan hyvin kyseenalaisia, ollen esim. huomattavasti naarmuuntuneita tai epätasaisia johtuen runsaasta aikaisemmasta käytöstä. Lisäksi käytettäessä menetelmää kyseenalaisille pinnoille, joista ei ole ollut mahdollista poistaa jotakin erityisen sitkeää aikaisempien polymerisointien tuomaa kasaantumaa (ei tämän keksinnön mukaisista polymerisoinneista) tämä kasaantuma tulee käytännössä irtaantumattomaksi muutamien polymerisointien jälkeen päällystetyssä reaktorissa.

Päällystystuote, jota käytetään tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, voidaan helposti muodostaa aktiivisen 1-naftolin ja formaldehydin kondensaatiolla. Tämä on

tähän mennessä ainoa menetelmä, jonka olemme tutkineet kasaantumaa vähentävien tuotteiden valmistamiseksi, vaikka uskomme olevan mahdollista muodostaa sellaisia tuotteita käyttäen muitakin menetelmiä, esim. yhdisteiden kuten
5 2-metyylioli-1-naftolin ja 4-metyylioli-1-naftolin yksinään tai yhdessä tapahtuvalla happokatalysoidulla itse-kondensaatiolla. Tämän mahdollisuuden huomioonottaen sanan "on valmistettavissa" merkitys patenttivaatimuksessa 2 on huomioitava.

10 Kun käytetään aktiivisen 1-naftolin ja formaldehydin kondensaatiota valmistettaessa päällystystuotetta käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, oletetaan, että aktiivinen 1-naftoli ja formaldehydi reagoivat toistensa kanssa käytännöllisesti katsoen ekvimolaarisissa suhteissa muodostaessaan tuotteen ja että (kuten on osoitettu)
15 mahdollinen käytetty molaarinen ylimäärä 1-naftolia jää reagoimatta ja (kuten oletetaan) mahdollinen molaarinen formaldehydiylimäärä, joka on käytetty, reagoi edelleen päällystystuotteen kanssa alentaen täten sen tuottoa. Tämän-
20 mukaisesti kun varsinaisen päällystystuotteen muodostusta tarkastellaan, aktiivisen 1-naftolin ja formaldehydin, jotka sekoitetaan kondensaatioreaktiossa, painomäärien suhteen ei oleteta olevan erityisen kriittinen, koska ekvimolaarisen reaktion oletetaan tapahtuvan. Kuitenkin, kun käytetään jompaa kumpaa reaktiokomponenttia merkittävästi yli ekvimolaarisen suhteen, päällystystuotteessa voi joihinkin polymerisointimenetelmiin käytettäväksi esiintyä ei-toivottuja määriä kontaminaattia (tästä johtuen haitallisia vaikutuksia voi esiintyä) ja joskus voi olla (päällystys-
25 tuotteen valmistamiseksi käytetyn kondensaatiomenetelmän mukaan) epätaloudellista tai vaikeaa poistaa riittävässä määrin kontaminaattia, jotta vältettäisiin haitalliset vaikutukset (vaikka periaatteessa tämä voitaisiin tehdä). Täten, jos poiketaan kondensaatioseoksen koostumuksessa
30 käytännöllisesti katsoen ekvimolaarisista määristä aktii-

vista l-naftolia ja formaldehydia, erityisesti jos päällystystuote tehdään emäskatalysoidulla reaktiolla ja eristämättä tuotetta, joka siis käytetään suoraan tai laimennettuna alkaalisena kondensaatioreaktioliuoksena, silloin
5 itse vinyylikloridin polymerisaatioon voidaan joskus vaikuttaa haitallisesti, erityisesti jos dialkyyliperoksi-dikarbonaattia käytetään polymerisaation aloittajana (polymerisaatiot, joissa käytetään muita aloittajia, esim. lauryyliperoksidia ja atsoyhdisteitä, on havaittu huomatta-
10 vasti vähemmän herkiksi l-naftoli/formaldehydi-suhteelle); polymerisaatioreaktio voi hidastua, mikä tapahtuu, kun aktiivista l-naftolia käytetään olennaisesti yli ekvimolaarisen tarpeen, tai kasaantumaa vähentävä päällystys voi olla tuottamatta täydellistä tai tavanomaista kasaantumaa
15 muodostuksen estoa, mikä voi sattua, jos formaldehydia käytetään oleellisesti yli ekvimolaarisen tarpeen. Yleisesti katsoen sellaisissa tapauksissa aktiivisen l-naftolin ja formaldehydin kondensaatioseos molaarisissa suhteissa 1,1/1,0 - 1,0/1,2, erityisesti 1,05/1,0 - 1,0/1,1, on so-
20 piva tuotettaessa tämän keksinnön mukaista päällystystuotetta, ja mahdollistaa päällystystuotteen muodostamisen yhdistäen erinomaisen kasaantumaa vähentävän aktiivisuuden ja mahdollisuuden hyväksyttävän nopeaan polymerisaatioon missä tahansa vinyylikloridin polymerisaatiomenetelmässä,
25 ts. jopa käytettäessä dialkyyliperoksi-dikarbonaattia aloittajana. Edullisin molaarinen seossuhde on likimääräisesti 1,0/1,0.

Päällystys, jota käytetään keksinnön mukaisessa prosessissa, voidaan muodostaa mille tahansa reaktorin sisä-
30 pinnalle, joka on alttiina kasaantumaa muodostukselle. Esimerkiksi se voidaan muodostaa reaktorin päärungon sisäpinnalle ja reaktorikaton sisäpinnalle, joka usein on polymerisaatioreaktioseoksen nestepinnan yläpuolelle ja jolle tavallisesti muodostuu sitkeä kasaantuma. Jos jäähdytys
35 asennetaan osaksi reaktoria ja on kosketuksissa kaasufaa-

sin kanssa polymerisaation aikana tai jos se asennetaan reaktorin ulkopuolelle ja yhdistetään reaktoriin putkistolla, jäädytin ja putkisto voidaan samalla tavoin päällystää.

- 5 Käytettävän päällystystuotteen määrä ei ole erityisen kriittinen, vaikkakaan päällystyksen ei tulisi olla liian vahva (jotta vältettäisiin kaikki mahdollisuudet polymeerin tahraantumiseen) eikä liian ohut, jolloin tehokasta kasaantumana vähenemistä ei saavuteta; ilmeisesti sellaiset rajat voivat vaihdella huomattavasti eri tekijöistä johtuen (esim. polymerisaatiomenetelmän taipumus aikaansaada kasaantumamuodostusta pienemmässä tai suuremmassa määrin - erityisesti käytetyn aloittajan mukaan ja reaktoripintojen laadun mukaan). Yleisesti tarkastellen on
- 10 normaalia käyttää tietty tilavuus tarkoituksenmukaisen pitoisuuden omaavaa päällystystuoteluosta (esim. ruiskuttamalla, maalaamalla tai valuttamalla - tavallisesti ruiskuttamalla suuren mittakaavan toiminnassa), joka tilavuus on riittävä peittämään tasaisesti reaktorin sisäpinnat; tämä tietysti vaihtelee reaktorin koon mukaan. Olemme todenneet tavallisesti sopivaksi käyttää alhaista tai keskinkertaista liuoskonsentraatiota (ts. liuosta, jossa tuotteen pitoisuus on sanokaamme 3-25 % w/v) reaktoripinnoille ja käyttää määrältään niin vähän kuin mahdollista huomioon-
- 25 ottaen hyväksyttävän pintapeitteen saamisen ja tehokkaan päällystyksen määrän, joka on tarkoituksenmukainen käytettävälle reaktori/polymerisaatiomenetelmälle; sovellettavan laitteiston tehokkuus (tavallisesti ruiskutuslaite) luonnollisesti määrää tiettyyn rajaan asti minimiliuos-
- 30 määrän, joka voidaan käyttää. (On myös huomioitava, että päällystystuotteen määrä, joka varsinaisesti tulee käytetyksi, voi olla suurempi kuin lopullisesti reaktoripinnoille jäävä määrä johtuen hukasta, joka esiintyy esim. kuivumisen aikana).
- 35 "Vinyylikloridin polymerisaatiolla" tarkoitetaan

vinyylikloridin homopolymerisaatiota, vinyylikloridin kopolymerisaatiota yhden tai useamman sen kanssa kopolymerisoituvan komonomeerin kanssa, tai vinyylikloridin polymerisaatiota aiemmin muodostuneiden polymeerien läsnäollessa (vaihtoehtoisesti välityksineiden läsnäollessa) muodostettaessa välitystyyppisiä vinyylikloridipolymeereja. Komonomeerisesimerkkejä (kopolymerisoituvia vinyylikloridin kanssa) ovat vinyyliesterit, sellaiset kuin vinyyliasetatti, akryyliesterit, sellaiset kuin metyyliakrylaatti ja butyyli-
10 metakrylaatti, akrylinitriilit, sellaiset kuin akrylonitriili ja metakrylonitriili, tyydyttämättömät diesterit sellaiset kuin dietyylimaleaatti, allyyliesterit, sellaiset kuin allyliasetatti, alfa-olefiinit, sellaiset kuin etyleeni ja propyleeni, vinyylieetterit ja styreeniyhdisteet. Esi-
15 merkkeihin aiemmin muodostetuista polymeereista välitystyyppisten vinyylikloridipolymeerien muodostamiseksi kuuluvat akryyliesteripolymeerit, sellaiset kuin poly-n-butyylimetakrylaatti, metyyli-
20 metakrylaatin homo- ja kopolymeerit, poly-2-etyyliheksyyliakrylaatti ja olefiini/vinyyliesteri-
20 kopolymeerit, sellaiset kuin etyleeni/vinyyliasetatti-
20 kopolymeerit. On edullista soveltaa keksintöä polymeerien tuottamiseen, joissa on vähintään 50 mooli-%, ja erityisesti tuotettaessa niitä, joissa on ainakin 80 mooli-% vinyylikloridista johdettuja rakenneyksikköjä.

25 Keksinnön mukainen menetelmä on erityisen käyttökel-
poinen, kun sitä sovelletaan vinyylikloridi/vinyyliasetatti kopolymerien tuotantoon, joissa on 3-20 mooli-% vinyyli-
asetattiyksiköitä, koska joka tapauksessa on usein erit-
tään vaikeaa saada systemaattisesti kasaantumavapaa mene-
30 telmä tällaisten kopolymerien valmistamiseksi, kun käytetään tunnettuja kasaantumaa vähentäviä tuotteita.

Mitä tahansa sopivaa suspentoivaa ainetta voidaan käyttää polymerisaatioon vesisuspensiossa sovellettaessa tätä keksintöä, ja erityisesti eri hydrolyysiasteisia poly-
35 vinyyliasetatteja ja vesiliukoisia selluloosaestereitä.

Näitä suspentoivia aineita voidaan käyttää yhdessä sekundaaristen suspentoivien aineiden kanssa niin haluttaessa. Käytettävät määrät voivat vaihdella laajalti ovat yleisesti välillä 0,05 ja 1,5 paino-% laskettuna käytetystä vinyylilokloridista.

Mitä tahansa sopivaa vapaa-radikaali polymerisaatioaloittajaa, joka on monomeeriliukoinen, voidaan käyttää polymerisaatiossa, joka suoritetaan vesisuspensiossa. Esimerkkejä näistä ovat peroksiyhdisteet, sellaiset kuin di-
10 tertiäärinen butyyliperoksidi, lauryyliperoksidi ja asetyylisykloheksyyli-sulfonyyli-peroksidi, atsoyhdisteet, sellaiset kuin atso-bis-isobutyronitriili ja 2,2'-atso-bis-2,4-dimetyylivaleronitriili. Monomeeriliukoisia vapaa-radikaali polymerisaation aloittajia, jotka ovat erityisen
15 käyttökelpoisia käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa polymerisaatioprosessissa, ovat dialkyyli-peroksi-dikarbonaatit (käytetty termi "alkyyli" sisältäen myös "sykloalkyyli"), joiden alkyyli-radikaalit sisältävät enintään 20 hiiliatomia, tällaisia ovat dietyyli-peroksi-dikarbonaatti, di-isopropyli-peroksi-dikarbonaatti, dietyyli-peroksi-dikarbonaatti ja bis-(4-tertiäärinen butyylisykloheksyyli)-peroksi-dikarbonaatti ja atsoyhdisteet kuten
20 2,2'-atso-bis-2,4-dimetyylivaleronitriili ja atso-bis-isobutyronitriili. Näitä aloittajia voidaan käyttää konventionaalisissa määrissä - yleisesti ottaen 0,01-1 paino-% laskettuna vinyylilokloridista.

Tämän keksinnön mukaisen polymerisoinnin ajo-olosuhteet voivat olla ne, joita tavanomaisesti käytetään vinyylilokloridipolymerisaatiossa. Esimerkiksi polymerisaatiolämpötila on yleisesti rajoissa 40-80°C ja paine yleisesti alle
30 20 kg/cm².

Käsiteltävänä olevaa keksintöä kuvataan nyt seuraavilla esimerkeillä. Ellei toisin ole ilmoitettu, kaikki osat ja prosenttisuudet on laskettu painosta. Kaikissa
35 merkeissä, joissa polymerisaatio suoritetaan reaktorissa,

on ellei toisin ole ilmoitettu, reaktorin sisäpinnat puhdistettu huolellisesti ennen käyttöä.

Esimerkki 1

5 Keksinnön mukaiset päällystystuotteet käytettäväksi valmistettaessa keksinnön mukaisia kasaantumaa vähentäviä päällystyskykyjä valmistettiin (eri mittakaavoissa) 1-naftolista ja formaldehydista emäskatalysoidulla reaktiolla käyttäen seuraavaa yleistettyä menetelmää.

10 1-naftolia (x moolia) ja NaOH ($0,7 x - 0,8 x$ moolia, tavallisesti $0,72$ moolia) 1-molaarisena vesiliuoksena siirrettiin reaktioaltaaseen ja kuumennettiin 70°C :seen. Formaldehydiä (y moolia, y tavallisesti oli yhtä suuri kuin x) 38% :sena (paino/tilavuus) vesiliuoksena lisättiin tipoitain samalla sekoittaen, minkä aikana tiputusnopeutta säädeltiin sallimaan lämpötilan nousu 70°C :sta vain 80°C :een. Ulkoista lämmitystä ei tarvittu lisäyksen aikana (eksotermisen reaktion). Kun kaikki formaldehydiliuos oli lisätty (ja valinnaisesti käytetyn lisäsekoitusvaiheen jälkeen) reaktioaltaan sisältö kuumennettiin refluksitilassa 98°C ja seosta refluksoitettiin 30 min ajan. Tuloksena oleva alkalinen päällystystuotteen liuos (syvän sininen väriltään), jossa tuotteen arvioitu pitoisuus oli noin 20% w/v, käytettiin joko laimennettuna tai laimentamatta muodostettaessa keksinnön mukaisia kasaantumaa vähentäviä päällystyskykyjä.

25 (Huomautus: sekä laimentamattoman että laimennetun alkalisen liuoksen pH oli noin 13).

Suuren mittakaavan operaatioissa ($x > 20$) noin $0,9 x$ ml 20% pinta-aktiivisuutta vähentävän aineen liuosta lisättiin liuokseen, joka saatiin jäähtymisen jälkeen; myös suodatus pienen määrän muodostunutta saostumaa poistamiseksi oli toisinaan tarpeen sellaisille preparaateille.

Seuraavassa kuvataan tyypillinen valmistusprosessi 25 moolisessa mittakaavassa (ts $x = y = 25$).

35 1-naftoli (3600 g , 25 moolia) ja $18,0$ litraa 1 molaarista NaOH:n vesiliuosta (ts sisältäen 18 moolia NaOH)

mitattiin pulloon (johon oli kiinnitetty pystyjäähdytin, lämpömittari ja sekoitin) ja kuumennettiin 70°C:een samalla tehokkaasti sekoittaen. Formaldehydia (1975 ml 38 % w/v vesiliuosta, 25 moolia) lisättiin tipottain 1,5 tunnin aikana, varmistuen samalla, että pullon sisällön lämpötila ei ylittänyt 80°C. Reaktioseosta sekoitettiin sitten noin 3 tunnin ajan, minkä kuluessa lämpötila aleni 60°C:een. Sekoitettu reaktioseos kuumennettiin sitten kiehuväksi (noin 98°C) ja sen annettiin refluksoitua 0,5 tunnin ajan. Jäähdytyksen aikana 20 ml 20 % pinta-aktiivisuutta alentavan aineen vesiliuosta lisättiin ja sekoitettiin reaktioseokseen. Tuotteena oli juokseva syvän sininen alkaalinen liuos (pH noin 13) 1-naftoli/formaldehydi kondensaattia, jonka arvioitu tuotekonsentraatio oli 20 % w/v.

15 Esimerkki 2

Polymerisointireaktorin (kapasiteetti noin 35 litraa) ruostumattomasta teräksestä valmistetut sisäpinnat maalattiin noin 15 ml:lla alkaalista vesiliuosta, joka liuos saatiin laimentamalla alkuperäistä alkaalista kondensaattiliuosta esimerkistä 1 (valmistettu 0,25 molaarisessa mittakaavassa, ts. $x = y = 0,25$) yhtä suurella tilavuudella vettä. Täten sisäpinnat tulivat päällystetyksi 1-naftoli/formaldehydi kondensaattilla. Polymerisointiin käytettiin 100 osaa vinyylikloridia, 213 osaa vettä, osittain hydrolysoitua polyvinyylasetaattia suspentoivana aineena (0,24 % laskettuna vinyylikloridin määrästä) ja aloittajana dietyyliperoksi-dikarbonaattia (0,09 % laskettuna vinyylikloridin määrästä). Polymerisointilämpötila oli 57°C.

Polymerisointi lopetettiin, kun paine oli pudonnut noin puoleen purettavan ja siirrettävän polymeerislurran juoksupaineesta. Reaktorin sisäpintojen tarkistus osoitti, että ne olivat täysin vapaita kasaantumasta.

Esimerkki 3 (vertailuesimerkki)

Esimerkin 2 homopolymerisaatio toistettiin samassa reaktorissa paitsi, että sisäpintoja ei päällystetty ka-

saantumaa vähentävällä aineella lainkaan.

Voimakas kasaantuma havaittiin.

Esimerkki 4

- Polymerisaatioreaktorin (kapasiteetti noin 35 litraa)
- 5 ruostumattomasta teräksestä valmistetut sisäpinnat maalattiin noin 15 ml:lla alkaalista vesiliuosta, joka oli saatu laimentamalla käsittelemätöntä esimerkin 1 alkaalista kondensaattiliuosta (valmistettu 0,25 molaarisessa mittakaavassa, ts. $x = y = 0,25$) yhtä suurella määrällä vettä.
- 10 Reaktorin sisäpinnat tulivat täten päällystetyksi 1-naftoli/formaldehydi-kondensaattilla. Päällystetyssä reaktorissa suoritettiin vinyylikloridi/vinyyliasetaatti kopolymerisaatio. Kopolymerisaatioon käytettiin 100 osaa vinyylikloridia, 11 osaa vinyyliasetaattia, 207 osaa vettä, osittain
- 15 hydrolysoitua polyvinyyliasetaattia suspentoivana aineena (0,33 % laskettuna vinyylikloridin painosta) ja aloittajana dietyyliperoksi-dikarbonaattia (0,07 % laskettuna vinyylikloridin painosta). Polymerisaatiolämpötila oli 58°C.

- Polymerisaatio lopetettiin, kun paine oli pudonnut
- 20 noin puoleen purettavan ja siirrettävän polymeerilietteen juoksupaineesta. Reaktorin sisäpintojen tarkastus osoitti, että ne olivat täysin vapaat kasaantumasta.

Esimerkki 5

- Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että käytetty alkaalinen vesiliuos valmistettiin
- 25 laimentamalla käsittelemätöntä esimerkin 1 alkaalista kondensaattiliuosta (valmistettu 0,25 molaarisessa mittakaavassa, ts. $x = y = 0,25$) noin 1/3 osalla tilavuudestaan vettä.

- 30 Kasaantumien muodostusta ei havaittu.

Esimerkki 6

- Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että käytetty alkaalinen vesiliuos oli käsittelemätön alkaalinen kondensaattiliuos esimerkistä 1 (valmistettu
- 35 25 molaarisessa mittakaavassa, ts. $x = y = 25$).

Kasaantumien muodostusta ei havaittu.

Esimerkit 7 ja 8

Esimerkin 6 mukainen kopolymerisaatio toistettiin esimerkeissä 7 ja 8 käyttäen samaa reaktoria mutta uusia esimerkeissä 6 käytettyä päällystystä kasaantumaa vähentävällä aineella ennen kutakin polymerisaatiota ja suoritettamatta reaktorin puhdistusta ennen kutakin polymerisaatiota (pelkästään vesihuuhtelu).

Kummassakaan tapauksessa ei kasaantumien muodostusta havaittu.

10 Esimerkki 9

Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että käytetyn reaktorin kapasiteetti oli noin 5 litraa, alkaalista vesiliuosta käytettiin 10 ml ja kopolymerisaatioon käytettiin 100 osaa vinyylikloridia, 20,5 osaa vinyyliasetaatia, 223 osaa vettä, osittain hydrolysoitua polyvinyyliasetaatia suspentoivana aineen (0,48 % vinyylikloridin painosta) ja aloittajana lauryyliperoksidia (0,15 % vinyylikloridin painosta). Polymerisaatiolämpötila oli 80°C.

20 Kasaantumien muodostusta ei havaittu.

Esimerkki 10

Esimerkin 4 mukainen kopolymerisaatio toistettiin samassa reaktorissa lukuunottamatta, että sisäpintoja ei päällystetty kasaantumaa vähentävällä aineella lainkaan.

25 Voimakas kasaantuma havaittiin.

Esimerkit 11 ja 12

Alkaaliset kondensaattiliuokset valmistettiin käyttämällä oleellisilta osiltaan esimerkin 1 menetelmää, mutta 1-naftolin itsensä tilalla käytettiin seuraavia substituottuja 1-naftoleja:

Esimerkki 11: 1,3-dihydroksinaftaleeni; 0,025 molaa-

35 rinen mittakaava; kondensaattiliuoksen väri syvän punainen.

Esimerkki 12: 1,7-dihydroksinaftaleeni; 0,25 molaa-

rinen mittakaava; kondensaattiliuoksen väri syvän vihreä.

Esimerkki 13

Aluksi seurattiin esimerkin 1 menetelmää (0,25 molaarinen mittakaava), mutta 1-naftolin itsensä tilalla käytettiin 1,5-dihydroksinaftaleenia. Kuitenkin refluksointivaiheen jälkeen muodostui musta saostuma - tämä oli liu-
5 kenematon NaOH:n vesiliuokseen. Tämä kondensaatiotuote oli kuitenkin liukoinen orgaanisiin liuottimiin kuten asetoniin.

Esimerkit 14-16

Esimerkin 4 mukaista menetelmää seurattiin lukuun-
10 ottamatta, että reaktorin sisäpinnat peitettiin esimerkin 11 (esimerkissä 14) ja esimerkin 12 (esimerkissä 15) käsittelemättömällä kondensaattiliuoksella (noin 15 ml liuosta käytettiin). Esimerkissä 16 noin 15 ml 20 % w/v asetoniliuosta, joka oli valmistettu esimerkin 13 päällystystuotteesta,
15 ta, käytettiin peittämään reaktorin sisäpinnat.

Kasaantumien muodostusta ei havaittu päällystetyillä reaktoripinnoilla.

Esimerkki 17 (vertaileva)

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin (25 molaarisessa mittakaavassa, ts. $x = y = 25$) lukuunottamatta,
20 että 2-naftolia käytettiin 1-naftolin tilalla. Sen sijaan, että olisi saatu syvän sininen alkaalinen liuos, saatiin kiinteä, hartsimainen, valkoinen massa, jota ei voitu irroittaa rikkomatta pulloa. Pullossa ollut neste poistettiin
25 ja pullo käsiteltiin asetonilla. Liuosta sekoitettiin useita tunteja, kunnes materiaali liukeni.

Esimerkki 18 (vertaileva)

Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että sisäpinnat päällystettiin käyttämällä noin
30 15 ml suunnilleen 20 % w/v esimerkin 17 2-naftoli/formaldehydi-kondensaatin asetoniliuosta. Huomattava kasaantuma havaittiin.

Esimerkki 19 (vertaileva)

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin (0,25 molaarinen mittakaava, ts. $x = y = 0,25$) lukuunottamatta, et-
35

tä 2,3-dihydroksinaftaleenia käytettiin 1-naftolin tilalla. Sensijaan, että olisi saatu syvän värinen liuos, muodostui valkoinen saostuma. Tämä suodatettiin, sen havaittiin olevan asetoniliukoinen.

5 Esimerkki 20 (vertaileva)

Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että reaktorin sisäpinnat päällystettiin käyttämällä 15 ml 20 % w/v esimerkin 19 2,3-dihydroksinaftaleeni/formaldehydi-kondensaatin asetoniliuosta.

10 Merkittävä kasaantumien muodostus havaittiin.

Esimerkki 21 (vertaileva)

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin (0,1 molaa-
rinen mittakaava, ts. $x = y = 0,1$) lukuunottamatta, että
1,8-dihydroksinaftaleeni-3,6-disulfonihappoa käytettiin 1-naftolin tilalla. Ruskea, alkaalinen liuos saatiin.

15 tolin tilalla. Ruskea, alkaalinen liuos saatiin.

Esimerkki 22 (vertaileva)

Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että reaktorin sisäpinnat päällystettiin noin 15 ml:lla käsittelemätöntä esimerkin 21 alkaalista liuosta.

20 Merkittävä kasaantumien muodostus havaittiin.

Esimerkki 23

Päällystystuote käytettäväksi valmistettaessa tämän keksinnön mukainen kasaantumaa vähentävä päällystys tuotettiin soveltamalla happokatalysoitua reaktiota seuraavasti.
25 1-naftolia (36 g, 0,25 moolia) sekoitettiin 180 ml:ssa 1M suolahapon vesiliuosta 70°C:ssa. Formaldehydiä (19,75 ml 38 % w/v vesiliuosta, 0,25 moolia) lisättiin ja sekoitettu reaktioseos kuumennettiin refluksointilämpötilaan. Muutamien minuuttien kuluttua kova punaruskea paakku muodostui.
30 Tämä materiaali poistettiin, pestiin puhtaaksi haposta, kuivattiin ja jauhettiin hienoksi jauheeksi. Jauhe liuotettiin 180 ml:aan 1M NaOH:n vesiliuosta, mikä aikaansai syvän sinisen alkaalisen liuoksen, hyvin samanlaisen verrattuna esimerkin 1 liuokseen, tuotteen arvioitu pitoisuus oli 20 %
35 w/v.

Esimerkki 24

Esimerkin 4 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että reaktorin sisäpinnat päällystettiin käyttämällä noin 15 ml esimerkin 23 alkaalista liuosta.

5 Kasaantumana muodostusta ei havaittu.

Esimerkki 25

Esimerkin 2 mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta, että käytetyn reaktorin tilavuus oli noin 160 litraa, reaktori ruiskutettiin 20 ml:lla alkaalista vesiliuosta, joka oli saatu laimentamalla käsittelimätöntä
10 esimerkin 1 alkaalista kondensaattiliuosta (valmistettu 25 molaarisessa mittakaavassa ts. $x = y = 25$) 1/2 tilavuudella vettä, ja homopolymerisaatioon käytettiin 100 osaa vinyylikloridia, 120 osaa vettä, osittain hydrolysoitua polyvinyylisetaattia suspentoivana aineena (0,09 %
15 vinyylikloridin painosta) ja aloittajana bis-(4-tertiäristä butyyllisykloheksyyli)peroksi-dikarbonaattia (0,1 % vinyylikloridin painosta). Polymerisaatiolämpötila oli 57°C.

20 Kasaantumana muodostusta ei havaittu.

Esimerkki 26

Esimerkin 25 homopolymerisaatio suoritettiin samassa reaktorissa lukuunottamatta, että sisäpintoja ei päällystetty lainkaan kasaantumaa vähentävällä aineella.

25 Merkittävä kasaantuma havaittiin.

Esimerkki 27

Esimerkin 1 mukaista menetelmää seurattiin oleellisilta osin valmistettaessa keksinnön mukainen päällystys-
30 tuote (1-naftolista ja formaldehydista johdettu) hyvin laajassa mittakaavassa soveltuvaksi käyttöön tehdasmittakaavaisissa kokeissa (kuvattu esimerkissä 28), joiden kokeiden tarkoituksena oli testata tuotteen käyttökelpoisuus kasaantumaa vähentävänä aineena rutiininomaisessa tehdasmittakaavatuotannossa. Tuotteen valmistamiseen käytetty
35 mittakaava oli $1,11 \times 10^3$ molaarinen, ts. $x = 1,11 \times 10^3$

ja $y = 1,12 \times 10^3$. (20 % pinta-aktiivisuutta alentavaa liuosta ei lisätty).

Esimerkki 28

Tehdasmittakaavaiset kokeet suoritettiin käyttäen
5 polymerisaatioreaktoria kapasiteetiltaan 40 m^3 ja menetelmää vinyylikloridi-homopolymeerin tuottamiseksi. Reaktorin sisäpinnat (valmistettu ruostumattomasta teräksestä) ruiskutettiin 0,5 litralla alkaalista vesiliuosta, joka oli
saatu laimentamalla osa esimerkin 23 mukaisesti valmistet-
10 tua, käsittelemätöntä alkaalista kondensaattiliuosta kolminkertaisella tilavuudellaan 2 % w/v osittain hydrolysoidun polyvinyyliasetaatin vesiliuoksella.

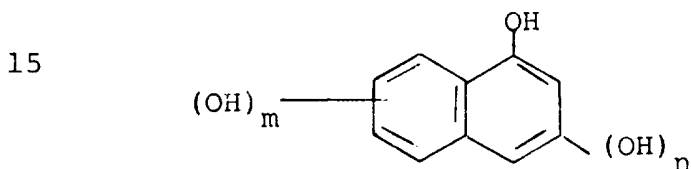
Havaittiin, että pitkiä sarjoja peräkkäisiä polymerisointeja (ainakin 30) voitiin suorittaa reaktorissa ilman
15 kasaantumaa muodostusta (reaktorin pintoja ei puhdistettu ennen kutakin polymerisointia - pelkästään huuhdeltiin vedellä, ja päällystys uusittiin ennen kutakin polymerisointia). (Huomautus: ilman välipuhdistusta toteutettavan koesarjan pituuden määrásivät muut tekijät kuin kasaantumaa
20 muodostus; esim. reaktoritarve toisenasteisen polymeerin valmistamiseen ei tarve suorittaa reaktorin ylläpitoon liittyvää työtä). Lisäksi viimeisimmässä kokeessa on osoitettu, että ainakin 4 peräkkäistä polymerisointia voidaan suorittaa reaktorissa ilman, että päällystystä pitäisi
25 uusia ensimmäisen polymerisoinnin jälkeen (kasaantumaa ei muodostunut). Myöskin samanlaisessa tehdaskokeessa, joka suoritettiin reaktorissa kapasiteetiltaan $13,6 \text{ m}^3$, 20 peräkkäistä polymerisointia suoritettiin "suljettu systeemi" olosuhteissa tällaisen mahdollisuuden osoittamiseksi.

30 Esimerkissä 28 kuvattujen tehdaskokeiden tulokset osoittavat tämän keksinnön mukaisen kasaantumaa vähentävän päällystysten huomattavan ja toistettavan tehokkuuden. Tulokset ovat vieläkin huomionarvoisempia sen tosiasian huomioden, että käytetyn 40 m^3 reaktorin sisäpinnat olivat
35 huonolaatuiset (olivat hyvin karkeita ja huomattavan naar-

muuntuneita) ja että toisen kasaantumaa vähentävän pääl-
lystystuotteen (ei tämän keksinnön mukaisen), jolla yleis-
sesti arvioidaan olevan erinomainen tehokkuus ja jota
on käytetty muissa reaktoreissa kohtalaisella menestyksel-
5 lä, käyttö tämän reaktorin yhteydessä aiheutti tarpeen
hyvin toistuviin korkeapainepesuihin kasaantumien muodos-
tuksesta johtuen, usein kunkin polymerisoinnin jälkeen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vinyylikloridin polymerisoimiseksi vesisuspensiossa, t u n n e t t u siitä, että polymeri-
 5 sointi suoritetaan polymerisointireaktorissa, jonka sisäpinnoille on kiinteästi kerrostamalla aikaansaatu kasaantumaa vähentävä päällystys, joka koostuu tuotteesta, jolla on kasaantumaa vähentävä ominaisuus ja joka on valmistettu käytettäväksi vähentämään vinyylikloridipolymeerin
 10 kasaantumista reaktorin sisäpinnoille reaktorissa, jossa vinyylikloridia polymeroidaan vesisuspensiossa aktiivisen l-naftolin ja formaldehydin kondensaatioreaktiolla, jollain aktiivisella l-naftolilla on kaava



jossa n on 0 tai 1 ja m on 0, 1, 2 tai 3.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kondensaatio aikaansaadaan emäskatalysoidulla reaktiolla.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kondensaatio aikaansaadaan happokatalysoidulla reaktiolla.
 25

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu aktiivinen l-naftoli on l-naftoli itse.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen
 30 menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu aktiivinen l-naftoli on 1,3-dihydroksinaftaleeni, 1,5-dihydroksinaftaleeni tai 1,7-dihydroksinaftaleeni.

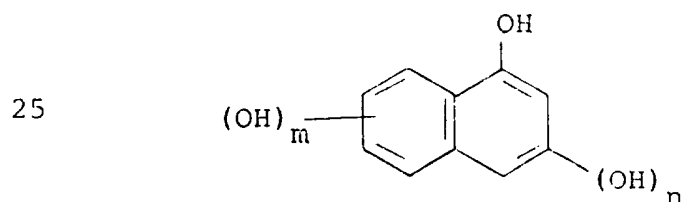
6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystys
 35 aikaansaadaan käyttämällä reaktorin sisäpinnoille alkaalista vesiliuosta, joka sisältää tuotteen, jolla on kasaantumaa vähentävä ominaisuus.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä (lu-
kuunottamatta mahdollista riippuvuutta patenttivaatimuk-
sesta 3 tai mistä tahansa patenttivaatimuksesta, joka on
riippuvainen patenttivaatimuksesta 3), t u n n e t t u
5 siitä, että mainittu alkaalinen vesiliuos on emäskataly-
soidussa kondensaatioreaktiossa saatu liuos sellaisenaan
tai laimennettuna.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että konden-
10 saatioreaktioseoksessa molaarinen seossuhde mainitulle
aktiiviselle l-naftolille/formaldehydille on 1,1/1,0-
1,0/1,2.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu molaarinen seossuhde on
15 käytännöllisesti katsoen 1,0/1,0.

10. Kasaantumaa vähentävää aktiivisuutta omaava
tuote, käytettäväksi vähentämään vinyylikloridipolymeerin
kasaantumista reaktorin sisäpinnoille reaktorissa, jossa
vinyylikloridia polymeroidaan vesisuspensiossa, t u n -
20 n e t t u siitä, että se on valmistettu aktiivisen l-naf-
tolin ja formaldehydin kondensaatioreaktiolla, jolloin
aktiivisella l-naftolilla on kaava



jossa n on 0 tai 1 ja m on 0, 1, 2 tai 3.

30 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen tuote, t u n -
n e t t u siitä, että valmistukseen käytetty kondensaatio-
reaktio on emäskatalysoitu.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen tuote, t u n -
n e t t u siitä, että valmistukseen käytetty kondensaatio-
35 reaktio on happokatalysoitu.

13. Minkä tahansa patenttivaatimusten 10-12 mukai-
nen tuote, t u n n e t t u siitä, että mainittu aktiivi-
nen l-naftoli on l-naftoli itse.

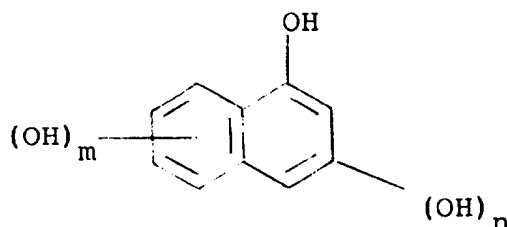
14. Minkä tahansa patenttivaatimusten 10-12 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että mainittu aktiivinen 1-naftoli on 1,3-dihydroksinaftaleeni, 1,5-dihydroksinaftaleeni tai 1,7-dihydroksinaftaleeni.

5 15. Minkä tahansa patenttivaatimusten 10-14 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että kondensaatioreaktiossa molaarinen seossuhde mainitulla aktiivisella 1-naftolilla/formaldehydillä on 1,1/1,0-1,0/1,2.

10 16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että mainittu molaarinen seossuhde on käytännöllisesti katsoen 1,0/1,0.

Patentkrav

1. Förfarande för polymerisation av vinylklorid i vattensuspension, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisationen utförs i en polymerisationsreaktor, på vars inre väggar utfällts en avsättningsförhindrande beläggning, vilken omfattar en produkt med avsättningsförhindrande aktivitet och har bildats för användning för att förhindra avsättning av en vinylkloridpolymer på inre ytor i en reaktor, i vilken vinylklorid polymeriseras i en vattensuspension, genom kondensation av en effektiv l-naftol och formaldehyd, varvid den effektiva l-naftolen har formeln



vari n är 0 eller 1; m är 0, 1, 2 eller 3.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kondensationen utförs i en bas-katalyserad reaktion.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kondensationen utförs i en syra-katalyserad reaktion.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den effektiva l-naftolen är själva l-naftol.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den effektiva l-naftolen är 1,3-dihydroxinaftalen, 1,5-dihydroxinaftalen eller 1,7-dihydroxinaftalen.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att beläggningen

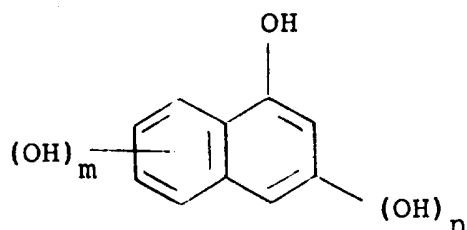
bildas genom anbringande av en alkalisk vattenhaltig lösning, vilken omfattar en produkt med avsättningsförhindrande aktivitet, på reaktorns inre ytor.

7. Förfarande enligt patentkravet 6 (förutom då det är avhängigt av patentkravet 3 eller ett krav som hänför sig till detta), k ä n n e t e c k n a t därav, att den nämnda alkaliska vattenhaltiga lösningen är den lösning, som erhållits från den bas-katalyserade kondensationsreaktionen i ren eller utspädd form.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det molara blandningsförhållandet vid kondensationen av den effektiva 1-naftolen/formaldehyd är från 1,1/1,0 till 1,0/1,2.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att det molara blandningsförhållandet väsentligen är 1,0/1,0.

10. Produkt med avsättningsförhindrande aktivitet för användning för att förhindra avsättning av vinylklorid-polymer på inre ytor i en reaktor, i vilken vinylklorid polymeriseras i vattensuspension, k ä n n e t e c k n a t därav, att den har bildats genom kondensation av en effektiv 1-naftol och formaldehyd, varvid den effektiva 1-naftolen har formeln



vari n är 0 eller 1; m är 0, 1, 2 eller 3.

11. Produkt enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att kondensationen utförs i en bas-katalyserad reaktion.

12. Produkt enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att kondensationen utför katalyserad reaktion.

13. Produkt enligt något av patentkraven 10-12,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den effektiva 1-nafto-
len är själva 1-naftol.

14. Produkt enligt något av patentkraven 10-12,
5 k ä n n e t e c k n a d därav, att den effektiva 1-nafto-
len är 1,3-dihydroxinaftalen, 1,5-dihydroxinaftalen och
1,7-dihydroxinaftalen.

15. Produkt enligt något av patentkraven 10-14,
k ä n n e t e c k n a d därav, att det molara blandnings-
10 förhållandet vid kondensationen av den effektiva 1-naf-
tolen/formaldehyd är från 1,1/1,0 till 1,0/1,2.

16. Produkt enligt patentkravet 15, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att nämnda molara blandningsför-
hållande väsentligen är 1,0/1,0.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-