



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 155492

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 2/00, 14/06

(21) Patentsøknad nr. 780996

(22) Inngitt 20.03.78

(24) Løpedag 20.03.78

(41) Alment tilgjengelig fra 21.12.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.12.86
(30) Prioritet begjært 20.06.77, USA, nr. 807959.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR BEHANDLING AV DE INDRE
OVERFLATER AV ET POLYMERISERINGSKAR FOR Å
ELIMINERE POLYMERAVSETNINGER PÅ DISSE.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **THE B.F. GOODRICH COMPANY,
500 South Main Street,
Akron, OH 44318,
USA.**

(72) Oppfinner **LOUIS COHEN,
Avon Lake, OH,
USA.**

(74) Fullmektig **Bryns Patentkontor A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **Fransk (FR) patent nr. 2305449,
USA (US) patent nr. 4024330 (526-62).**

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for behandling av de indre overflater av et polymeriseringskar for å eliminere polymeravsetninger på disse.

Forskjellige typer kjemiske fremgangsmåter eller prosesser blir vanligvis utført i store rørte kar som ofte utstyres med ekstrautstyr såsom avbøyningsplater, varmespiraler som gjør det mulig å tilføre eller å fjerne varme fra innholdet av karet, og lignende. I mange tilfeller vil imidlertid slike prosesser gi uønskede avsetninger på overflatene av utstyret som reaksjonsblandingen kommer i kontakt med. Slike avsetninger påvirker varmeoverføringsevnen til og fra de indre deler av karet. Videre har slike avsetninger en tendens til å gå i stykker og delvis fragmentere seg, noe som resulterer i en forurensning av reaksjonsblandingen og de produkter som siden fremstilles av denne. Dette problem oppstår spesielt ofte i polymeriseringsreaksjoner, ettersom avsetningene eller oppbygningen av fast polymer på reaktoroverflatene ikke bare påvirker varmeoverføringsevnen, men også nedsetter produktiviteten og skader polymerens kvalitet.

Problemet er spesielt stort i forbindelse med kommersiell fremstilling av polymerer og sampolymerer av vinyl og vinylidenhalogenider, når disse polymeriseres alene eller sammen med andre vinylidenmonomerer med en terminal $\text{CH}_2=\text{C}<$ gruppe, eller med polymeriserbare polyolefiniske monomerer. Ved en kommersiell fremstilling av vinylkloridpolymerer f.eks., vil nevnte polymerer vanligvis bli fremstilt i form av enkeltpartikler ved polymerisering i vanndige suspensjonssystemer. Når man bruker et slikt polymeriseringssystem så vil vinylkloridet og andre sammonomerer når slike brukes, holdes i form av små diskrete dråper ved hjelp av et suspenderingsmiddel og røringen. Når reaksjonen er ferdig vil så den resulterende polymeren bli vasket og tørket. Slike vanndige suspensjonspolymeriseringsreaksjoner utføres vanligvis under trykk i metallreaktorer utstyrt med avbøyningsplater og hurtigrørende utstyr. Slike suspensjonssystemer er imidlertid vanligvis ustabile, og under polymeriseringsreaksjonen vil vinylkloridpolymer bygges opp på de indre

overflater av reaktoren, dette gjelder også overflatene av avbøyningsplatene og røretstyret. En slik polymeroppbygning må selvsagt fjernes etter hvert ettersom den resulterer i ny dannelse av mer polymer, noe som igjen gir en skorpe som i sterk grad påvirker varmeoverføringen og forurenses den polymeren som fremstilles.

Typen av polymeroppbygning eller uoppløselige avsetninger på reaktorens vegger er vanligvis slik under en kommersiell fremstilling av polymerer at man tidligere etter hver polymerisering åpner reaktoren og skraper av polymeroppbygningen fra veggene og avbøyningsplatene samt røretstyret. En slik operasjon er ikke bare kostbar både med hensyn til arbeidskraft og ikke produktiv tid for reaktoren, men representerer dessuten en vesentlig helserisiko. Skjønt det har vært foreslått forskjellige fremgangsmåter for å redusere mengden av slik polymeroppbygning på reaktoroverflatene, f.eks. ved hjelp av rensing med oppløsningsmidler, forskjellige hydrauliske eller mekaniske rensere og lignende, så har ingen vist seg å være fullt ut tilfredsstillende for fjerning av slike polymeravsetninger. Dette betyr ikke at nevnte fremgangsmåter og apparater har vært utilfredsstillende, men det er stadig rom for forbedringer, da spesielt sett fra et økonomisk synspunkt.

I US-patent nr. 4.024.301 er det beskrevet en fremgangsmåte for å belegge en reaktor ved at man bruker en alkalimetallhydroksydoppløsning av et polyaromatisk amin. Belegging med polyaromatisk amin gir utmerkede resultater. Man har imidlertid funnet at hvis man kunne oppnå en selvkonkonsesjon av polyfenoler eller naftoler, så ville man på lignende måte få et utmerket belegg.

Man har nå funnet at hvis et polymeriseringskar, da spesielt et hvis indre overflate består av rustfritt stål, er blitt belagt på nevnte inneroverflate med et passende belegg, så kan man i vesentlig grad senke og i mange tilfeller fullstendig eliminere en uønsket oppbygning på nevnte overflater, da spesielt når man utfører en polymerisering av olefiniske monomerer. Man har nå funnet at når de indre overflater av en polymeriseringsreaktor belegges med en vandig alkalimetallhydroksydoppløsning inneholdende en kondensert polyfenol, så kan man i alt vesentlig fullstendig eliminere polymeroppbygging på nevnte indre overflater av reaktoren. På grunn

av den beleggende oppløsnings natur, så kan denne pålegges de indre overflater av reaktoren uten at denne trenger å åpnes, hvorved man kan få et lukket polymeriseringssystem. Ved å bruke den nevnte beleggende sammensetningen så oppnår man den ønskede overflatespenningen (γ_c) for fukting av en fast overflate. Ved polymerisering av monomerene i et slikt belagt reaksjonskar eller reaktor, så blir denne utført i et vandig polymeriseringsmedium som holdes i konstant kontakt med nevnte belagte overflate under hele polymeriseringsreaksjonen.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for behandling av de indre overflater av et polymeriseringskar for å eliminere polymeravsetninger på disse, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man på nevnte overflater påfører en beleggende oppløsning innebefattende en alkalimetallhydroksydoppløsning inneholdende et kondensasjonsprodukt valgt fra (1) selvkondensasjonsproduktet av en flerverdig fenol, og (2) kondensasjonsproduktet av to eller flere flerverdige fenoler, idet nevnte flerverdige fenoler velges fra resorcinol, hydrokinon, katekol og fluroglycinol.

Alle eksponerte overflater i den indre del av reaktoren kan behandles på samme måte, det gjelder f.eks. avbøyningsplater, røreverk eller blandemekanismer eller en kjøler når en slik brukes. Etter at den vandige alkalimetallhydroksydoppløsningen er blitt påført overflatene, kan polymerisasjonsmediumet tilføres reaktoren, og reaksjonen startes uten at det er nødvendig å tørke nevnte overflater før man tilfører polymeriseringsmediet. Det er imidlertid foretrukket, og man oppnår de beste resultater når man etter påføringen av den belggende oppløsningen på de indre overflater av reaktoren, renser disse med vann, f.eks. ved dusjing eller ved at man fyller reaktoren med vann og deretter tapper vannet ut, hvorved man på nevnte overflater får et festet belegg eller film av kondensasjonsproduktet som ikke påvirkes av polymeriseringsmediet selv når dette røres kraftig under selve polymeriseringsreaksjonen.

De selvkondenserte eller ko-kondenserte flerverdige fenolene som kan brukes i foreliggende oppfinnelse, kan fremstilles ved å oppvarme en eller flere av forbindelsene i gruppen bestående av resorcinol, hydrokinon, katekol eller

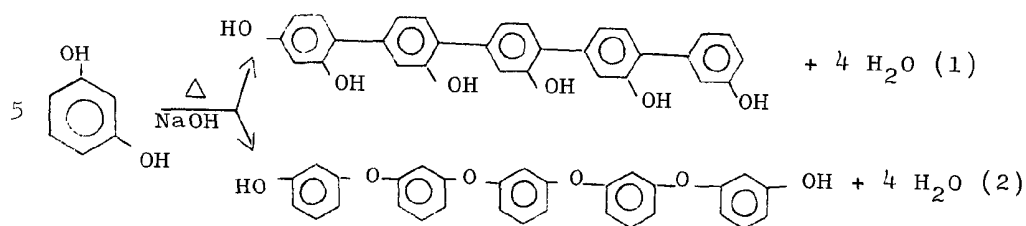
155492

4

floroglucinol enten med eller uten en egnet katalysator.

Den flerverdige fenolen oppvarmes under en inert atmosfære, f.eks. nitrogen eller argon, ved en temperatur på ca. 210°C i et tidsrom som varierer fra 10 minutter til 8 timer. Man kan bruke forskjellige katalysatorer under reaksjonen, f.eks. sinkklorid, aluminiumklorid, natriumhydroksyd og lignende. Man har funnet at natriumhydroksyd er den beste katalysatoren. Man har funnet det tilfredsstillende å bruke en katalysatorkonsentrasjon på fra 0,05 til 0,5 mol pr. mol av den eller de forbindelser som skal kondenseres. Mengden av katalysator er imidlertid ikke kritisk. Det er selvsagt underforstått at den spesielle reaksjonstid og den temperatur man bruker vil være avhengig av den katalysator man bruker samt den ønskede endelige molekylvekt på kondensasjonsproduktet.

Når en flerverdig fenol blir selvkondensert, kan man ved analyse påvise at produktet i alt vesentlig er en poly(hydroksyfenylen). Det dannes imidlertid også noe polyeter, nemlig poly(oxfenylen). Når f.eks. resorcinol blir selvkondensert, antar man at reaksjonen går på følgende måte:



Ligning (1) er poly (hydroksyfenylen) mens ligning (2) gir poly (oksyfenylen) eller polyeter. Produkt nr. 1 har et beregnet hydroksylinnhold på 21,3% mens produkt nr. 2 har et beregnet hydroksylinnhold på 7,1%. Denne teori understøttes av studier utført av Paushkin et al og angitt i Vycokomol, Svedin., serie B, II (5) (1969) sidene 376-378. Det ble her angitt at man ved selvkondensasjon av resorcinol skulle gi et beregnet hydroksylinnhold på 21,4% mens man fant et innhold på 19,07%, noe som indikerer at hovedmengden av produktet er poly (hydroksyfenylen). Ligningene (1) og (2) illustrerer det tilfelle hvor

155492

den selvkondenserte resorcinol har molekylvekt på ca. 500, men man kan oppnå forskjellige molekylvekter noe avhengig av reaksjonsbetingelsene.

Som nevnt tidligere vil en alkalimetallhydroksydoppløsning av en kondensert flerverdig fenol når den belegges de indre overflater av en polymeriseringsreaktor, reduserer pålegningen av polymer. Imidlertid er kondensasjonsproduktene fargede, dvs. at de er glassaktige, røde til ravfargede, og oppløsninger av disse vil misfarge polymerpartiklene som dannes på indre overflater av reaktoren. Hvis disse polymerpartiklene blir fjernet fra nevnte overflater under fremstillingen av polymeriseringsproduktet, f.eks. polyvinylklorid (PVC), så kan hele polymermengden bli forkastet på grunn av for dårlig kvalitet, noe som da skyldes nevnte fargede partikler. Dette misfargningsproblem opptrer bare når konsentrasjonen av kondensasjonsproduktet i alkalimetallhydroksydet er for høy. Man har funnet at en konsentrasjon av kondensasjonsproduktet varierer fra 0,10 til 3 vekt-% er tilfredsstillende for å oppnå de ønskede hensikter, og en slik beleggende oppløsning er bare svakt ravfarget. Et foretrukket konsentrasjonsområde er fra 0,2 til 1 vekt-% av kondensasjonsproduktet i alkalimetallhydroksydet.

For å kunne hindre polymeroppbygning i en reaktor er det nødvendig med en vannfuktbar overflate. En vanlig overflate, f.eks. av rustfritt stål, lar seg ikke fukte av vann på grunn av en normal forurensning på nevnte overflater av organiske stoffer ved kontakt med atmosfæren. Overflaten kan renses, f.eks. med kromsyre eller med et skrubbende rensemiddel, og vil da bli vannfuktbart. Dette er imidlertid ikke fullt ut tilfredsstillende ettersom overflaten ikke vil forbli i denne tilstand i et lengre tidsrom, dvs. sjelden mer enn så lenge det tar å utføre en enkelt polymerisering. Dette betyr at overflaten eventuelt må renses om igjen etter hver polymerisering. Dette problem kan således løses ved at man påfører nevnte overflate et belegg som er vannfuktbart og som kan motstå en polymeroppbygning og forbli på nevnte overflate gjennom en rekke polymeriseringer.

Når et metall eller en fast overflate er ikke-fuktbar så vil en væske såsom vann legge seg på i form av små dråper

155492

og vil ikke flyte ut til en glatt og jevn film. Den vinkel som danner seg mellom tangenten på siden av dråpen og metall eller glassoverflaten kalles "kontaktvinkelen" og betegnes som "theta" (θ). Et videre mål for fuktbarheten av en fast overflate er den kritiske overflatespenningen for fukting av en fast overflate, og denne uttrykkes som " γ_c ". Nevnte γ_c måles i dyn pr. cm. Ved å bruke vann som en standard, så må en fast overflate for å være fuktbar, ha en θ lik null eller meget nær null, og γ_c må være 72/dyn/cm eller større.

Det er også meget viktig at det materiale som pålegges overflaten ikke bare skal danne en fuktbar overflate, men også danne et lag eller en film på nevnte overflate som ikke lett lar seg fjerne. Denne filmen fester seg til det faste underlaget ved absorpsjon, og i mange tilfeller er filmen et monolag av det materiale som pålegges, og har da en tykkelse av størrelsesorden på 1 molekyl. Filmer med slik tykkelse er usynlige for det blotte øye, og dette løser også det fargeproblem som tidligere er nevnt. Man kan selvsagt oppnå filmer med større tykkelse når man bruker oppløsninger med høyere innhold av faste stoffer slik at nevnte filmer blir synlige for det blotte øye. Den film eller det lag som dannes av den beleggende sammensetning på overflaten lar seg ikke fjerne ved vasking med vann. Dette betyr at belegget eller filmen er resistent mot fjerning fra overflatene når man får en kontakt med et turbulent vandig reaksjonsmedium, noe som skjer når man rører polymeriseringsblandingen i reaktoren.

De beleggende oppløsninger som anvendes i foreliggende oppfinnelse kan fremstilles på vanlig måte, f.eks. ved å bruke varme og røring. Vanligvis vil en temperatur i området fra 0 til 100°C være tilfredsstillende. Det er ønskelig med røring under fremstillingen. Når konsentrasjonen av kondensasjonsproduktet ligger innenfor det området som tidligere er angitt, så kan den vanndige alkalimetallhydroksydoppløsningen lett påsprøytes de indre overflater av reaktoren gjennom forstøvningsdyser. Molekylvekten på kondensasjonsproduktet har videre en effekt på konsentrasjonen av kondensasjonsproduktet i den beleggende oppløsningen eller det totale innhold av faste stoffer i denne oppløsningen. Innholdet av fast kondensasjonsprodukt i de beleggende oppløsninger ligger i området fra 0,10 til 3,0 vekt-%. De foretrukne

155492

kondensasjonsprodukter er de som har en molekylvekt varierende fra 300 til 1000. Dog vil det være slik at ettersom molekylvekten på kondensasjonsproduktet påvirker innholdet av faste stoffer i den beleggende oppløsningen, så kan i visse tilfeller det totale innhold av faste stoffer være mer enn 3 vekt-% eller mindre enn 0,10 vekt-%.

De vanndige alkalimetallhydroksydoppløsninger som brukes for fremstilling av oppløsninger ifølge foreliggende oppfinnelse er de som kan fremstilles fra et metall i gruppe 1A i det periodiske system. F.eks. kan man bruke hydroksyder såsom natriumhydroksyd, litiumhydroksyd, kaliumhydroksyd, rubidiumhydroksyd, cesiumhydroksyd og frankiumhydroksyd. Man kan bruke vanndige oppløsninger av andre forbindelser også. Man kan f.eks. bruke vandige oppløsninger av kvartærtære aminer såsom tetraalkylammoniumhydroksyder og lignende, eller andre alkalimetallsalter såsom fosfater, f.eks. trinatriumfosfat og lignende. For å oppnå tilfredsstillende resultater bør konsentrasjonen av alkalimetallhydroksydet i den vanndige beleggende oppløsningen ligge mellom 0,04 og 0,6 vekt-%. Fortrinnsvis er konsentrasjonen av alkalimetallhydroksyd fra 0,10 til 0,25 vekt-%.

Som nevnt tidligere blir den beleggende oppløsningen fortrinnsvis pålagt de indre reaktoroverflater ved sprøyting. Det er imidlertid også mulig å påføre belegget ved å fylle reaktoren og deretter tappe den, eller ved maling eller børstning, men påsprøyting er den mest praktiske og økonomiske fremgangsmåte. Etter at den beleggende oppløsning er påsprøytet de indre overflater av reaktoren og overflødig oppløsning er tappet ut, kan polymeriseringsreaksjonen startes umiddelbart uten ytterligere behandling av nevnte overflater. Man har imidlertid funnet at man oppnår de aller beste resultater når de indre overflater av reaktoren etter at man har påført den beleggende oppløsningen, påsprøytes vann hvoretter reaktoren tømmes for vaskevannet før man tilsetter polymeriseringsblandingen. Det skal påpekes at det foreliggende belegg også virker meget godt både på glass og metalloverflater, f.eks. såsom rustfritt stål.

Skjønt man ikke helt ut forstår den nøyaktige festemekanismen for belegget på overflaten av reaktoren, så antar man at der inngår visse typer elektriske krefter eller absorb-

155492

sjon mellom reaktoroverflatene og den kondenserte flerverdige fenol. I ethvert tilfelle vil det påførte belegget ifølge oppfinnelsen i alt vesentlig eliminere polymeroppbygging på reaktoroverflatene, og den lille polymeroppbygging som eventuelt måtte skje, er av en sanndig type som lett lar seg fjerne fra reaktoroverflatene uten at det er nødvendig å bruke manuell skraping eller lignende. De polymeravsetninger som vanligvis må unngås, er de som blir betegnet som "papiravsetninger" ettersom en slik type avsetninger er meget vanskelig å fjerne og vanligvis krever håndskraping eller bruk av en høyttrykksstråle av vann eller en annen væske. I ethvert tilfelle må reaktoren åpnes i slike tilfeller for å utføre rensingen, og dette gjør selvsagt at uomsatt monomer fordampes, f.eks. vinylklorid, og dette kan være meget skadelig.

Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse er det mulig å utføre en rekke polymeriseringer uten at man åpner reaktoren. Skjønt flere reaksjoner kan utføres uten at det er nødvendig å gjenbelegge overflatene, så har man funnet det fordelaktig igjen å belegge de indre overflater av reaktoren etter hver polymerisering for å sikre en jevn og effektiv produksjon. Som nevnt tidligere kan forstøvningsdysene monteres permanent på strategiske punkter inne i reaktoren, slik at det er mulig å dekke alle de indre overflater. Når det er ønskelig å igjen å belegge reaktoren, så kan reaktoren tappes ut og de indre overflater av reaktoren vaskes med vann. Den beleggende oppløsning blir så påsprøytet overflatene ved hjelp av forstøvningsdysene, og overskudd av oppløsning tappes ut slik at oppløsningen kan sendes til et innvinningssystem hvis dette er ønskelig. Deretter kan overflatene påsprøytes vann som enten kastes eller innvinnes for videre bearbeiding. Deretter kan reaktoren tilsettes polymeriseringsmediet og ingrediensene på vanlig måte og polymeriseringen kan fortsette. På denne måten kan man igjen behandle reaktoren så ofte det er ønskelig uten at det er nødvendig å åpne reaktoren.

Etter at man har påført den beleggende sammensetningen på de indre overflater av reaksjonskaret, og når disse er blitt rensset med vann, så kan reaksjonen utføres umiddelbart uten at det er nødvendig med en modifikasjon av selve prosessen på grunn av belegget. Det har videre vist seg at bruken av et

slikt indre belagt reaksjonskar ikke skadelig påvirker varme-stabiliteten eller andre fysiske og kjemiske egenskaper på de fremstilte polymerene.

Skjønt foreliggende oppfinnelse er spesielt angitt med hensyn til suspensjonspolymerisering av vinylklorid, så er det underforstått at apparatet og fremgangsmåten også kan anvendes på dispersjons, emulsjons eller suspensjonspolymerisering av enhver polymeriserbar etylenisk umettet monomer eller flere monomerer hvor det opptrer uønsket oppbygning av polymerer. Eksempler på slike monomerer er andre vinylhalogenider og vinylidenhalogenider såsom vinylbromid, vinylidenklorid etc.; vinylidenmonomerer med minst en terminal $\text{CH}_2 = \text{C} <$ gruppe, såsom estere av akrylsyre, f.eks. metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat, octylakrylat, cyanoetylakrylat og lignende; vinylacetat; estere av metakrylsyre såsom metylmetakrylat, butylmetakrylat og lignende; styren og styrenderivater såsom α -metylstyren, vinyltoluen, klorstyren, vinylnaftalen; diolefiner såsom butadien, isopren, klorpren og lignende; samt blandinger av enhver type monomerer og andre vinylidenmonomerer som lar seg sampolymerisere; og andre vinylidenmonomerer av den type som er velkjent i plastindustrien.

Foreliggende oppfinnelse er spesielt anvendbar på suspensjonspolymerisering av vinylklorid, enten alene eller i blanding med en eller flere andre vinylidenmonomerer som har minst en terminal $\text{CH}_2 = \text{C} <$ gruppe, og som lar seg sampolymerisere med vinylklorid i mengder på opptil 80 vekt-% eller mer, basert på vekten av monomerblandingen, ettersom polymeravsetning i reaksjonskaret er et spesielt ondartet problem i forbindelse med slik polymerisering.

I foreliggende oppfinnelse blir polymeriseringen vanligvis utført ved temperaturer fra 0 til 100°C noe avhengig av den spesielle monomer som polymeriseres. Det er imidlertid foretrukket å bruke temperaturer i området fra 40 til 70°C ettersom man ved disse temperaturer får fremstilt polymerer med de beste egenskaper. Polymeriseringstiden vil variere fra 2 til 15 timer.

Polymeriseringen kan utføres ved autogent trykk, skjønt det er vanlig å bruke overatmosfærisk trykk på opptil 10 atmosfærer eller mer i forbindelse med visse flyktige monomerer.

155492

Overatmosfærisk trykk kan også brukes i samband med de monomerer som har tilstrekkelig flyktighet ved reaksjonstemperaturen til at man kan kjøle reaksjonsblandingen ved hjelp av en tilbakeløpskjøler.

Videre kan polymeriseringen utføres ved å bruke såkalt full reaktorteknikk. Dette betyr at reaksjonskaret fylles fullstendig med polymeriseringsmediet og holdes helt fullt under hele reaksjonen ved at man konstant tilsetter vann eller supplerende væske inneholdende monomerer i samme mengdeforhold som utgangsmengden. Etter tilsetning av en viss forutbestemt væskemengde kan polymeriseringen stoppes, vanligvis ved at man tilsetter et stoppemiddel. Det er vanligvis nødvendig å tilsette væske til karet på grunn av at reaksjonsmediet krymper noe i volum etter hvert som monomerene omdannes til polymerer.

Kondensasjonsproduktene av flerverdige fenoler av den type som brukes i foreliggende oppfinnelse, vil bli oksydert ved eksponering over for oksygen. Denne oksydasjon er ikke skadelig hvis kondensasjonsproduktet brukes i løpet av et kort tidsrom etter at det er fremstilt. Imidlertid vil en oksydasjon av kondensasjonsproduktet frembringe en mørkfarge på produktet, og dette vil lett skape vanskeligheter slik det er nevnt tidligere. Videre vil festeevnen av kondensasjonsproduktet på reaktorveggen bli skadelig påvirket ved en slik oksydasjon. For å minske sjansene for fargeproblemer, skjønt man vanligvis bruker meget lave konsentrasjoner av kondensasjonsproduktet, så er det ofte ønskelig å tilsette antioksydasjonsmidler i den beleggende oppløsningen. En slik tilsetning påvirker ikke beleggets gode egenskaper. Man har funnet at man kan tilsette natriumascorbat eller ascorbinsyre i mengder på fra 0,02 til 0,10 vekt-%, og en slik tilsetning vil i betydelig grad forsinke mørkningen av oppløsningen og dessuten forsinke en økning i absorpsjonstiden. Man kan videre bruke andre oksydasjonsmidler f.eks. natriumditionit, natrium"fenolisk syre" og lignende.

For å bedømme de forskjellige beleggene har man i de etterfølgende eksempler angitt en bedømmelsesskala med hensyn til såkalt "papir og sandaktig avsetning". En ubelagt reaktor ble brukt som kontroll og i denne fikk man normal oppbygning av begge typer avsetninger, og denne reaktor ble gitt en verdi på 1,5. Enhver verdi under 1,0 er god og representerer en definitiv forbedring. Med andre ord vil en verdi på 0,0 være pr. effekt.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

I alle eksemplene er deler og prosentsatser pr. vekt hvis intet annet er angitt.

Eksempel 1.

I dette eksempel ble en selvkondensert resorcinol brukt i den beleggende oppløsningen. Man brukte to selvkondenserte resorcinoler, den ene fremstilt uten å bruke en katalysator og den andre ved å bruke 25 molar % NaOH som katalysator. I hvert tilfelle ble resorcinolen oppvarmet eller kokt i et reaksjonskar under en nitrogenatmosfære. I det tilfelle hvor man ikke hadde noen katalysator var oppvarmingen i 8 timer ved 300°C. Det resulterende produkt ble opparbeidet i en oppløsning inneholdende 3 % selvkondensert resorcinol i en 1% NaOH-oppløsning. pH på oppløsningen var 12. I det tilfelle hvor man brukte katalysator ble oppvarmingen utført under nitrogen i 22 minutter ved 245° og i 27 minutter ved 305°. Man brukte en oppløsning inneholdende 0,2 % selvkondensert resorcinol i 1% NaOH-oppløsning, og pH var også i dette tilfelle 12. Reaktorene ble rensset med Ajax og belagt med hver av oppløsningene og belegget ble vasket med vann. Hvert av beleggene hadde en γ_c på mer enn 72 din/cm. Deretter ble de følgende ingredienser tilsatt hver reaktor:

vinyklorid	1000 g
vann (demineralisert)	2055 g
vinol 540 (1)	0,5 g
SBP (2) (katalysator)	0,5 CC.
(1) 88% hydrolysert polyvinylacetat	
(2) di-sekundært butyl peroksydikarbonat.	

En full reaktor ble brukt under polymeriseringen, og tilstrekkelig vann ble hele tiden tilsatt for å holde reaktoren full. Temperaturen ble holdt på 57° og reaksjonsmediet ble holdt i rørt tilstand. Vann ble tilsatt under reaksjonen etter som blandingen krympet på grunn av polymerdannelsen. Etter tilsetning av 400 g vann ble reaksjonen avbrutt. Innholdet i hver reaktor ble så fjernet på vanlig måte. Etter at polymeren var tatt ut av reaktoren ble dennes indre overflater vasket med vann, igjen belagt og vasket med vann hvoretter en ny porsjon ble tilsatt og ny polymerisering ble utført. Etter at annen

155492

tilsats var polymerisert, ble en tredje tilsats polymerisert ved å bruke samme fremgangsmåte som angitt ovenfor. Etter at tredje porsjon var ferdig ble de indre overflater av reaktoren bedømt ved hjelp av foran nevnte fremgangsmåte for bedømmelse av nevnte overflater. Man oppnådde følgende resultater:

	Oppbygningsverdi	
	<u>Papir</u>	<u>Sandaktig</u>
1. Kontroll (intet belegg)	1,5	1,5
2. Produkt uten katalysator	0,1	0,0
3. Produkt med katalysator	0,2	0,3

Dette viser at man får et langt bedre resultat med en belagt reaktor i forhold til en ubelagt reaktor.

Eksempel II.

I dette eksempel brukte man selvkondensert hydrokinon i den beleggende oppløsningen. Reaksjonen ble utført i et reaksjonskar under en nitrogenatmosfære ved å oppvarme hydrokinon pluss 12,5 molar % NaOH i 15 minutter ved 220°C. Produktet ble oppløst i vanndig NaOH slik at man fikk en 0,2 % selvkondensert hydrokinonoppløsning med en pH på 9. For identifikasjonsformål ble dette produkt betegnet som "belegg A). Et annen selvkondensert hydrokinon ble fremstilt ved å oppvarme hydrokinon med 25 molar % NaOH og 10 molar % ascorbinsyre i 5 minutter ved 280°C. Dette produkt ble også oppløst i vanndig NaOH og man fikk en 0,2 % oppløsning med en pH på 9. Dette produkt ble betegnet "belegg B". Ved å bruke den fremgangsmåte som er angitt i eksempel I, ble de indre overflater av reaktorene belagt med beleggene A og B. Hvert av beleggene hadde en γ_c på mer en 72 din/cm. Man brukte deretter samme fremgangsmåte som i eksempel I, og tre polymeriseringer ble utført i reaktorene som deretter ble bedømt med følgende resultater:

	Bedømmelse av avsetning.	
	<u>Papir</u>	<u>Sandaktig</u>
1. Kontroll (intet belegg)	1,5	1,5
2. Belegg A	0,2	0,3
3. Belegg B	0,3	0,2

Man ser igjen at den belagte reaktor oppnår langt bedre resultater enn den ubelagte reaktor.

Eksempel III.

I dette eksempel ble selvkondensert katekol fremstilt ved å oppvarme katekol pluss 25 molar % NaOH i 5 minutter ved 270°C under nitrogen. Produktet ble oppløst i vanndig NaOH slik at man fikk en 0,2 % selvkondensert katekoloppløsning med pH på 9,2. Et reaksjonskar ble belagt med denne oppløsning på samme måte som angitt i eksempel I. Belegget hadde en γ_c på mer enn 72 din/cm. i 5 sekunder. Deretter ble det utført tre polymeriseringer som angitt i eksempel I med følgende resultater: Papiravsetning: 0,3 og sandaktig avsetning 0,3.

Eksempel IV.

I dette eksempel ble det brukt en sam-kondensert poly-fenol som ble fremstilt ved å sam-kondensere hydrokinon og resorcinol. 50 mol % hydrokinon (1,1 g) ble omsatt med 50 mol % resorcinol (1,1 g) ved oppvarming i 5 minutter ved 300°C i nærvær av 0,4 g 50% NaOH (12,5 molar %) som katalysator. Produktet ble oppløst i 0,2 % NaOH og man fikk en 0,5 % oppløsning med en pH på 12. Et reaksjonskar ble belagt med denne oppløsningen på samme måte som beskrevet i eksempel I. Belegget hadde en γ_c på mer enn 72 din/cm. i 5 sekunder. Deretter ble det utført tre polymeriseringer som beskrevet i eksempel I med følgende resultat:

Avsetning.	Kontroll	Første	Annen	Tredje
	(intet belegg)	<u>tilsats</u>	<u>tilsats</u>	<u>tilsats</u>
Papiraktig	1,5	0,2	0,0	0,0
Sandaktig	1,5	0,0	0,3	0,4

Man ser at den belagte reaktor hadde langt bedre resultater enn den ubelagte reaktor.

En belegging av de indre overflater av den polymeriseringsreaktor slik det er beskrevet i foreliggende oppfinnelse, reduserer i vesentlig grad, og i mange tilfeller praktisk talt eliminerer en polymeravsetning på nevnte overflater under polymeriseringsreaksjonen, noe som resulterer i øket produksjon pr. tidsenhet. I de tilfeller hvor det blir en viss polymeravsetning på de indre overflater, så er denne avsetning ikke av den harde, grove og vanskelig fjernbare typen, og belegget lar seg lett fjerne uten å bruke en vanskelig og tidskrevende skrapemetode slik det vanligvis er nødvendig. Mer viktig er det

155492

at foreliggende oppfinnelse muliggjør et såkalt lukket polymeriseringssystem, noe som i forbindelse med vinylkloridpolymerisering, har den fordel at man drastisk reduserer vinylkloridinnholdet i deler pr. million i fabrikkens atmosfære. En slik reduksjon av vinylkloridet i atmosfæren oppfyller de krav som nylig er satt av helsemyndighetene. Videre tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en rekke andre fordeler slik dette er beskrevet ovenfor.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for behandling av de indre overflater av et polymeriseringskar for å eliminere polymeravsetninger på disse, k a r a k t e r i s e r t v e d at man på nevnte overflater påfører en beleggende oppløsning innbefattende en alkalimetallhydroksydoppløsning inneholdende et kondensasjonsprodukt valgt fra (1) selvkondensasjonsproduktet av en flerverdig alkohol, og (2) kondensasjonsproduktet av to eller flere flerverdige fenoler, idet nevnte flerverdige fenoler velges fra resorcinol, hydrokinon, katekol og fluroglucinol.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man etter å ha påført den beleggende oppløsning på nevnte overflater, skyller belegget på nevnte overflater med vann før polymeriseringen i karet startes.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en beleggende oppløsning som inneholder 0,10-3,0 vekt-% av kondensasjonsproduktet.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en beleggende oppløsning som inneholder 0,02-0,10 vekt-% av et antioksydasjonsmiddel.