



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

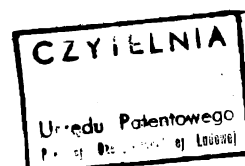
Zgłoszono: 27.07.77 (P. 199875)

Pierwszeństwo: 30.07.76 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.² C08F 2/22
C08F 36/00



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania polimeru na drodze polimeryzacji emulsyjnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimeru na drodze polimeryzacji emulsyjnej monomeru dienowego lub mieszaniny monomerów zawierającej monomer dienowy, prowadzonej w środowisku wodnym, który zapewnia zredukowanie lub zapobieżenie odkładaniu się złożeń polimeru na wewnętrznych ścianach reaktora polimeryzacji i innych powierzchniach stykających się z monomerem lub mieszaniną monomerów.

Polimeryzacja emulsyjna jest najszerszej stosowaną techniką wytwarzania różnych syntetycznych kauczków sieciowanych, takich jak kauczuk styrenowo-butadienowy, kauczuk akrylonitrylo-butadienowy i kauczuk chloroprenowy, jak również niektórych żywic syntetycznych, takich jak akrylonitrylo-butadieno-styrenowa i metylometakrylo-butadieno-styrenowa, w skład których wchodzi monomer dienowy. Jednak w znanych sposobach polimeryzacji emulsyjnej w środowisku wodnym, istotnym problemem jest odkładanie się dużych ilości polimeru, w postaci złożeń na wewnętrznych ścianach reaktora polimeryzacji i innych powierzchniach stykających się z monomerem lub monomerami podczas trwania procesu polimeryzacji. Na skutek tego zjawiska spada sprawność chłodzenia reaktora. Ponadto, wszelkie odłamki tych złożeń, które odpadają z powierzchni w czasie polimeryzacji i ewentualnie zostaną zmieszane z produkowanym polimerem psują jakość produktu. Poza tym, usuwanie osadzonych złożeń z powierzchni, nie tylko wymaga rozległych prac i długiego czasu, ale także powoduje wzrost poważnego zagrożenia zdrowia pracowników i zatrucia środowisko pracy, po-

2

nieważ w złożeń są zaabsorbowane szkodliwe, nieprzereagowane monomery.

Problem odkładania się złożeń polimeru w procesie polimeryzacji emulsyjnej jest szczególnie groźny wtedy, gdy ściana reaktora i mieszadło wykonane są z metalu, takiego jak stal nierdzewna, czyli te właśnie powierzchnie, które wystawione są na bezpośrednie działanie monomeru lub monomerów. Z uwagi na to, że osadzanie się złożeń polimeru na tych właśnie powierzchniach jest ilościowo największe w procesie polimeryzacji emulsyjnej monomeru dienowego, może się zdarzyć, że dalsze prowadzenie procesu polimeryzacji będzie niemożliwe.

Sposoby zapobiegania odkładaniu się złożeń polimeru zostały opracowane w odniesieniu do procesu polimeryzacji monomerów winylowych, takich jak chlorek winylu, prowadzonego w środowisku wodnym. Według sposobu znanego z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3669946 ściany reaktora i inne powierzchnie pokrywano polarnymi związkami organicznymi, aminami, chinonami i aldehydami, jak również barwnikami itp. Sposób ten, polegający na użyciu wymienionych związków do pokrywania powierzchni, jest rzeczywiście skuteczny w procesach polimeryzacji monomerów winylowych, ale nie może być stosowany z dobrymi wynikami do polimeryzacji emulsyjnej polimeru dienowego lub mieszaniny zawierającej znaczne ilości monomeru dienowego. Ponadto wiele z tych związków ma zabarwienie, które może powodować niepożądaną zmianę barwy lub zabrudzenie produkowanego polimeru. Poza tym, niektóre z tych związków są toksyczne i powodują

poważne zagrożenie zdrowia posługujących się otrzymanymi produktami.

Celem sposobu według wynalazku jest znalezienie skutecznych środków zapobiegających tworzeniu się złogów polimeru w zwykłym procesie polimeryzacji emulsyjnej, w którym wytwarza się polimer z jednostek monomeru dienowego, w środowisku wodnym, w obecności emulgatora i inicjatora polimeryzacji.

Sposób wytwarzania polimeru na drodze polimeryzacji emulsyjnej z jednostek monomeru dienowego w ilości wagowej co najmniej 5%, w środowisku wodnym w obecności emulgatora i inicjatora polimeryzacji w reaktorze do polimeryzacji według wynalazku polega na wytworzeniu warstwy pokrywającej z polisiloksanu organicznego na wewnętrznych ścianach reaktora polimeryzacji i innych powierzchniach kontaktujących się z mieszaniną do polimeryzacji, w zwykłym procesie polimeryzacji emulsyjnej, w którym stosuje się co najmniej jeden monomer dienowy lub mieszaninę monomerów lub w tak zwanym procesie szczepionej kopolimeryzacji co najmniej jednego monomeru niedienowego na otrzymanym polimerze dienowym.

Sposób według wynalazku opiera się na stwierdzeniu wynikającym z zakrojonych na szeroką skalę badań, że istotnie skuteczne zapobieganie osadzeniu się złogów polimeru uzyskuje się przez naniesienie na wewnętrzne ściany reaktora polimeryzacji i inne powierzchnie, które wchodzi w kontakt z monomerem lub monomerami, warstwy organicznego polisiloksanu. Sposób jest tak skuteczny, że odkładanie się złogów polimeru może być prawie całkowicie wyeliminowane, bez względu na to z jakiego materiału wykonane są te powierzchnie, a więc czy są ze stali nierdzewnej czy też wyłożone są szkłem. Sposób według wynalazku jest korzystny również dlatego, że organiczne siloksany są zwykle związkami bezbarwnymi, a zatem nie powodują niepożądanego zmiany barwy lub zabrudzenia polimeru, a ponadto są nieszkodliwe i nie powodują zagrożenia zdrowia pracowników.

Sposób według wynalazku polega jak wspomniano na tym, że na wewnętrzne ściany reaktora polimeryzacji i inne powierzchnie wchodzące w kontakt z monomerem dienowym lub mieszaniną monomeru dienowego z co najmniej jednym innym monomerem zdolnym do polimeryzacji emulsyjnej, nanosi się warstwę organicznego polisiloksanu.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku warstwę organicznego polisiloksanu wytwarza się na wewnętrznych ścianach reaktora polimeryzacji, mieszkadle, w które wyposażony jest reaktor, i na innych powierzchniach kontaktujących się z monomerem lub monomerami przez naniesienie na te powierzchnie roztworu lub dyspersji organicznego polisiloksanu w rozpuszczalniku lub w odpowiednim środowisku dyspergującym zwykłymi metodami, takimi jak nakładanie pędzlem i natryskiwanie oraz, w razie potrzeby, suszenie pokrytej powierzchni. Alternatywnie, warstwę polisiloksanu można wytwarzać przez naniesienie na powierzchnie jednego lub mieszaniny dwóch lub większej liczby silanów organicznych zdolnych do hydrolizy, jako takich, albo w podobnym roztworze lub dyspersji, a następnie przez poddanie silanów organicznych hydrolizie — kondensacji w obecności wody, w celu otrzymania organicznego polisiloksanu in situ.

Organiczne polisiloksany, które można stosować do wytwarzania warstwy pokrywającej nie są szczególnie ograniczone strukturą cząsteczkową, wchodzącymi w ich skład grupami organicznymi połączonymi z atomami

krzemu, grupami lub atomami różnymi od grup organicznych połączonych z atomami krzemu i stopniem polimeryzacji, o ile posiadają one właściwości filmotwórcze. Organiczne polisiloksany odpowiednie do stosowania w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku obejmują dowolnego typu silikony, takie jak płyny silikonowe, kauczuki silikonowe i lakiery silikonowe, na przykład żywice silikonowe.

Przykładami płynów silikonowych są dwumetylopolisiloksany, metylofenylopolisiloksany, metyloetylopolisiloksany, metylowodoropolisiloksany, metylofenylowodoropolisiloksany, trójfluoropropylometylopolisiloksany i ich pochodne zawierające niewielkie ilości grup funkcyjnych, takich jak grupy hydroksylowe i grupy alkoksylowe połączone z atomami krzemu, przy czym związki te posiadają grupy kończące łańcuch, takie jak grupa trójmetylosililowa, fenylodwumetylosililowa, winylodwumetylosililowa, etylo-dwumetylosililowa i wodorodwumetylosililowa.

Spśród wymienionych powyżej płynów silikonowych najkorzystniejsze są metylowodoropolisiloksany, w razie potrzeby zmieszane z solą metalu, np. z kaprylanem ołowiu jako katalizatorem sieciowania.

Przykładami kauczków silikonowych są polisiloksany dwuorganiczne zakończone na obu końcach łańcucha grupami hydroksylowymi, ich mieszaniny z alkoksylanem lub jego częściowym hydrolizo-kondensatem, mieszaniny polisiloksanów dwuorganicznych zawierających co najmniej dwie grupy alkenylowe, takie jak grupy winylowe, połączone bezpośrednio z atomami krzemu w cząsteczce w dowolnych pozycjach łańcuchów cząsteczkowych z organicznym wodoropolisiloksanem. Wszystkie te kauczuki silikonowe są utwardzalne przez tworzenie wiązań sieciujących w temperaturze pokojowej lub w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora, takiego jak nadtlenki organiczne, sole metali z kwasami organicznymi i związki platyny lub w obecności wody.

Korzystne jest wytwarzanie warstwy elastomerycznego polisiloksanu organicznego przez naniesienie roztworu kompozycji silikonowej wulkanizującej w temperaturze pokojowej (RTV), a następnie suszenie i utwardzanie, w razie potrzeby w podwyższonej temperaturze. Mechanizm sieciowania jest dobrze znany w technologii silikonów.

Przykładami dalszych lakierów silikonowych lub żywic silikonowych są polisiloksany o takiej budowie cząsteczkowej, która ulega utwardzeniu w trójwymiarową strukturę sieciową. Wyraża je wzór średniej jednostki $R_a SiO_{4-a}$, w którym R oznacza grupę organiczną, natomiast a oznacza liczbę dodatnią w zakresie 1,0—1,8. Przykładami grup organicznych R są grupy alkilowe, takie jak grupa metylowa, etylowa, propylowa i butylowa, grupy aryłowe, takie jak grupa fenylowa, grupy alkenylowe, takie jak grupa winylowa i alilowa i ich podstawione pochodne z atomami chlorowca lub grupami cyjanowymi w miejscu atomów wodoru, połączonych z atomami węgla tych grup organicznych. Takimi lakierami silikonowymi mogą być modyfikowane żywice epoksydowe, żywice alkidowe, żywice melaminowe, żywice poliestrowe itp.

Lakierami silikonowymi odpowiednimi do użycia w sposobie według wynalazku są korzystnie te, które ulegają utwardzeniu w temperaturze pokojowej albo w temperaturze nieznacznie podwyższonej w celu usprawnienia procesu formowania warstwy polisiloksanu organicznego na pokrywanych powierzchniach.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku wymienione poprzednio płyny silikonowe, kauczuki silikonowe i lakiery silikonowe zawierają korzystnie co najmniej 50% moliowych grup metylowych w stosunku do wszystkich grup połączonych z atomami krzemu.

Należy dodać, że jeżeli wartość α w podanym wyżej wzorze średniej jednostki reprezentującym lakiery silikonowe wynosi 1,0, to polisiloksan organiczny wyrażony tym wzorem obejmuje same trójfunkcyjne jednostki siloksanu organicznego, którymi mogą być silikoniany metalu alkalicznego, określone ogólnym wzorem $RSi(OM)_3$, w którym M oznacza atom metalu alkalicznego, a stosowane są w postaci roztworu wodnego do pokrywania.

Wygodnie jest stosować siloksany tworzące pokrycie na wewnętrznych ścianach reaktora polimeryzacji i innych powierzchniach w postaci roztworu lub dyspersji w odpowiednim rozpuszczalniku lub środowisku dyspergującym. Takimi rozpuszczalnikami lub środowiskami dyspergującymi są woda, rozpuszczalniki węglowodorowe alifatyczne lub aromatyczne, rozpuszczalniki alkoholowe, rozpuszczalniki estrowe, rozpuszczalniki ketonowe itp., Jeżeli polisiloksan organiczny stosuje się w postaci dyspersji wodnej, to korzystnie dodaje się do tej dyspersji odpowiedni środek dyspergujący, taki jak emulgator.

W większości przypadków zaleca się ażeby naniesione w ten sposób warstwy pokrywające były ogrzewane w celu przyspieszenia suszenia i utwardzania polisiloksanu organicznego w temperaturze zawartej w zakresie od pokojowej do 200°C. Ilość siloksanu organicznego stosowanego na powierzchnię jako powłoka, wystarczająca dla zabezpieczenia przed odkładaniem się złożeń polimeru, jest równa po wyschnięciu co najmniej 0,001 g/m².

Czasami poleca się dodanie małych ilości organicznego związku polisiloksanowego do mieszaniny przeznaczonej do polimeryzacji, przy równoczesnym pokryciu powierzchni, w celu dalszego poprawienia wyników, czyli lepszego zapobieżenia odkładaniu się polimeru. W tym przypadku, mówiąc nawiasem, dodane organiczne związki polisiloksanowe zostają łatwo zdyspergowane w wodnym środowisku polimeryzacyjnym, ponieważ zawiera ono dodany wcześniej środek emulgujący, który stosuje się w celu przeprowadzenia emulsyjnej polimeryzacji monomeru dienowego lub mieszaniny monomerów.

Następną, alternatywną metodą wytwarzania warstw polisiloksanu organicznego na różnych powierzchniach, zgodnie ze sposobem według wynalazku opisanym poprzednio, jest nanoszenie jednego, mieszaniny dwóch lub większej liczby zdolnych do hydrolizy, wielofunkcyjnych, a więc dwufunkcyjnych lub trójfunkcyjnych silikonów organicznych, w postaci roztworu organicznego lub dyspersji wodnej i poddanie uzyskanej powłoki silanowej hydrolizie — kondensacji w obecności wody, w temperaturze pokojowej lub, w razie potrzeby, podczas ogrzewania, w celu uzyskania warstw utwardzonego polisiloksanu organicznego in situ.

Przykładami dwufunkcyjnych silanów organicznych stosowanych w opisanej powyżej metodzie są dwumetylodwuchlorosilan, metylofenyldwuchlorosilan, metyloetyldwuchlorosilan, dwufenyldwuchlorosilan, metylowinyldwuchlorosilan, dwumetylodwumetoksylsilan, dwumetylodwueto-
kksylsilan, metylofenyldwueto-
kksylsilan i metylowinyldwueto-
kksylsilan.

Przykładami trójfunkcyjnych silanów organicznych są metylotrójchlorosilan, fenylotrójchlorosilan, etylotrójchloro-

silan, metylotrójmetoksylsilan, metylotrójeto-
kksylsilan, fenylotrójeto-
kksylsilan, etylotrójeto-
kksylsilan, winylotrójmetoksylsilan i winylotrójeto-
kksylsilan.

Te dwufunkcyjne i trójfunkcyjne silany organiczne można stosować w postaci mieszanin z małymi ilościami jednofunkcyjnych silanów, takich jak trójmetylochlorosilan i trójfenyloetoksylsilan, lub czterofunkcyjnych silanów, takich jak czterochlorek krzemu lub ortokrzemian etylu.

Z punktu widzenia sposobu według wynalazku korzystne, zdolne do hydrolizy wielofunkcyjne silany organiczne zawierają grupy metylowe, które stanowią co najmniej 50% moliowych wszystkich grup węglowodorowych połączonych bezpośrednio z atomami krzemu.

Te zdolne do hydrolizy silany organiczne, które są chlorowcosilanami używa się do pokrywania powierzchni jako takie lub w postaci roztworu w takim samym rozpuszczalniku organicznym jak wymienione poprzednio, przy omawianiu roztworów do pokrywania organicznymi związkami polisiloksanowymi, przy czym po pokryciu wytwarza się następnie pokrywające warstwy polisiloksanowe in situ, na drodze reakcji hydrolizy — kondensacji w obecności wody. Reakcja hydrolizy — kondensacji może zachodzić nawet w temperaturze pokojowej, ewentualnie podczas ogrzewania, w temperaturze podwyższonej, którą stosuje się w celu przyspieszenia reakcji.

Te silany organiczne, które są alkoksylsilanami stosuje się na powierzchnię jako takie lub w postaci roztworu albo dyspersji w takim środowisku jak woda lub podobny rozpuszczalnik organiczny, a następnie poddaje się hydrolizie — kondensacji w podobny sposób, przy czym otrzymuje się warstwę organicznego polisiloksanu in situ. Ewentualnie można zastosować małą ilość katalizatora, takiego jak kwasy, alkalia i sole metali z kwasami organicznymi, aby w ten sposób przyspieszyć reakcję hydrolizy — kondensacji.

Po naniesieniu na wewnętrzne ściany reaktora polimeryzacji i inne powierzchnie stykające się z monomerem lub mieszaniną monomerów warstwy pokrywającej z siloksanu organicznego wprowadza się do reaktora polimeryzacji wodę, emulgator, inicjator polimeryzacji i inne substancje potrzebne do polimeryzacji emulsyjnej, jak również monomer dienowy lub mieszaninę monomerów i prowadzi się zwykły proces polimeryzacji emulsyjnej. Proporcje między wprowadzonymi substancjami, rodzaje emulgatora i inicjatora polimeryzacji, temperatura polimeryzacji, szybkość mieszania i inne warunki prowadzenia procesu mogą być takie same jak w konwencjonalnym procesie polimeryzacji emulsyjnej.

Przykładami monomerów dienowych odpowiednich do stosowania w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku są butadien-1,3, izopren, chloropren, 2,3-dwumetylobutadien-1,3, pentadien-1,3, heksadien-1,3, heptadien-1,3, 2,3-dwuchlorobutadien-1,3, cykloheksadien-1,3, cyklopentadien itp. Niedienowymi monomerami polimerizującymi z monomerami dienowymi są: styren, akrylonitryl, metakrylonitryl, kwas akrylowy, kwas metakrylowy, akrylan etylu, akrylan butylu, akrylan 2-etyloheksylu, metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan glicydylu, α -chloroakrylonitryl, eter winylowo-izobutylo-
wowy, octan winylu, chlorek winylu, chlorek winyli-
denu, metylowinyloketon, 2-winylopirydyna, 9-winylokarbazol, α -metylostyren, etylen i propylen.

Proces polimeryzacji emulsyjnej prowadzony sposobem według wynalazku polega, poza homo- lub kopolimeryzacją poprzednio wymienionego monomeru dienowego lub

monomerów, na polimeryzacji mieszaniny wymienionych powyżej monomeru dienowego lub monomerów i niedienowego monomeru lub monomerów i kopolimeryzacji szczepionej niedienowego monomeru lub monomerów na wstępnie wytworzonym polimerze dienowym, przy czym ilość składnika dienowego obecnego w każdej kopolimeryzującej mieszaninie jest taka, że otrzymany polimer zawiera jednostki monomeru dienowego w ilości wagowej co najmniej 5%, lub zwłaszcza, co najmniej 10%, przy czym pozostałość stanowią jednostki niedienowe.

Emulgatory użyteczne w procesie polimeryzacji prowadzonej sposobem według wynalazku stanowią typowe substancje stosowane w polimeryzacji emulsyjnej, a przykładami tych emulgatorów są anionowe środki powierzchniowo czynne, takie jak laurylosulfonian sodu, stearynian sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, oktylosulfobursztynian sodu, sole sodowe kwasów parafinosulfonowych, sole sodowe kwasów alkilonaftalenosulfonowych i żywiczny sodu oraz niejonowe środki powierzchniowo czynne, takie jak jednolaurynian sorbitanu, etery alkilowe polioksyetyleny, etery nonylofenylowe polioksyetyleny, jednolaurynian glikolu polietylenowego i jednostearyniany polioksyetyleno-sorbitanu.

Przykładami inicjatorów polimeryzacji użytecznych w procesie polimeryzacji emulsyjnej są inicjatory rozpuszczalne w wodzie, takie jak nadsiarżan potasu, nadsiarżan amonu, nadtlenek wodoru, wodoronadtlenek kumenu, wodoronadtlenek paramentanu, monomery rozpuszczalnych inicjatorów, takie jak nadtlenek lauroilu, dwuizopropylonadtlenodwuwęglan, 2-etyloheksylo-nadtlenodwuwęglan, III rz.-butylo-nadtlenopiwalonian i α, α' -azabisizobutylo-nitryl oraz różne inicjatory polimeryzacji typu redoks.

Innymi substancjami, które mogą być dodawane w miarę potrzeby do mieszaniny polimeryzacyjnej są środki przenoszące łańcuch, środki regulujące wartość pH, inhibitory utleniania, środki antystatyczne i podobne.

Następujące przykłady ilustrują dokładniej sposób według wynalazku. Wszystkie części i procenty podane w przykładach są jednostkami wagowymi.

Przykład I. W tym przykładzie stosowano reaktory polimeryzacji z blachy stalowej wyposażone w mieszadła.

Ściany wewnętrzne każdego reaktora polimeryzacji i powierzchnie mieszadła pokryto 3% roztworem jednego z materiałów pokrywających od (a) do (i), wymienionych poniżej, w ilości 0,01–0,05 g/m², w stanie nieilotnym, a następnie wysuszono w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej i otrzymano warstwę polisiloksanu organicznego. Rozpuszczalnikami stosowanym do przygotowywania roztworu był toluen, z wyjątkiem materiału pokrywającego (e).

Materiał pokrywający (a): Płynny demetylosilikon (KF 96) o lepkości 100 mm²/s w temperaturze 25°C.

Materiał pokrywający (b): Płynny metylofenylosilikon (KF 54) o lepkości 400 mm²/s w temperaturze 25°C.

Materiał pokrywający (c): Wulkanizujący w temperaturze pokojowej kauczuk silikonowy (KE 47 RTV), utwardzalny przez odalkoholowanie — kondensację, przy czym sieciuje.

Materiał pokrywający (d): Lakier metylosilikonowy (KR 252).

Materiał pokrywający (e): Płynny metylowodorosilikon z katalizatorem utwardzania w ciężkiej benzynie (Polon T).

Materiał pokrywający (f): Lakier metylofenylosilikonowy (KR 282).

Materiał pokrywający (g): Lakier silikonowy modyfikowany alkiem (KR 206).

Materiał pokrywający (h): Płynny metylowodoropoli-siloksan (KF 99).

Materiał pokrywający (i): Płynny metylometoksypoli-siloksan (KC 89).

5 Wszystkie wymienione materiały pokrywające są produktami firmy Ship-Etsu Chemical Co., Ltd. z Japonii, których znaki handlowe podano w nawiasach. Do każdego z tak pokrytych reaktorów wprowadzono 180 części wody, 4,5 części dodecylobenzenosulfonianu sodu, 0,28 części merkaptanu III rz.-dodecyłu, 0,3 części nadsiarżanu potasu, 75 części butadienu 1,3 i 25 części styrenu. Jedną szarżę polimeryzacji emulsyjnej przeprowadzono mieszając, w temperaturze 50°C, w ciągu 12 godzin.

15 W celu porównania podobny proces przeprowadzono w reaktorze do polimeryzacji tego samego typu, ale bez powłoki na ścianach wewnętrznych i mieszadle.

Wyniki tych badań oznaczone numerami 1–10 zestawiono w tablicy 1, w której podano ilość złożeń polimeru osadzonych na powierzchniach podczas polimeryzacji.

Tablica 1

Numer badania	Materiał pokrywający	Złogi polimeru g/m ²
1	bez powłoki	320
2	(a)	12
3	(b)	20
4	(c)	2
5	(d)	0
6	(e)	0
7	(f)	2
8	(g)	5
9	(h)	0
10	(i)	0

Przykład II. Ściany wewnętrzne każdego reaktora polimeryzacji ze stali nierdzewnej i powierzchnie mieszadła zainstalowanego w reaktorze pokryto 5% roztworem jednego z materiałów pokrywających (d) i (f) opisanych powyżej oraz od (j) do (m), które określono poniżej, otrzymanych przez rozcieńczenie chlorkiem metylenu i uzyskane powłoki suszono w temperaturze pokojowej w ciągu 30 minut w badaniach oznaczonych numerami 12–14, 16 i 17 i w temperaturze 200°C, w ciągu 1 godziny w badaniu oznaczonym numerem 15. W badaniu nr 11, które traktowano jako kontrolne, nie наносzono powłoki.

Materiał pokrywający (j): KF 99 (jak wyżej) zmieszany z 0,5% kaprylanu ołowiu.

Materiał pokrywający (k): KC 89 (jak wyżej) zmieszany z 0,3% w przeliczeniu na siloksan chlorku żelazowego.

Materiał pokrywający (l): Mieszanina 50g dwumetylo-polisiloksanu zakończonego grupami hydroksylowymi na obu końcach łańcucha o lepkości 20 mm²/s w temperaturze 25°C, 10 g ortokrzemianu etylu i 0,5 g dwulaurynianu dwubutylocyny.

Materiał pokrywający (m): Mieszanina 50 g metylowinyl-polisiloksanu o lepkości 10 mm²/s w temperaturze 25°C i 50 g KF 99 (jak wyżej) zmieszanego z roztworem kwasu chloroplatynowego w alkoholu izopropylowym w ilości 10 mg w przeliczeniu na platynę.

Do pokrytego tak reaktora wprowadzono 200 części wody, 4,5 części laurylobenzenosulfonianu sodu, 0,18 części merkaptanu dodecyłu, 0,05 części etylenodwuaminocztrooctanu czterosodowego, 0,08 części formaldehydosulfoksyalanu sodu, 0,5 części wodoronadtlenku paramentanu,

71 części siarczany żelazawego, 0,5 części oertofosforanu sodu, 71 części butadienu-1,3 i 29 części styrenu. Polimeryzację prowadzono w każdym reaktorze mieszając zawartość w temperaturze 5°C, w ciągu 10 godzin. Po zakończeniu polimeryzacji mieszaninę wyładowywano z reaktora i powierzchnie oblewano wodą, a następnie prowadzono następną szarżę polimeryzacji stosując mieszaninę o tym samym składzie oraz te same warunki procesu. Szarżę polimeryzacji powtarzano i notowano tę ich liczbę, przy której złogi polimeru osadzały się lub pokrywały powierzchnie w ilości nie przewyższającej 1 g/m². Liczba szarż określonych w ten sposób podana jest w tablicy 2 pod nagłówkiem — liczba szarż bez osadzonego polimeru.

Tablica 2

Numer badania.	Materiał pokrywający	Liczba szarż bez osadzonego polimeru
11	bez powłoki	0
12	(j)	13
13	(k)	16
14	(d)	5
15	(f)	22
16	(l)	19
17	(m)	21

Przykład III. W tym przykładzie stosowano reaktor polimeryzacji wyłożony szkłem, wyposażony w mieszadło. Wewnętrzne ściany każdego reaktora i powierzchnie mieszadła pokryto 3% roztworem w czterochlorku węgla materiałów pokrywających od (n) do (p) określonych poniżej i materiału (h) stosowanego w przykładzie I, po czym powłoki wysuszono w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny, przygotowując w ten sposób warstwę polisiloksanu organicznego dla badań oznaczonych numerami 19—22. Badanie nr 18 dotyczyło reaktora kontrolnego, bez powłoki.

Materiał pokrywający (n): Mieszanina dwumetylodwuchlorosilanu i metylotrójchlorosilanu w równych ilościach.

Materiał pokrywający (o): ciekły trójfłoropropylometylopolisiloksan o lepkości 5 mm²/s w temperaturze 25°C.

Materiał pokrywający (p): Dwumetylopolisiloksan, zakończony na obu końcach łańcucha grupami hydroksylowymi, o lepkości 20 mm²/s w temperaturze 25°C.

Do pokrytego tak reaktora wprowadzono 180 części wody, 4 części oleinianu sodu, 1 część kwasu olejowego, 0,5 części merkaptanu III rz.-dodecyłu, 0,1 części pirofosforanu sodu, 0,3 części nadsiarczanu potasu, 74 części butadienu-1,3 i 26 części akrylonitrylu, a następnie przeprowadzono jedną szarżę polimeryzacji w temperaturze 40°C, w ciągu 12 godzin.

Wyniki badań nr 18—22 zestawiono w tablicy 3, w której

Tablica 3

Numer badania	Materiał pokrywający	Złogi polimeru g/m ²
18	bez powłoki	45
19	(n)	0
20	(o)	0
21	(p)	0
22	(h)	0

podano ilość odkładających się złogów polimeru podczas polimeryzacji.

Przykład IV. Wewnętrzne ściany każdego reaktora polimeryzacji ze stali nierdzewnej i powierzchnie mieszadła pokryto jednym z materiałów pokrywających od (q) do (t) określonych poniżej albo materiałem (j) stosowanym w przykładzie II, przy czym stosowano taki sam sposób pokrywania z tym wyjątkiem, że powłoki suszono w temperaturze 90°C w ciągu 30 minut we wszystkich badaniach oznaczonych numerami 24—28, tworząc warstwę organicznego polisiloksanu. Badanie nr 23 było kontrolne, a więc nie pokrywano powierzchni w tym przypadku.

Materiał pokrywający (q): Żywica silikonowa złożona z 52% molowych jednostek dwumetylosiloksanu i 48% molowych jednostek metylosiloksanu zmieszana z 0,1% kaprylanu żelaza.

Materiał pokrywający (r): Lakier metylosilikonowy KR 220 (produkt Shin Etsu Chemical Co.) zmieszany z 0,1% w przeliczeniu na siloksan kaprylanu żelaza.

Materiał pokrywający (s): Lakier metylofenylosilikonowy KR 272 (produkt Shin Etsu Chemical Co.).

Materiał pokrywający (t): KC 89 (jak wyżej) zmieszany z 0,5% w przeliczeniu na siloksan chlorku żelazowego.

Do każdego pokrytego tak reaktora polimeryzacji wprowadzono 30 części lateksu polibutadienu o zawartości części stałych 50%, 50 części styrenu, 20 części akrylonitrylu, 0,1 części merkaptanu III rz.-heksadecylu, 0,5 części oleinianu potasu i 0,5 części nadsiarczanu potasu, a następnie przeprowadzono jedną szarżę polimeryzacji emulsyjnej w temperaturze 50°C, w ciągu 15 godzin, otrzymując żywicę ABS.

Ilość odkładających się na powierzchniach złogów polimeru w każdym badaniu podana jest w tablicy 4.

Tablica 4

Numer badania	Materiał pokrywający	Złogi polimeru g/m ²
23	bez powłoki	180
24	(j)	0
25	(q)	0
26	(r)	0
27	(s)	0
28	(t)	0

Przykład V. Wewnętrzne ściany każdego reaktora polimeryzacji ze stali nierdzewnej i powierzchnie mieszadła, w które jest wyposażony, pokryto jednym z materiałów pokrywających od (u) do (y) określonych poniżej albo materiałem (s), tym samym jaki stosowano w przykładzie IV, wytwarzając warstwę polisiloksanu organicznego. Do pokrywania stosowano 5% benzenowy roztwór polisiloksanu w badaniach oznaczonych numerami 30—33 i wodnymi dyspersjami lub roztworami silikonu o stężeniu 5% w badaniach oznaczonych numerami 34—36. Warunki suszenia i utwardzania były zmienne jak podano w tablicy 5. W badaniu nr 29, które było kontrolne, powłoki nie stosowano.

Materiał pokrywający (u): Lakier metylosilikonowy KR 251 (produkt Shin-Etsu Chemical Co.).

Materiał pokrywający (v): KR 251 (jak wyżej) zmieszany z 0,5% w przeliczeniu na siloksan kaprylanu żelaza.

Materiał pokrywający (w): Emulsja wodna metyloowodopoliisiloksanu, Polen MR (produkt Shin-Etsu Chemical Co.).

Materiał pokrywający (x): Polon MR (jak wyżej) zmieszany z 0,5% w przeliczeniu na siloksan kaprylanu cynku.

Materiał pokrywający (y): Emulsja wodna metylosilikonianu sodu, Polon C (produkt Shin-Etsu Chemical Co.).

Do każdego, tak pokrytego reaktora polimeryzacji wprowadzono 180 części wody, 4,5 części laurylobenzenosulfonianu sodu, 0,28 części merkaptanu III rz.-dodecyłu, 0,3 części nadsiarczanu potasu, 40 części butadienu-1,3, 54 części metakrylanu metylu i 4 części styrenu.

Polimeryzację emulsyjną prowadzono mieszając w temperaturze 50°C, w ciągu 10 godzin, w ten sam sposób jak w przykładzie II i określono „Liczbe szarż bez osadzonego polimeru”. Wyniki zestawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Nr badania	Materiał pokrywający	Suszenie/utwardzanie temperatura/czas	Liczba szarż bez osadzonego polimeru
29	bez pokrycia	—	0
30	(u)	temperatura pokojowa, 30 minut	5
31	(v)	150°C, 1 godzina	18
32	(s)	temperatura pokojowa, 30 minut	4
33	(s)	200°C, 1 godzina	32
34	(w)	temperatura pokojowa, 30 minut	3
35	(x)	temperatura pokojowa, 30 minut	11
36	(y)	90°C, 30 minut	5

Przykład VI. Wewnętrzne ściany każdego reaktora polimeryzacji ze stali nierdzewnej i powierzchnie mieszadła, w które są wyposażone, pokryto 10% roztworem jednego z materiałów pokrywających (z), (aa) i (bb) określonych poniżej i materiałami (c), (h), (i) i (u) stosowanymi poprzednio, przy czym roztwór przygotowano przez rozcieńczenie materiałów ksylenem. Otrzymane powłoki suszono w temperaturze 90°C w ciągu 30 minut w badaniach oznaczonych numerami 38—44, w celu uzyskania warstwy polisiloksanu organicznego. W badaniu nr 37, które było kontrolne powłoki nie stosowano.

Materiał pokrywający (z): Lakier metylosilikonowy KR-253 (produkt Shin-Etsu Chemical Co.).

Materiał pokrywający (aa): Wulkanizujący w temperaturze pokojowej kauczuk silikonowy KE 41 RTV (produkt Shin-Etsu Chemical Co.), utwardzany przez kondensację silanu zawierającego grupy acetoksy i dwumetylopolisiloksanu, którego łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Materiał pokrywający (bb): Lakier silikonowy modyfikowany alkiem KR 201 (produkt Shin-Etsu Chemical Co.).

Do każdego, tak pokrytego reaktora polimeryzacji wprowadzono 6320 części wody, 38 części wodorotlenku sodu, 24 części soli sodowej kondensatu formaldehydu z kwasem naftalenosulfonowym, 24 części nadsiarczanu potasu, 160 części kalafonii, 14 części merkaptanu n-dodecyłu i 4000 części chloroprenu. Polimeryzację emulsyjną prowadzono mieszając, w temperaturze 40—45°C do czasu aż konwersja monomeru osiągnęła około 70%. Następnie do mieszaniny polimeryzującej dodano 1680

części wody, 8 części soli sodowej kondensatu formaldehydu z kwasem naftalenosulfonowym, 17 części laurylobenzenosulfonianu sodu, 1120 części benzenu, 8 części fenotiazyny i 140 części fenilo- β -naftyloaminy w celu kontynuowania polimeryzacji w ten samej temperaturze.

W wyniku badań otrzymano ilość osadzonego na powierzchni złogu polimeru dla każdego badania. Wyniki te zestawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Numer badania	Materiał pokrywający	Złogi polimeru g/m ²
37	bez pokrycia	1200
38	(z)	18
39	(u)	10
40	(h)	2
41	(c)	0
42	(i)	5
43	(aa)	0
44	(bb)	0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimeru na drodze polimeryzacji emulsyjnej z jednostek monomeru dienowego w ilości wagowej co najmniej 5% w środowisku wodnym, w obecności emulgatora i inicjatora polimeryzacji w reaktorze do polimeryzacji, **znamienny tym**, że na powierzchniach wewnętrznych ścian reaktora polimeryzacji i innych przyrządów stykających się z mieszaniną do polimeryzacji wytwarza się warstwę pokrywającą z organicznego polisiloksanu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na powierzchni wytwarza się warstwę pokrywającą przez nanoszenie roztworu lub dyspersji polisiloksanu organicznego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na powierzchnie nanosi się roztwór lub dyspersję co najmniej jednego, zdolnego do hydrolizy silanu organicznego i przeprowadza się hydrolizę-kondensację tego silanu in situ, przy czym wytwarza się warstwę pokrywającą.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polisiloksan organiczny utwardza się przez sieciowanie.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się polisiloksan organiczny zawierający grupy metylowe w ilości co najmniej 50% molowych w stosunku do wszystkich grup organicznych połączonych z atomami krzemu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polisiloksan organiczny stosuje się silanolan metalu alkalicznego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na powierzchniach wytwarza się warstwę pokrywającą, której ilość po wysuszeniu wynosi co najmniej 0,001 g/m².

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny przeznaczonej do polimeryzacji wprowadza się dodatkowo ten sam lub inny polisiloksan organiczny.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polisiloksan organiczny stosuje się płynny metylowodoropolisiloksan, zmieszany z katalizatorem utwardzania.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polisiloksan organiczny stosuje się elastomer silikonowy wulkanizujący w temperaturze pokojowej.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polisiloksan organiczny stosuje się żywicę polisiloksanu organicznego utwardzalną w temperaturze pokojowej.