(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 144 723 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.04.2003 Patentblatt 2003/15

(21) Anmeldenummer: **99967007.8**

(22) Anmeldetag: **24.12.1999**

(51) Int Cl.[7]: **C23C 18/16**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/10371

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/040774 (13.07.2000 Gazette 2000/28)

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON APPARATEN UND APPARATETEILEN FÜR DEN CHEMISCHEN ANLAGENBAU**

METHOD FOR COATING APPARATUSES AND PARTS OF APPARATUSES USED IN CHEMICAL MANUFACTURING

PROCEDE POUR APPLIQUER UN REVETEMENT SUR DES APPAREILS OU DES PARTIES D'APPAREILS UTILISES POUR LA CONSTRUCTION D'INSTALLATIONS CHIMIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorität: **30.12.1998 DE 19860526**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.2001 Patentblatt 2001/42

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
- **HÜFFER, Stephan**
  D-67063 Ludwigshafen (DE)
- **KREBS, Thilo**
  D-68167 Mannheim (DE)
- **LOTH, Wolfgang**
  D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- **RUMPF, Bernd**
  D-68766 Hockenheim (DE)
- **STURM, Jürgen**
  D-67376 Harthausen (DE)
- **DIEBOLD, Bernd**
  D-67136 Fussgönheim (DE)
- **KORKHAUS, Jürgen**
  D-67157 Wachenheim (DE)
- **NILGES, Joachim**
  D-67071 Ludwigshafen (DE)
- **FRANKE, Axel**
  D-67316 Carlsberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 737 759
CH-A- 633 586
DE-A- 19 708 472
US-A- 4 098 654

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 119 (C-579), 23. März 1989 (1989-03-23) -& JP 63 293169 A (KUROSE:KK;OTHERS: 01), 30. November 1988 (1988-11-30)**
- **RIEDEL W.: "Chemisch-Nickel : Einführung, Grundlagen, Grenzen" GALVANOTECHNIK, Bd. 81, Nr. 3, Seiten 842-844, XP002142270**
- **TULSI S S: "ELECTROLESS NICKEL-PTFE COMPOSITE COATINGS" TRANS INST MET FINISH WINTER 1983, Bd. 61, Nr. part 4, Januar 1983 (1983-01), Seiten 142-149, XP002142271**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199242 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1992-346995 XP002142685 & SU 1 671 740 A (KAZA CHEM TECHN INST), 23. August 1991 (1991-08-23)**
- **ZHANG Y Z ET AL: "Characterization of electroless Ni-P-PTFE composite deposits" J MATER SCI LETT;JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS JAN 15 1998 CHAPMAN & HALL LTD, LONDON, ENGL, Bd. 17, Nr. 2, 15. Januar 1998 (1998-01-15), Seiten 119-122, XP002142272**

Bemerkungen:
Derzeit sind die WIPO-Publikationsdaten A3 nicht verfügbar.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 144 723 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau - darunter sind beispielsweise Apparate-, Behälter- und Reaktorwandungen, Austragsvorrichtungen, Armaturen, Pumpen, Filter, Verdichter, Zentrifugen, Kolonnen, Trockner, Zerkleinerungsmaschinen, Einbauten, Füllkörper und Mischorgane zu verstehen - gekennzeichnet dadurch, dass man eine Metallschicht oder eine Metall-Polymer-Dispersionsschicht auf dem oder den zu beschichtenden Apparaten oder Apparateteilen stromlos abscheidet, indem man auf den Apparaten oder Apparateteilen zunächst eine 1 bis 15 µm dicke Metall-Phosphor-Schicht abscheidet und sie anschließend mit einer Metall-Elektrolytlösung kontaktiert, die neben dem Metall-Elektrolyten ein Reduktionsmittel sowie optional das abzuscheidende Polymer oder Polymergemisch in dispergierter Form enthält, wobei mindestens ein Polymer halogeniert ist und aus sphärischen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 µm besteht. Anschließend wird optional getempert. Weitere Gegenstände der Erfindung sind Oberflächen von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau, die durch das erfindungsgemäße Verfahren beschichtet worden sind, und die Verwendung der Beschichtung, enthaltend eine Metallkomponente, mindestens ein halogeniertes Polymer und optional weitere Polymere, zur Verringerung der Neigung der beschichteten Flächen, Feststoffe aus Fluiden unter Bildung von Ablagerungen anzulagern. Schließlich betrifft die Erfindung Apparate und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet sind.

[0002] Ablagerungen in Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau bedeuten ein ernsthaftes Problem in der chemischen Industrie. Besonders betroffen sind dabei Apparate-, Behälterund Reaktorwandungen, Austragsvorrichtungen, Armaturen, Pumpen, Filter, Verdichter, Zentrifugen, Kolonnen, Trockner, Zerkleinerungsmaschinen, Einbauten, Füllkörper und Mischorgane. Diese Ablagerungen werden auch als Fouling bezeichnet.

[0003] Dabei können die Beläge auf vielfältige Art schädlich oder hindernd für den Prozess wirken und zur Notwendigkeit führen, entsprechende Reaktoren oder Verarbeitungsmaschinen wiederholt abzuschalten und zu reinigen.

[0004] Mit Belägen verkrustete Messeinrichtungen können zu fehlerhaften und irreführenden Ergebnissen führen, durch die Bedienungsfehler auftreten können.

[0005] Ein weiteres Problem, das durch die Bildung von Ablagerungen entsteht, ist darin begründet, dass insbesondere in Belägen in Polymerisationsreaktoren die molekularen Parameter wie Molekulargewicht oder Vernetzungsgrad deutlich von den Produktspezifikationen abweichen. Wenn sich Ablagerungen während des laufenden Betriebs lösen, können sie das Produkt verunreinigen (z.B. Stippen in Lacken, Einschlüsse in Suspensionsperlen). Unerwünschte Ablagerungen können im Falle von Reaktorwandungen, Füllkörpern oder Mischorganen weiterhin zu einer unerwünschten Veränderung des Verweilzeitprofils der Apparatur führen oder die Wirksamkeit der Einbauten oder Mischorgane als solche beeinträchtigen. Abbrechende grobe Teile von Belägen können zum Verstopfen von Austrags- und Aufarbeitungsvorrichtungen führen, kleine Teile können zu Beeinträchtigungen des produzierten Produktes führen.

[0006] Bei den Ablagerungen, deren Bildung verhindert werden soll, handelt es sich um Beläge, die beispielsweise durch Reaktionen mit und auf Oberflächen verursacht werden kann. Weitere Gründe sind die Adhäsion an Oberflächen, die durch van-der-Waals-Kräfte, Polarisierungseffekte oder elektrostatische Doppelschichten verursacht werden kann. Wichtige Effekte sind weiterhin Stagnation der Bewegung an der Oberfläche und gegebenenfalls Reaktionen in den genannten stagnierenden Schichten. Schließlich sind zu nennen: Niederschläge aus Lösungen, Verdampfungsrückstände, Vercrakkung an lokal heißen Oberflächen sowie mikrobiologische Aktivitäten.

[0007] Die Ursachen sind abhängig von den jeweiligen Stoffkombinationen und können alleine oder in Kombination wirksam werden. Während die Vorgänge, wegen derer die unerwünschten Beläge entstehen, recht gut untersucht sind (z.B. A.P. Watkinson und D.I. Wilson, Experimental Thermal Fluid Sci. 1997, *14*, 361 und darin zitierte Literatur), gibt es nur wenig einheitliche Konzepte zur Verhinderung der oben beschriebenen Ablagerungen. Die bisher bekannten Verfahren haben technische Nachteile.

[0008] Mechanische Lösungen haben den Nachteil, dass sie erhebliche Mehrkosten verursachen können. Zusätzliche Reaktoreinbauten können weiterhin das Strömungsprofil von Fluiden in den Reaktoren deutlich verändern und dadurch eine teure Neuentwicklung des Verfahrens erforderlich machen. Chemische Additive können zu einer unerwünschten Kontamination des Produktes führen und belasten zum Teil die Umwelt.

[0009] Aus diesen Gründen wird verstärkt nach Möglichkeiten gesucht, die Fouling-Neigung durch Modifizierung der chemischen Reaktoren, Reaktorteile sowie Verarbeitungsmaschinen für chemische Produkte direkt zu senken.

[0010] EP-A 0 737 759 beschreibt eine Beschichtung zum Zwecke des Korrosionsschutzes, die aus zwei Schichten besteht: einer Ni-P-Schicht und einer Ni-P-PTFE-Schicht. Sowohl die Zeichnungen 1A und 1B als auch die Aufnahmen 2 bis 4 zeigen grobe Strukturen und Risse sowie Löcher in der Beschichtung. Löcher können durch die Zugabe von extrem feinen PTFE-Partikeln, fluoriertem Graphit, Keramik oder ähnlichem während des 2. Beschichtungsschrittes verschlossen werden (Spalte 9 Zeile 1-9). EP-A 0 737 759 gibt keinen Aufschluss, wie fein diese zusätzlichen Partikel sein müssen und wie man sie herstellt. Die Zugabe eines weiteren Reagenzes ist jedoch umständlich, außerdem wird in EP-A 0 737 759 nicht gezeigt, wie Risse aufgefüllt werden können. In Rissen der Beschichtung ist aber beispielsweise ein Algenwachstum möglich, durch das die Wirkungsweise der Beschichtung verringert werden kann.

[0011] Transactions of the Institute of Metal Finishings 1983, 61, 147-9 beschreibt Beschichtungen aus Ni-P-PTFE zur Verhinderung von Anbackungen. Für zahlreiche Anwendungen im Anlagenbau sind die offenbarten Beschichtungen jedoch nicht stabil genug, da sie nach kurzer Zeit abplatzen oder Risse zeigen.

[0012] J. Mat. Sci. Lett. 1998, 17, 119 (Y.Z. Zhang et al.) beschreibt die Charakterisierung der aus Transactions of the Institute of Metal Finishings bekannten Beschichtungen mit einer einfachen Schicht aus Ni-P-PTFE. Wie auch bei den in Transactions of the Institute of Metal Finishings beschriebenen Schichten sind diese Schichten nicht stabil genug gegen Abplatzen.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau bereitzustellen,

- das einerseits die Neigung der Oberflächen herabsetzt, Feststoffe unter Bildung von Ablagerungen anzulagern,
- wobei die verfahrensgemäß behandelten Flächen eine gute Haltbarkeit aufweisen sollen,
- und wobei das erfindungsgemäße Verfahren auch auf schwer zugängliche Flächen kostengünstig anwendbar sein soll, und andererseits
- gewährleistet, dass das oder die Produkte nicht durch Additive kontaminiert werden.

[0014] Weiterhin besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, geschützte Oberflächen von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau bereitzustellen, und schließlich Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau zu verwenden.

[0015] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Beschichtung der Oberflächen von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Metallschicht oder eine Metall-Polymer-Dispersionsschicht auf dem oder den zu beschichtenden Apparat oder Apparateteilen stromlos abscheidet, indem man die Teile mit einer Metall-Elektrolytlösung kontaktiert, die neben dem Metall-Elektrolyten ein Reduktionsmittel sowie optional das abzuscheidende Polymer oder Polymergemisch in dispergierter Form enthält, wobei mindestens ein Polymer halogeniert ist.

[0016] Dieser erfindungsgemäßen Lösung der Aufgabe liegt ein Verfahren zur stromlosen chemischen Abscheidung von Metall-Polymer-Dispersionsschichten zugrunde, das an sich bekannt ist (W. Riedel: Funktionelle Vernickelung, Verlag Eugen Leize, Saulgau, 1989, S. 231 bis 236, ISBN 3-750480-044-x). Die Abscheidung der Metallschicht oder der Metall-Polymer-Dispersionsphasen dient zur Beschichtung der an sich bekannten Apparate und Apparateteile des chemischen Anlagenbaus. Die erfindungsgemäße Metallschicht umfasst eine Legierung oder legierungsähnliche Mischphase aus einem Metall und mindestens einem weiteren Element. Die erfindungsgemäß bevorzugten Metall-Polymer-Dispersionsphasen umfassen ein Polymer, im Rahmen der Erfindung ein halogeniertes Polymer, das in der Metall-Schicht dispergiert ist. Bei der Metall-Legierung handelt es sich bevorzugt um eine Metall-Bor-Legierung oder um eine Metall-phosphor-Legierung mit einem Bor- bzw. Phosphor-Gehalt von 0,5 bis 15 Gew.-%.

[0017] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtungen handelt es sich um sogenannte "Chemisch Nickel-Systeme", das sind phosphorhaltige Nickellegierungen mit einem Phosphorgehalt von 0,5 bis 15 Gew.-%; ganz besonders bevorzugt sind phosphorhaltige Nickellegierungen mit 5 bis 12 Gew.-%.

[0018] Die erfindungsgemäß bevorzugte Metall-Polymer-Dispersionsschicht, die auch als Komposit-Schicht bezeichnet wird, enthält eine Metallkomponente und mindestens ein Polymer, im Rahmen der Erfindung mindestens ein halogeniertes Polymer sowie optional weitere Polymere, die in der Metallkomponente dispergiert sind.

[0019] Im Gegensatz zur galvanischen Abscheidung werden bei einer chemischen oder autokatalytischen Abscheidung die dazu nötigen Elektronen nicht durch eine äußere Stromquelle zur Verfügung gestellt, sondern durch chemische Umsetzung im Elektrolyten selbst erzeugt (Oxidation eines Reduktionsmittels). Die Beschichtung erfolgt beispielsweise durch Eintauchen des Werkstückes in eine Metall-Elektrolytlösung, die man optional zuvor mit einer stabilisierten Polymer-Dispersion gemischt hat.

[0020] Als Metall-Elektrolytlösungen werden gewöhnlich handelsübliche oder frisch zubereitete Metall-Elektrolytlösungen verwendet, denen neben dem Elektrolyten noch die folgenden Komponenten zugesetzt werden: ein Reduktionsmittel wie ein Alkalimetall-Hypophosphit oder Boranat (beispielsweise $NaBH_4$), eine Puffermischung zur Einstellung des pH-Werts; optional einen Aktivator wie beispielsweise ein Alkalimetallfluorid, bevorzugt sind NaF, KF oder LiF; Carbonsäuren sowie optional einen Abscheidungsmoderator wie beispielsweise Pb^{2+}. Dabei wird das Reduktionsmittel so gewählt, dass das entsprechende einzubauende Element im Reduktionsmittel bereits vorhanden ist.

[0021] Das optional zu verwendende halogenierte Polymer des erfindungsgemäßen Verfahrens ist halogeniert und bevorzugt fluoriert. Beispiele für geeignete fluorierte Polymere sind Polytetrafluorethylen, Perfluor-Alkoxy-Polymere (PFA, z.B. mit C_1-C_8-Alkoxyeinheiten), Copolymerisate von Tetrafluorethylen und Perfluoralkylvinylether z.B. Perfluorvinylpropylether. Besonders bevorzugt sind Polytetrafluorethylen (PTFE) und Perfluor-Alkoxy-Polymere (PFA, nach DIN 7728, Teil 1, Jan. 1988).

[0022] Als Einsatzform werden sinnvollerweise handelsübliche Polytetrafluorethylen-Dispersionen (PTFE-Dispersionen) verwendet. Bevorzugt werden PTFE-Dispersionen mit einem Feststoffanteil von 35 bis 60 Gew.-% und einem

mittleren Partikeldurchmesser von 0,05 bis 1,2 μm, insbesondere 0,1 bis 0,3 μm, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden sphärische Partikel eingesetzt, weil die Verwendung sphärischer Partikel zu sehr homogenen Komposit-Schichten führt. Vorteilhaft an der Verwendung sphärischer Partikel ist ein schnelleres Schichtwachstum und eine bessere, insbesondere längere Thermostabilität der Bäder, was wirtschaftliche Vorteile bietet. Dies zeigt sich besonders deutlich im Vergleich zu Systemen unter Verwendung von irregulären Polymerpartikeln, welche durch Mahlung des entsprechenden Polymers erhalten werden. Außerdem können die verwendeten Dispersionen ein nichtionisches Detergenz (zum Beispiel Polyglykole, Alkylphenolethoxylat oder optional Gemische aus den genannten Stoffen, 80 bis 120 g neutrales Detergenz pro Liter) oder ein ionisches Detergenz (zum Beispiel Alkyl- und Haloalkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolethersulfate, Tetraalkylammoniumsalze oder optional Gemische aus den genannten Stoffen, 15 bis 60 g ionisches Detergenz pro Liter) zur Stabilisierung der Dispersion enthalten. Es können zusätzlich auch fluorierte Tenside (neutral und ionisch) zugesetzt werden, wobei typischerweise 1-10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid zum Einsatz kommen.

[0023] Zur Beschichtung wird bei leicht erhöhter Temperatur gearbeitet, die aber nicht so hoch sein darf, dass es zur Destabilisierung der Dispersion kommt. Als Temperaturen haben sich 40 bis 95°C als geeignet erwiesen. Bevorzugt sind Temperaturen von 80 bis 91°C und besonders bevorzugt ist 88°C.

[0024] Als Abscheidegeschwindigkeiten haben sich 1 bis 15 μm/h als nützlich erwiesen. Dabei lässt sich die Abscheidegeschwindigkeit wie folgt durch die Zusammensetzung der Tauchbäder beeinflussen:

- Durch höhere Temperaturen wird die Abscheidegeschwindigkeit erhöht, wobei es eine Maximaltemperatur gibt, die beispielsweise durch die Stabilität der optional zugegebenen Polymer-Dispersion begrenzt ist. Durch niedrigere Temperaturen wird die Abscheidegeschwindigkeit gesenkt.
- Durch höhere Elektrolytkonzentrationen wird die Abscheidegeschwindigkeit erhöht, durch niedrigere gesenkt; wobei Konzentrationen von 1 g/l bis 20 g/l Ni^{2+} sinnvoll sind, bevorzugt sind Konzentrationen von 4 g/l bis 10 g/l; für Cu^{2+} sind 1 g/l bis 50 g/l sinnvoll.
- Durch höhere Konzentrationen an Reduktionsmittel lässt sich die Abscheidegeschwindigkeit ebenfalls erhöhen;
- Durch Erhöhung des pH-Wertes lässt sich die Abscheidegeschwindigkeit erhöhen. Bevorzugt stellt man einen pH-Wert zwischen 3 und 6, besonders bevorzugt zwischen 4 und 5,5 ein.
- Zugabe von Aktivatoren wie beispielsweise Alkalifluoriden, beispielsweise NaF oder KF, erhöht die Abscheidegeschwindigkeit.

[0025] Besonders bevorzugt werden handelsübliche Nickelelektrolytlösungen eingesetzt, die Ni^{2+}, Natriumhypophosphit, Carbonsäuren und Fluorid und ggf. Abscheidungsmoderatoren wie Pb^{2+} enthalten. Solche Lösungen werden zum Beispiel von der Riedel, Galvano- und Filtertechnik GmbH, Halle, Westfalen und der Atotech Deutschland GmbH, Berlin vertrieben. Besonders bevorzugt sind Lösungen, die einen pH-Wert um 5 aufweisen und etwa 27 g/l $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$ und etwa 21 g/l $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ bei einem PTFE-Gehalt von 1 bis 25 g/l enthalten.

[0026] Der Polymeranteil der Dispersionsbeschichtung wird hauptsächlich durch die Menge der zugesetzten Polymerdispersion und die Wahl der Detergentien beeinflusst. Dabei spielt die Konzentration des Polymers die größere Rolle; hohe Polymerkonzentrationen der Tauchbäder führen zu einem überproportional hohen Polymeranteil in der Metall-Phosphor-Polymer-Dispersionsschicht bzw. Metall-Bor-Polymer-Dispersionsschicht.

[0027] Zur Kontaktierung werden die zu beschichtenden Teile in Tauchbäder getaucht, die die Metall-Elektrolytlösung enthalten. Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, dass die zu beschichtenden Behälter mit Metall-Elektrolytlösung befüllt werden. Ein weiteres geeignetes Verfahren besteht darin, die Elektrolyt-Lösung durch das zu beschichtende Teil zu pumpen; diese Variante empfiehlt sich insbesondere dann, wenn der Durchmesser des zu beschichtenden Teils viel kleiner ist als die Länge.

[0028] Vorzugsweise tempert man im Anschluß an den Tauchvorgang bei Temperaturen von 200 bis 400°C, vor allem bei 315 bis 380°C. Die Temperungsdauer beträgt im allgemeinen 5 Minuten bis 3 Stunden, bevorzugt 35 bis 60 Minuten.

[0029] Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen einen guten Wärmedurchgang ermöglichen, obwohl die Beschichtungen eine nicht unerhebliche Dicke von 1 bis 100 μm aufweisen können. Bevorzugt sind 3 bis 50 μm, insbesondere 5 bis 25 μm. Der Polymeranteil der Dispersionsbeschichtung beträgt 5 bis 30 Vol.-%, bevorzugt 15 bis 25 Vol.-%. Die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen weisen ferner eine exzellente Haltbarkeit auf.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform enthält die Metall-Polymer-Dispersionsschicht ein zusätzliches Polymer, um die antihaftenden Eigenschaften der Beschichtung weiter zu verstärken. Dieses Polymer kann halogeniert oder nicht-halogeniert sein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Polytetrafluorethylen oder Ethylenpolymerisaten und Ethylencopolymerisaten oder Polypropylen, wobei ultrahochmolekulares Polyethylen (UHM-PE) ganz besonders bevorzugt ist. Dabei wird unter UHM-PE ein Polyethylen verstanden, das eine Molmasse M_w von 10^6 g oder mehr und einem Staudinger-Index von mindestens 15 dl/g, bevorzugt mindestens 20 dl/g hat.

[0031] Dieses optional verwendete Polymer gibt man ebenfalls als Dispersion oder Aufschlämmung in einer wässrigen Tensidlösung zu, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Dispersionen unkritisch ist. Vorzuziehen ist jedoch eine gleichzeitige Dosierung beider Polymerdispersionen. Wässrige Dispersionen von UHM-PE sind im Handel erhältlich, beispielsweise von der Firma Clariant GmbH, oder können durch Dispergieren des UHM-PE in einer geeigneten wässrigen Tensidlösung leicht selber hergestellt werden. Geeignet sind neutrale Detergenzien (zum Beispiel Polyglykole, Alkylphenolethoxylat oder optional Gemische derselben, 80 bis 120 g neutrales Detergenz pro Liter), ionische Detergenzien (zum Beispiel Alkyl- und Haloalkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolethersulfate, Tetraalkylammoniumsalze oder optional Gemische aus den genannten Stoffen, 15 bis 60 g ionisches Detergenz pro Liter) enthalten. Es können zusätzlich auch fluorierte Tenside (neutral oder ionisch) zugesetzt werden, wobei typischerweise 1-10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid, zum Einsatz kommen.

[0032] Wichtig ist, dass die Partikel des weiteren, halogenierten oder nicht-halogenierten Polymers gröber sind als die des halogenierten Polymers. So haben sich mittlere Partikeldurchmesser von 5 bis 50 µm als vorteilhaft herausgestellt. Besonders vorteilhaft sind 25-35 µm. Es ist möglich, sind bei der Verwendung des zusätzlichen gröberen Polymers sphärische Partikel, jedoch dürfen die Partikel des zusätzlichen Polymers auch irregulär geformt sein.

[0033] Wichtig ist, dass die Partikeldurchmesserverteilung der verschiedenen Polymere insgesamt als bimodal zu betrachten ist.

[0034] Pro Liter der Tauchbadlösung werden 1 bis 20 g, bevorzugt 5 bis 10 g des gröberen Polymers zugesetzt.

[0035] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung modifizierter, d.h. beschichteter Oberflächen von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau, die besonders haftfest, haltbar und wärmebeständig sind und deshalb die erfindungsgemäße Aufgabe in besonderer Weise lösen.

[0036] Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man vor dem Aufbringen der Metall-Polymer-Dispersionsschicht zusätzlich eine 1 bis 15 µm, bevorzugt 1 bis 5 µm dicke Metall-Phosphor-Schicht durch stromloses chemisches Abscheiden aufbringt.

[0037] Das stromlose chemische Aufbringen einer 1 bis 15 µm dicken Metall-Phosphor-Schicht zur Haftverbesserung erfolgt wiederum durch Metall-Elektrolytbäder, denen jedoch in diesem Fall keine stabilisierte Polymer-Dispersion zugesetzt wird. Auf eine Temperung wird zu diesem Zeitpunkt vorzugsweise verzichtet, da diese die Haftfähigkeit der nachfolgenden Metall-Polymer-Dispersionsschicht im Allgemeinen negativ beeinflusst. Nach Abscheidung der Metall-Phosphor-Schicht wird das Werkstück in ein zweites Tauchbad gebracht, das neben dem Metall-Elektrolyt auch eine stabilisierte Polymer-Dispersion umfaßt. Hierbei bildet sich die Metall-Polymer-Dispersionsschicht.

[0038] Dieses Verfahren ist zusätzlich dadurch gekennzeichnet, dass man vor dem Aufbringen der Metall-Polymer-Dispersionsschicht zusätzlich eine 1 bis 15 µm, bevorzugt 1 bis 5 µm dicke Metall-Phosphor-Schicht durch stromloses chemisches Abscheiden aufbringt.

[0039] Das stromlose chemische Aufbringen einer 1 bis 15 µm dicken Metall-Phosphor-Schicht zur Haftverbesserung erfolgt durch die schon beschriebenen Metall-Elektrolytbäder, denen jedoch in diesem Fall keine stabilisierten Polymer-Dispersionen zugesetzt werden. Auf eine Temperung wird zu diesem Zeitpunkt vorzugsweise verzichtet, da diese die Haftfähigkeit der nachfolgenden Metall-Polymer-Dispersionsschicht im allgemeinen negativ beeinflusst. Nach Abscheidung der Metall-Phosphor-Schicht bringt man das Werkstück in das oben beschriebene Tauchbad, das neben dem Metall-Elektrolyt auch eine stabilisierte Polymer-Dispersion enthält. Hierbei bildet sich die Metall-Polymer-Dispersionsschicht.

[0040] Wenn diejenige Ausführungsform gewählt wird, die die zusätzliche Verwendung eines nicht-halogenierten Polymeren vorsieht, wird auf eine Temperung der fertigen Beschichtung vorzugsweise verzichtet.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich bei der zusätzlichen Metall-Phosphor-Schicht um Nickel-Phosphor oder Kupfer-Phosphor, wobei Nickel-Phosphor besonders bevorzugt ist.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich aufgrund seiner einfachen Handhabung an allen von Ablagerungen bedrohten Oberflächen von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau anwenden, wobei die Flächen bevorzugt Oberflächen aus Metall, besonders bevorzugt aus Stahl, sind.

[0043] Behälter- und Apparatewandungen können in verschiedenen Behältern, Apparaten oder Reaktoren, die zu chemischen Reaktionen dienen, vorhanden sein.

- Bei Behältern handelt es sich beispielsweise um Vorlage- oder Sammelbehälter wie beispielsweise Wannen, Silos, Tanks, Fässern, Trommeln oder Gasbehälter.

- Bei den Apparaten und Reaktoren handelt es sich um Flüssig-, Gas/Flüssig-, Flüssig/Flüssig-, Fest/Flüssig-, Gas/Fest- oder Gasreaktoren, die beispielsweise in folgenden Möglichkeiten realisiert sind:

    - Rühr-, Strahlschlaufen- und Strahldüsenreaktoren,
    - Strahlpumpen,
    - Verweilzeitzellen,

- statische Mischer,
- Rührkolonnen,
- Rohrreaktoren,
- Zylinderrührer,
- Blasensäulen,
- Strahl- und Venturiwäscher,
- Festbettreaktoren,
- Reaktionskolonnen,
- Verdampfer,
- Drehscheibenreaktoren,
- Extraktionskolonnen,
- Knet- und Mischreaktoren und Extruder,
- Mühlen,
- Bandreaktoren,
- Drehrohren oder
- zirkulierende Wirbelschichten;

- Bei Austragsvorrichtungen handelt es sich beispielsweise um Austragsstutzen, Austragstrichter, Austragsrohre, Ventilen, Austragshähne oder Auswurfvorrichtungen handeln.

- Bei Armaturen handelt es sich beispielsweise um Hähne, Ventile, Schieber, Berstscheiben, Rückschlagklappen oder Scheiben.

- Bei Pumpen handelt es sich beispielsweise um Kreisel-, Zahnrad-, Schraubenspindel-, Exzenterschnecken-, Kreiskolben-, Hubkolben-, Membran-, Schneckentrog-, oder Strahlflüssigkeitspumpen handeln, außerdem um Hubkolben-, Hubkolben-Membran-, Drehkolben-, Drehschieber-, Flüssigkeitsring-, Wälzkolben-, Flüssigkeitsring- oder Treibmittelvakuumpumpen.

- Bei Filterapparaten handelt es sich beispielsweise um Fluldfilter, Festbettfilter, Gasfilter, Siebe oder Abscheider.

- Bei Verdichtern handelt es sich beispielsweise um Hubkolben-, Hubkolben-Membran-, Drehkolben-, Drehschieber-, Flüssigkeitsring-, Rotations-, Roots-, Schrauben-, Strahl- oder Turboverdichter.

- Bei Zentrifugen handelt es sich beispielsweise um Zentrifugen mit Siebmantel oder Vollmantel, wobei Teller-, Vollmantelschnecken- (Dekanter), Siebschnecken- und Schubzentrifugen bevorzugt sind.

- Bei Kolonnen handelt es sich um Behälter mit Austauschböden, wobei Glocken-, Ventil- oder Siebböden bevorzugt sind. Außerdem können die Kolonnen mit unterschiedlichen Füllkörpern wie beispielsweise Sattelkörpern, Raschigringen oder Kugeln befüllt sein.

- Bei Zerkleinerungsmaschinen handelt es sich beispielsweise um

  - Brecher, wobei Hammer-, Prall-, Walzen- oder Backenbrecher bevorzugt sind;
  - oder um Mühlen, wobei Hammer-, Schlagkorb-, Stift-, Prall-, Rohr-, Trommel-, Kugel-, Schwing-, Walzenmühlen bevorzugt sind.
  - Bei Einbauten in Reaktoren und Behältern handelt es sich beispielsweise um Thermohülsen, Stromstörer, Schaumzerstörer, Füllkörper, Abstandhalter, Zentriereinrichtungen, Flanschverbindungen, statische Mischer, zur Analytik dienende Instrumente wie pH- oder IR-Sonden, Leitfähigkeitsmessinstrumente, Standmessungsgeräte oder Schaumsonden.

- Bei Extruderelementen handelt es sich beispielsweise um Schneckenwellen, -elementen, Extruderzylinder, Plastifizierschnecken oder Einspritzdüsen.

[0044] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oberflächenmodifizierung erhältliche Apparate und Apparateteile für den chemischen Anlagenbau. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächen durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0045] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Oberflächenmodifikation zur Verringerung der Neigung der beschichteten Flächen, Feststoffe unter Bildung von Ablagerungen anzulagern. Die

Ablagerungen, deren Bildung erfindungsgemäß verhindert wird, sind bereits beschrieben worden.

[0046] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind beschichtete Apparate und Apparateteile für den chemischen Anlagenbau. Die erfindungsgemäßen Reaktoren, Reaktorteile und Verarbeitungsmaschinen für chemische Produkte für zeichnen sich durch eine höhere Standzeit, verringerte Abschaltquoten sowie reduzierten Reinigungsaufwand aus.

[0047] Die erfindungsgemäßen Reaktoren können für zahlreiche verschiedenartige Reaktionen verwendet werden, wie beispielsweise Polymerisationen, Synthesen von Massen- oder Feinchemikalien oder pharmazeutischen Produkten und ihren Vorstufen sowie Crackreaktionen. Die Verfahren sind kontinuierlich, halbkontinuierlich oder satzweise, wobei sich die Verwendung der erfindungsgemäßen Apparate und Apparateteile für den chemischen Anlagenbau in kontinuierlich betriebenen Verfahren besonders anbietet.

[0048] Die Erfindung soll anhand eines Arbeitsbeispiels erläutert werden.

Arbeitsbeispiel:

[0049] Bei Versuchen zur Verfahrensoptimierung der Styropor®-Herstellung (nach EP-A 0 575 872) im Labormaßstab (41-Rührkessel) wurden parallel zu nicht-beschichteten V2A-Stählen Stähle mit einer erfindungsgemäß modifizierten Oberfläche verwendet.

[0050] Zur Beschichtung wurde wie folgt vorgegangen:

1. Beschichtung mit Nickel-PTFE

Die Beschichtung erfolgte in 2 Stufen. Zunächst wurde mehrere Teile des Autoklaven ausgebaut: Rührer, Thermohülsen, Stromstörer, Deckel sowie Teile der Reaktorinnenseite. Diese Teile wurden bei einer Temperatur von 88°C in eine Wanne getaucht, die 2 Liter einer wässrigen Nickelsalzlösung enthielt, wobei die Lösung die folgende Zusammensetzung hatte: 27 g/l $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$, 21 g/l $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$, 20 g/l Milchsäure $CH_3CHOHCO_2H$, 3 g/l Propionsäure $C_2H_5CO_2H$, 5 g/l Na-Citrat, 1 g/l NaF. Der pH-Wert betrug 4,8. Es wurde 45 Minuten gearbeitet, um die gewünschte Schichtdicke von 9 µm zu erhalten.

Nach diesem Schritt wurde nicht gespült.

Anschließend wurden die Reaktorteile in eine zweite Wanne getaucht, der neben 2 Litern einer analogen Nickelsalzlösung zusätzlich mit 20 ml, das ist 1 Vol.-% einer PTFE-Dispersion mit einer Dichte von 1,5 g/ml versetzt worden war. Diese PTFE-Dispersion enthielt 50 Gew.-% Feststoff. Bei einer Abscheidegeschwindigkeit von 10 µm/h war der Prozess in 90 Minuten beendet (Schichtdicke 15 µm). Die beschichteten Reaktorteile wurden mit Wasser gespült, getrocknet und bei 350°C eine Stunde lang getempert.

2. Beschichtung mit Nickel-PTFE/UHM-PE

Die Beschichtung erfolgte in 2 Stufen. Zunächst wurde mehrere Teile des Autoklaven ausgebaut: Rührer, Thermohülsen, Stromstörer, Deckel sowie Teile der Reaktorinnenseite. Diese Teile wurden bei einer Temperatur von 88°C in eine Wanne getaucht, die 2 Liter einer wässrigen Nickelsalzlösung enthielt, wobei die Lösung die folgende Zusammensetzung hatte: 27 g/l $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$, 21 g/l $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$, 20 g/l Milchsäure $CH_3CHOHCO_2H$, 3 g/l Propionsäure $C_2H_5CO_2H$, 5 g/l Na-Citrat, 1 g/l NaF. Der pH-Wert betrug 4,8. Es wurde 45 Minuten gearbeitet, um die gewünschte Schichtdicke von 9 µm zu erhalten.

Nach diesem Schritt wurde nicht gespült.

Anschließend wurden die Reaktorteile in eine zweite Wanne getaucht, der neben 2 Litern einer analogen Nickelsalzlösung zusätzlich mit 20 ml, das ist 1 Vol.-% einer PTFE-Dispersion mit einer Dichte von 1,5 g/ml versetzt worden war; weiterhin wurden 7 g/l UHM-PE (Clariant AG) zugegeben. Diese PTFE/UHM-PE-Dispersion enthielt 50 Gew.-% Feststoff. Bei einer Abscheidegeschwindigkeit von 10 µm/h war der Prozess in 90 Minuten beendet (Schichtdicke 15 µm). Die beschichteten Reaktorteile wurden mit Wasser gespült und bei Zimmertemperatur getrocknet. Auf die Temperung wurde verzichtet.

[0051] Die Reaktorteile wurden in einen Testautoklaven für die Styropor-Herstellung eingebaut. Damit enthielt der Rührkessel sowohl beschichtete als auch unbeschichtete Teile, die in Polymerisationsversuchen unter identischen Bedingungen getestet werden konnten. Nach einem Verfahren, das sich an das in EP-B 0 575 872 (S. 5, Zeile 8 ff.) beschriebenen Verfahren anlehnt, wurde wie folgt polymerisiert:

[0052] 2,61 g $Na_4P_2O_7$ wurden bei Zimmertemperatur in 89,7 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wurde zu dieser Lösung eine Lösung von 4,89 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 44,8 ml Wasser gegeben und weitere 5 Minuten gerührt.

[0053] In dem Rührkessel, der die oben beschriebenen beschichteten Einbauten enthielt, wurden 1,4 1 Wasser vorgelegt und unter Rühren die $Na_4P_2O_7$-$MgSO_4$-Lösung gegeben. Anschließend wurden 1523 ml Styrol (frisch destilliert) zusammen mit 4,23 g Dicumylperoxid und 2,26 g Dibenzoylperoxid zugegeben. In der organischen Phase wurden weiterhin 0,55 g α-Methylstyrol und 1,7 g Luwax® unter Rühren gelöst. Es wurde mit Stickstoff gesättigt und innerhalb von 2 Stunden auf 90°C erhitzt. 2 Stunden nach Überschreiten der 80°C-Schwelle wurden 0,23 g einer

40-Gew.-%igen Lösung von Mersolat® K30 zusammen mit 0,18 g einer 20-Gew.-%igen wässrigen Natronlauge sowie 0,12 g Acrylsäure (100%) zugegeben, weitere 50 Minuten darauf wurden 123,5 g n-Heptan zugegeben. Währenddessen wurde die Temperatur konstant auf 90°C gehalten und die Suspension auspolymerisiert.

[0054] Nach insgesamt 20 Stunden wurde die Reaktion beendet, und innerhalb von 1 Stunde auf Zimmertemperatur abgekühlt und der Rührkessel entleert.

[0055] Die Inspektion des Rührkessels ergab, dass an allen mit der erfindungsgemäßen Beschichtung beschichteten Stellen ein deutlich geringerer Polymer-Belag zu erkennen war als an unbeschichteten Stellen. Die Polymer-Beläge an mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichteten Stellen ließen sich leichter entfernen als die Beläge an unbeschichteten Stellen. Die Auswertung findet sich in Tabelle 1.

[0056] Teilweise konnte der Belag an mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichteten Stellen manuell abgerieben werden. Wenn der Belag an mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichteten Stellen durch Auflösen in Toluol oder einem anderem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden musste, waren die Lösungszeiten deutlich kürzer als bei Belägen an nicht beschichteten Stellen.

[0057] Zur Auswertung wurden die Beläge an Stromstörern und an Rührern ausgewogen.

1 Stromstörer wurde nicht beschichtet,
Leergewicht: 61,51 g unbeschichtet
1 Stromstörer wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Ni-PTFE beschichtet
Leergewicht: 60,78 g beschichtet,
1 Stromstörer wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Ni-PTFE/UHM-PE beschichtet
Leergewicht: 62,04g beschichtet

Die Polymerisationsbeispiele wurden wiederholt, jeweils

1 Versuch mit einem Rührer unbeschichtet und
1 Versuch mit einem Rührer mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet
Leergewicht: 490,52g unbeschichtet
Leergewicht: 493,28g beschichtet

[0058] Die Rührerdrehzahlen gehen aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

Versuch	Rührerdrehzahl/ U/min	Belag an Stellen ohne Beschichtung [g]				Belag an Stellen mit einer NiP-PTFE-Beschichtung [g]				
		Rührer		Stromstörer		Rührer		Stromstörer ohne PE		Stronistörer mit PE
1	300	n.b.		4,21				0,43		
2	350	n.b.		5,01				0,87		
3a/3b	375	4,20	-	3,38	2,89	-	1,02	0,48	0,53	0,21
4a/4b	275	7,26	-	6,31	5,22	-	1,87	0,98	0,68	0,59
5	300	n.b.		2,14				0,20		
6a/6b	325	4,87	-	3,20	4,25	-	1,72	0,51	0,57	0,32
n.b.: nicht bestimmt										

[0059] Ebenfalls wurden bei grundlegenden Versuchen zur Verfahrensoptimierung der Terluran-Herstellung im Labormaßstab (41-Autoklav) parallel zu V2A-Stählen Stähle mit einer modifizierten Oberfläche durch eine erfindungsgemäße Beschichtung verwendet.

[0060] Die Polymerisationsbeispiele wurden in Anlehnung an DE-A 197 28 629 und EP-A 0 062 901, jeweils Beispiel 1, durchgeführt, jedoch wurden die Mengenverhältnisse an den 2-Liter-Autoklaven angepasst und die Rührerdrehzahl gemäß Tabelle 2 variiert.

[0061] Ausgehend von insgesamt 661,61 g Butadien wurde in Gegenwart von 6,59 g tert.-Dodecylmercaptan ("TDM"), 4,6 g Kaliumstearat, 1,23 g Kaliumpersulfat, 1,99 g Natriumhydrogencarbonat und 824 g Wasser bei 67°C polymerisiert. Anschließend wurde der Reaktor entleert und inspiziert.

[0062] Beschichtet wurde der Rührer. Wieder konnte beobachtet werden, dass Beläge an nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Stellen deutlich reduziert auftraten und sich einfacher entfernen ließen als an unbe-

schichteten Stellen.

[0063] Ausgewogen wurden Beläge an den Rührern.

3 Versuche wurden reproduziert, jeweils
1 Versuch mit einem Rührer unbeschichtet und
1 Versuch mit einem Rührer Ni-P-PTFE beschichtet
Leergewicht: 376,53g unbeschichtet
Leergewicht: 378,49g beschichtet

mit sonst gleichen Reaktions- und Verfahrensbedingungen.

Tabelle 2:

Versuch	Rührerdrehzahl U/min	Belag an Stellen ohne Beschichtung [g]	Belag an Stellen mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichteten [g]
		Rührer	Rührer
1	400	4,89	1,21
2	350	5,72	1,33
3	300	3,51	0,89

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Metallschicht und danach eine Metall-Polymer-Dispersionsschicht auf dem oder den zu beschichtenden Apparaten oder Apparateteilen stromlos abscheidet, indem man auf den Apparaten oder Apparateteilen zunächst eine 1 bis 15 µm dicke Metall-Phosphor-Schicht stromlos abscheidet und sie anschließend mit einer Metall-Elektrolytlösung kontaktiert, die neben dem Metall-Elektrolyten ein Reduktionsmittel sowie das abzuscheidende Polymer oder Polymergemisch in dispergierter Form enthält, wobei mindestens ein Polymer halogeniert ist und aus sphärischen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 µm besteht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Apparaten und Apparateteilen für den chemischen Anlagenbau um Apparate-, Behälter- und Reaktorinnenwandungen, Austragsvorrichtungen, Armaturen, Leitungssysteme, Pumpen, Filter, Verdichter, Zentrifugen, Kolonnen, Trockner, Zerkleinerungsmaschinen, Einbauten, Füllkörper und Mischorgane handelt, die aus einem metallischen Werkstoff bestehen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Metall-Elektrolyten eine Nickel- oder Kupfer-Elektrolytlösung und als Reduktionsmittel ein Hypophosphit oder ein Boranat verwendet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man der Metall-Elektrolytlösung eine Dispersion eines halogenierten Polymers zusetzt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Metall-Elektrolyt eine Nickelsalz-Lösung einsetzt, die man in situ mit einem Alkalimetallhypophosphit reduziert und der man als halogeniertes Polymer eine Polytetrafluorethylen-Dispersion zusetzt.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen-Schicht mit einer Dicke von 1 bis 100 µm abscheidet.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen-Schicht mit einer Dicke von 3 bis 50 µm abscheidet.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Nickel-Phosphor-Polytetrafluorethylen-Schicht mit einer Dicke von 5 bis 25 µm abscheidet..

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man der Metall-Elektrolytlösung eine

weitere Dispersion eines halogenierten oder nichthalogenierten Polymers zusetzt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als zusätzliches Polymer ein Polytetrafluorethylen oder Polyethylen oder Polypropylen verwendet.

11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als zusätzliches Polymer ein Polytetrafluorethylen oder Polyethylen oder Polypropylen aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 50 µm verwendet.

12. Apparate und Apparateteile für den chemischen Anlagenbau, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.

13. Apparate-, Behälter- und Reaktorwandungen, Austragsvorrichtungen, Armaturen, Leitungssysteme, Pumpen, Filter, Verdichter, Zentrifugen, Kolonnen, Trockner, Zerkleinerungsmaschinen, Einbauten, Füllkörper und Mischorgane, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12.

14. Verwendung von Apparate-, Behälter- und Reaktorwandungen, Austragsvorrichtungen, Armaturen, Leitungssystemen, Pumpen, Filtern, Verdichtern, Zentrifugen, Kolonnen, Trocknern, Zerkleinerungsmaschinen, Einbauten, Füllkörper und Mischorgane gemäß den Ansprüchen 12 und 13 zur Vermeidung oder Verringerung von Ablagerungen aus Fluiden.

Claims

1. A process for coating apparatuses and apparatus parts for chemical plant construction, which comprises a metal layer and thereafter a metal/polymer dispersion layer being deposited in an electroless manner on the apparatus (es) or apparatus part(s) to be coated by firstly depositing a metal/phosphorus layer having a thickness of from 1 to 15 µm in an electroless manner on the apparatuses or apparatus parts and then bringing them into contact with a metal electrolyte solution which, in addition to the metal electrolyte, comprises a reducing agent and the polymer or polymer mixture to be deposited in dispersed form, wherein at least one polymer is halogenated and comprises spherical particles having a mean diameter of from 0.1 to 1.0 µm.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the apparatuses and apparatus parts for chemical plant construction are apparatus, tank and reactor internal walls, discharge devices, valves, line systems, pumps, filters, compressors, centrifuges, columns, dryers, comminution machines, internals, packing elements and mixing elements which consist of a metallic material.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the metal electrolyte used is a nickel or copper electrolyte solution, and the reducing agent used is a hypophosphite or a borohydride.

4. A process as claimed in claims 1 to 3, wherein a dispersion of a halogenated polymer is added to the metal electrolyte solution.

5. A process as claimed in claims 1 to 4, wherein the metal electrolyte employed is a nickel salt solution, which is reduced in situ using an alkali metal hypophosphite and to which a polytetrafluoroethylene dispersion is added as halogenated polymer.

6. A process as claimed in claims 1 to 5, wherein a nickel/phosphorus/polytetrafluoroethylene layer having a thickness of from 1 to 100 µm is deposited.

7. A process as claimed in claims 1 to 6, wherein a nickel/phosphorus/polytetrafluoroethylene layer having a thickness of from 3 to 50 µm is deposited.

8. A process as claimed in claims 1 to 7, wherein a nickel/phosphorus/polytetrafluoroethylene layer having a thickness of from 5 to 25 µm is deposited.

9. A process as claimed in claims 1 to 8, wherein a further dispersion of a halogenated or non-halogenated polymer is added to the metal electrolyte solution.

10. A process as claimed in claim 9, wherein the additional polymer used is a polytetrafluoroethylene or polyethylene or polypropylene.

11. A process as claimed in claims 9 and 10, wherein the additional polymer used is a polytetrafluoroethylene or polyethylene or polypropylene comprising particles having a mean diameter of from 5 to 50 μm.

12. An apparatus or apparatus part for chemical plant construction, obtainable by a process as claimed in claims 1 to 11.

13. An apparatus, tank or reactor wall, discharge device, valve, line system, pump, filter, compressor, centrifuge, column, dryer, comminution machine, internal, packing element or mixing element obtainable by a process as claimed in claims 1 to 12.

14. The use of an apparatus, tank or reactor wall, discharge device, valve, line system, pump, filter, compressor, centrifuge, column, dryer, comminution machine, internal, packing element or mixing element as claimed in claim 12 or 13 for preventing or reducing deposits from fluids.

Revendications

1. Procédé pour appliquer un revêtement sur des appareils ou des parties d'appareils utilisés pour la construction d'installations chimiques, **caractérisé en ce que** l'on dépose, de façon autocatalytique, une couche métallique puis une couche de dispersion polymère-métallique sur l'appareil ou sur les appareils ou sur les parties d'appareils destinés à être revêtus, dans un premier temps en déposant, de façon autocatalytique, une couche de métal et de phosphore d'une épaisseur de 1 μm à 15 μm, puis en mettant cette couche en contact avec une solution d'électrolyte métallique qui contient, outre l'électrolyte métallique, un réducteur ainsi que le polymère ou le mélange de polymères destinés au dépôt sous forme dispersée, au moins un polymère étant halogéné et étant constitué de particules sphériques présentant une granulométrie moyenne de 0,1 μm à 1,0 μm.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les appareils et les parties d'appareils utilisés pour la construction d'installations chimiques sont des parois internes d'appareil, de récipient ou de réacteur, des dispositifs d'évacuation, des ferrures et accessoires de tuyauteries, des systèmes de canalisation, des pompes, des filtres, des condenseurs, des centrifugeuses, des colonnes, des séchoirs, des broyeurs, des installations fixes, des corps de garnissage, des appareils polyvalents qui sont constitués d'un matériau métallique.

3. Procédé selon la revendication 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre, en tant qu'électrolyte métallique, une solution électrolytique de cuivre ou de nickel, et, en tant que réducteur, un phosphinate ou un boranate.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on ajoute à la solution électrolytique métallique une dispersion d'un polymère halogéné.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre, en tant qu'électrolyte métallique, une solution de sel de nickel que l'on soumet à une réduction *in situ* avec un phosphinate de métal alcalin et à laquelle on ajoute, en tant que polymère halogéné, une dispersion de polytétrafluoroéthylène.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on dépose une couche de nickel-phosphore-polytétrafluoroéthylène d'une épaisseur de 1 μm à 100 μm.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on dépose une couche de nickel-phosphore-polytétrafluoroéthylène d'une épaisseur de 3 μm à 50 μm.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on dépose une couche de nickel-phosphore-polytétrafluoroéthylène d'une épaisseur de 5 μm à 25 μm.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on ajoute à la solution électrolytique métallique une dispersion supplémentaire d'un polymère halogéné ou non halogéné.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre, en tant que polymère supplémentaire, le polytétrafluoroéthylène ou le polyéthylène ou le polypropylène.

11. Procédé selon les revendications 9 à 10, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre, en tant que polymère supplémentaire, le polytétrafluoroéthylène ou le polyéthylène ou le polypropylène constitués de particules présentant une granulométrie moyenne de 5 μm à 50 μm.

12. Appareils et parties d'appareils utilisés pour la construction d'installations chimiques que l'on peut obtenir à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 11.

13. Parois internes d'appareil, de récipient ou de réacteur, dispositifs d'évacuation, ferrures et accessoires de tuyauteries, systèmes de canalisation, pompes, filtres, condenseurs, centrifugeuses, colonnes, séchoirs, broyeurs, installations fixes, corps de garnissage ou appareils polyvalents que l'on peut obtenir à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 12.

14. Mise en oeuvre des parois internes d'appareil, de récipient ou de réacteur, des dispositifs de déversement, des ferrures et accessoires de tuyauteries, des systèmes de canalisation, des pompes, des filtres, des condenseurs, des centrifugeuses, des colonnes, des séchoirs, des broyeurs, des installations fixes, des corps de garnissage ou des appareils polyvalents selon les revendications 12 et 13 en vue d'éviter ou de réduire des dépôts issus de fluides.