



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **310920**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 2/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19974884	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1996.05.07, PCT/IT96/00093
(22) Inng. dag	1997.10.23	(85) Videreføringsdag	1997.10.23
(24) Løpedag	1996.05.07	(30) Prioritet	1995.05.12, IT, UD95A000086
(41) Alm. tilgj.	1997.12.03		
(45) Meddelt dato	2001.09.17		

(71) Patenthaver	C.I.R.S. SpA, Colafonda - Cavanella Po, I-45010 Rovigo, IT
(72) Oppfinner	Francesco Carlin, Rovigo, IT Mario Sattin, Rovigo, IT
(74) Fullmektig	Egil Lassen - Actio-Lassen AS, 5826 Bergen

(54) **Benevnelse** Avleiringshemmende middel til påføring på polimeriseringsreaktor

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Formålet med oppfinnelsen er å frembringe en avleiringshemmer til påføring på polymeriseringsreaktorer for monomerer, av de væskeformede typer, hvilken oppnås ved hjelp av naftolkondensering med analdehydisk tverrbindende produkt, kjennetegnet ved at: til oppnåelse av kondensatet benyttes et hydrosulfit; det inneholder hydrosulfit og/eller bisulfitradikaler og/eller bisulfit; kondensatet utføres på en slik måte at i fravær av oksygen, foreligger det som væske av klar gjennomsiktig farge.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en avleiringshemmer som skal påføres polymeriseringsreaktorer.

Avleiringshemmende midler i forbindelse med polymeriseringsreaktorer er allerede velkjente innen faget slik det har vært praktisert.

I kjent teknikk foreligger det dessuten forskjellige typer avleiringshemmere for hver type polymer.

Eksempelvis er avleiringshemmeren for produksjonen av vinylklorid ikke den samme som den hvilken benyttes i reaktoren for produksjon av polystyren eller den for produksjon av akrylpolymerer også videre.

Dette faktum nødvendiggjør lagringen av forskjellige produkter med alle de høye administrasjonskostnadene som konsekvenser.

Dessuten må endog reaktorene være spesifikt utpekt til utelukkende en reaksjonstype, hvilket resulterer i økning av kostnadene.

Et første mål ifølge oppfinnelsen er det å fremstille en avleiringshemmer som fungerer godt i enhver type polymeriseringsreaktor og til de mest ulike typer forskjellige polymerer, altså for vinylklorid så vel som for styren og akrylpolymerer etc..

I eksempelvis det spesifikke tilfellet med vinylklorid, er det kjent at i reaktorene dannes det en vesentlig avleiring med følgende hovedsakelige ulemper:

- et konsekvent vedlikehold til fjerning av avleiringen med medfølgende avbrudd i produksjonen, åpning av reaktoren og derfor store mengder utslipp av gassformig vinylkloridmonomer (VCM) til atmosfæren;
- forurensing av det resulterende produkt i det noen av avleiringsdelene går over i det respektive polymeriserte produkt med påfølgende svekkelse av kvalitet og klager fra brukerne;
- i klare hindringer både i det produktive system og i økologiske problemer for de områder hvori de industrielle anlegg for produksjon av polyvinylklorid (P.V.C.) opererer.

Dette problem eksisterer praktisk talt for alle typer polymeriseringer.

Videre er de avleiringshemmende produkter som er ment å skulle dekke de respektive reaktors overflater av en farge som er blåaktig eller mørk brun henimot sort, slik at de partikler som løsner fra skallet forurenser den polymer som oppnås (eksempelvis frembrakt polyvinylklorid) fra reaktoren i form av sorte prikker, hvilke eksempelvis i de ferdige produkter svekker kvaliteten av vedkommende produkts utseende.

Videre skal det bemerkes at de materialpartikler som løsner fra veggens skall ender opp i det produkt som er i ferd med å reagere, hvilket utgjør forurensingen av dette, noe som dreier seg generelt om giftige produkter.

Innen faget slik det har vært praktisert er teknikken med kondensering eller med polykondensering av naftoler med et aldehydisk tverrbindende produkt (eksempelvis formaldehyd og andre), til oppnåelse av avleiringshemmende produkter kjent.

Til dette formål kan det vises til:

- US-patentskrift 3.669.946 som foreslår anvendelsen av formaldehyd og ketoniske kompositter, naftol etc. og dessuten α -naftylamin og nigrosin. Denne opplysning kunngjør den generelle idé å danne avleiringshemmende kondensat med utgangspunkt i kombinasjonen formaldehyd og naftoler.
- US-patentskrift 3.825.434 beskriver et avleiringshemmende middel for polymerisering av vinylklorid, idet middelet oppnås fra kondenseringen av fenol med formaldehyd, hvor det oppnådde produkt tydeligvis i denne patent definisjonsmessig stadig klassifiseres som å tilhøre familien fenol-formaldehyd eller polyarylfenol.
- US-patentskrift 4.068.059 forklarer videre betydningen av som avleiringshemmere å benytte produkter hvilke i deres kjemiske struktur inneholder en eller flere av de følgende grupper: -OH; -COOH; SO₃H og SO₃Na. Disse grupper er vanligvis festet til en aromatisk kjerne.
- EP-patentskrift 0.052.421 beskriver en prosess til oppnåelse av et avleiringshemmende produkt hvori formaldehydet påvirkes til å reagere med 1-naftol (α -naftol) effektivt i begge de nukleære posisjoner 2 og 4 og blir ikke erstattet og den nukleære posisjon 3 blir ikke erstattet eller har et substituent som ikke er sterk elektrontilrekker til oppnåelse av et kondensat.

Det er også på sin plass å bemerke at anvendelsen av naftolene allerede foreslås i US-patentskrift 3.669.946, derfor er det innlysende å benytte 1-naftol i den foregående prosess i stedet for fenolene slik det er nevnt.

Endog i dette tilfellet skal det produkt som oppnås ifølge sin kjemi alltid betraktes som tilhørende polyarylfenol-familien.

JP-patentskrift 5-230 112 viser til et kondensasjonsprodukt som er basert på et aromatisk amin og aromatiske hydroksyforbindelser og fremstilles ved anvendelse av reaksjonsterminatorer.

Nærmere bestemt foreslås det å benytte en MeOH-løsning av 4-aminodifenylamin og 2,7-dihydroksynaftalen som oppvarmes i nærvær av para-benzokinon (katalysatorer) i et bestemt tidsrom, kombineres med en vandig løsning av Rongalite, og omrøres i et bestemt tidsrom for å gi et kondensasjonsprodukt.

Disse sistnevnte produkter har den ulempe at det, i kontakt med oksygen, avleverer et mørkebrunt eller mørkeblått nært sort produkt, og ikke alltid er egnet til anvendelse i sektorer med polymerisering av ulike materialer.

Nærmere bestemt er det siste verre enn de foregående fordi Rongalite benyttes til å terminere reaksjonen for å gi et kondensasjonsprodukt. Kondensasjonsproduktet er en av årsakene som

bevirker det mørkebrune eller mørkeblå nært sorte produkt, fordi kondensatpartiklene er av en synlig størrelse og i suspensjon frembringer en mørk blåaktig farge.

Selvsagt gir denne mørke blåaktige farge en synlig forurensing til det resulterende polymeriserende produkt.

Reaksjonen er vanskelig å styre og fører til tverrbindende produkter som er uløselige i vandig alkalisk løsning (kondensasjon).

Videre forbrukes reaktorens belegg med disse avleiringshemmere (avleiringshemmende midler) lett idet de selv dispergerer seg inn i materialet i reaksjon, og forurenser det med farge og med giftighet.

Videre må det påpekes at disse avleiringshemmere er av liten effekt, eller krever imidlertid en massiv deponering av avleiring på veggen, hvilket utelukker noen anvendelser, slik som eksempelvis sanitære og næringsmiddelmessige, hvor de pålagte grenser for forurensende produkter i det ferdige produkt avgjort er lavere etc..

For å oppnå en god avleiringshemmereffekt, må det imidlertid deponeres på veggen i store mengder hvilke også påvirker kostnadene.

Fargen på kjent teknikks avleiringshemmere er mørk og lite verdsatt av brukeren også fordi det får en til å tenke på et forurensende produkt.

Produktets mørke farge fører til en skorpe på veggen, også med en mørk farge (sortaktig) og denne tillater ikke at eventuelle defekter ved påføringen kan ses. Men mye mer alvorlig er det allerede nevnte, at i løpet av reaksjonen løsner skorpepartikler og disse blander seg med polymeren. Idet disse skorpepartikler er sorte er det klart at det foreligger en kvalitetsmessig svekkelse av produktet.

Målet med den foreliggende oppfinnelse er å unngå de ovennevnte ulemper og særskilt å unngå produktets mørke farge og den skorpe det vil danne på reaktorens vegg.

Den foreliggende oppfinnelse frembringer således et avleiringshemmende produkt som straks det er påført til reaktorens vegg i det vesentlige er fargeløst, noe som oppnås ved hjelp av kondensasjonsreaksjon av naftol med et aldehydisk tverrbindende produkt, kjennetegnet ved at det til oppnåelse av kondensatet, opereres en reaksjon i basisk miljø med hydrosulfit og formaldehydforbindelse i kombinasjon med 1-naftol; samt at det inneholder hydrosulfit og/eller bisulfitradiakler og/eller bisulfit, samt at det foreligger i form av væske av klar, gjennomsiktig farge; og at det lagres i fravær av oksygen.

For å hvitgjøre et aromatisk produkt er det kjent å benytte eksempelvis fargestoffer, natrumhydrosulfit eller kaliumhydrosulfit.

Under forarbeidet til oppfinnelsen var ideen å overføre dette banale blekingsprinsipp i fremstillingen av avleiringshemmerne til oppnåelse av det ønskede fargeløse produkt.

Forsøk på å benytte hydrosulfit i samband med formaldehyd og 1-naftol har gitt negative resultater fordi kondenseringsresultatet alltid forble blåaktig sort og tenderte til å danne deponeringer selv ved gjennomføring i fravær av oksygen, eksempelvis i nærvær av nitrogen.

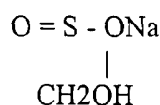
Ved videreføringen av forskingen ble det tenkt på å unngå reaksjonen mellom formaldehyd og 1-naftol for å unngå anvendelsen av formaldehydet som sådan å benytte et aldehydisk produkt som imidlertid tillater oppnåelsen av et ufarget kondensatprodukt.

Etter utallige forsøk ble det funnet at det beste produkt for å kombinere med 1-naftol er Rongalite.

Resultatet var overraskende og det oppnådde kondensatprodukt var fullstendig fargeløst.

I de avleiringshemmende tester i reaktorene med polyvinylklorid ble det oppnådd forbløffende resultater både når det gjelder ytelse, kvalitet og utbytte, noe som også kan benyttes ved produksjon av andre polymerer.

Rongalite er varemerket for et vanlig produkt hvilket kjemisk er definert som formaldehyd-sulfoksyilat av natrium eller natrium hydroksymetansulfinat, med formel:



Dette produkt oppnås ved reaksjon mellom hydrosulfit og formaldehyd og resultatet er derfor ikke lenger et formaldehyd.

Av denne årsak var kondensatproduktet derfor ikke lenger mørkt blåaktig eller endog sort, og det tydelig fordi 1-naftols primære reaksjon med formaldehydet ble inhibert, i motsetning til opplysningene for produksjonen av avleiringshemmer ifølge kjent teknikk.

Som konklusjon ble det oppdaget at et aldehydisk tverrbindende middel må benyttes noe som kjennetegnes ved det faktum at det ble oppnådd ved hjelp av reaksjonen mellom aldehyd og hydrosulfit.

Ved anvendelse av dette sulfoksyilat i en blanding, natriumhydroksymetansulfinat, med 1-naftol i vektforhold på 1 til 1,5, i vandig løsning fra 10 til 40 %, og ved å føre løsningen til en temperatur på mellom 70°C og 95°C i en nitrogenatmosfære, i alkalisk miljø (pH 11-13), oppnås derfor et kondensatprodukt av klar gjennomsiktig farge, som fullt ut når frem til det forutbestemte mål og uten å minske produktets kvalitet, faktisk ved å forbedre dette.

Det produkt som på denne måte kondenserer resulterer fysisk i et klart utseende, gjennomsiktig, men dersom det i et bestemt tidsrom etterlates i nærvær av luft oksyderer det svakt og grenser henimot en grønnaktig blå farge.

Overraskelsen ligger derimot i det at dersom kontakten med oksygen avbrytes, vender produktet tilbake til sitt opprinnelige gjennomsiktige klare farge.

Denne fysiske adferd viser at man har oppnådd et fullstendig nytt og strukturelt ulikt produkt om det sammenliknes med kjent teknikks produkter, hvor dette fysiske fenomen ikke kunne observeres.

Fra de kjemiske og spektroskopiske analyser har det vært fremlagt forskjellige hypoteser angående produktets strukturelle natur, og selv om strukturen ikke er helt sikker, antas det at fenomenets reverserbarhet kan knyttes til tilstedeværelsen av en reduserende aktivitet i kondensatet, trolig p.g.a. tilstedeværelsen av et reduserende radikal.

Med sikkerhet ifølge mer sannsynlige deduksjoner bør det dreie seg om et avledet bisulfit av det første produkt fra reaksjonen hvilket dannes mellom 1-naftol og Rongalite.

Det produkt som påføres reaktorens overflate i en atmosfære som mangler oksygen, resulterer etter tørking i en opalaktig hvit opak farge, i motsetning til den mørke farge på nåtidige avleiringshemmere.

Resultatene har derfor vært overraskende gode.

For å opprettholde det væskeformede produkts gjennomsiktige farge før påføringen på veggen, bevares det ifølge den foreliggende oppfinnelse i beholdere som er ugjennomtrengelig overfor oksygen.

Til fordel ble det oppdaget at den beste oppbevaring skjer ved hjelp av at beholderen trykkesettes med nøytral gass, fortrinnsvis nitrogen.

Like fordelaktig ble det oppdaget at de mest effektive beholdere er av glass eller endog bedre av polyetylenftalar "PET" (på denne måte vil beholderne ikke forurense og er fullt ut resyklerbare).

Med anvendelse av beholder av "PET" (fleksibel kontainer), ble det oppdaget en annen viktig fysisk adferd:

- når eksempelvis en literflaske med produktet åpnes, d.v.s. den er ifølge oppfinnelsen tett lukket og p.g.a. gjennomsiktigheten er den synlig gjennomsiktig, vil det å la flasken være åpen overfor luft noen få minutter føre til at produktet den rommer blir mørkt;
- ved å lukke flasken igjen etter at produktet har blitt mørkt, vil det observeres at flasken av fleksibel "PET", trekker seg svakt sammen. Dette kan begrunnes med at produktet ødelegger alt det oksygen som er igjen i luften som rommes i flasken som tidligere var åpen og nå er lukket.
- deretter vender produktet tilbake til en klar gjennomsiktig farge som før, som om intet hadde hendt.

Dette beviser at produktet automatisk beskytter seg selv eller det går automatisk tilbake til sin opprinnelige farge, imidlertid på den betingelse at det holdes borte fra kontakt med luft.

Produktet oppbevart som sådant forblir derfor uendret, av klar farge, og i forsøkene med påføring til en reaktorvegg (selvfølgelig i nærværet av inert gass), deponeres

avleiringshemmeren på veggen i form av et tynt lag hvilket, som nevnt i det foregående, blir fargeløst og gjennomiktig.

Med fordel ble det oppdaget at påføringen på reaktorens vegg må utføres ikke bare i fravær av oksygen men også ved hjelp av en vanndampdusj ved høy temperatur.

Det å dusje produktet med vanndamp av høy temperatur (den høyest mulige) fører til oppnåelsen av det maksimale adhesjonsresultat.

Idet reaksjonen med polymerisering i reaktor varer gjennomsnittlig fra fire til seks timer er det klart at i løpet av denne tid og i fravær av oksygen, skjer det ingen vesentlige degraderinger av produktet, og med følgende kolorimetriske degraderinger, derfor straks reaksjonen med polymerisering er fullført og straks den minste prosentandel avleiringshemmer er integrert i den polymeriserte masse, vil denne ikke gjennomgå ytterligere betydlige forurensinger og degraderinger.

I kjent teknikk som benytter tidligere kjente avleiringshemmende produkter måtte man fullstendig vaske og tømme reaktoren fra et hvert minimalt spor av resten av det produkt som ble påført til veggen som en avleiringshemmer, men med dette nye produkt er det mulig å sende utskyllingen fra reaktoren til tankoppsamlingen av de vandige suspensjoner av den polymer som oppnås uten å kreve ytterligere avfallsuttømminger, hvilket på denne måte medfører en fullstendig og effektiv og frem for alt økonomisk fordelaktig teknologi for lasting og tømning av reaktorer for polymerisering av monomer vinylklorid teknikk som av eksperter innen sektoren betegnes som lukket mannhull (man hole closed).

Idet Rongalite også kan fremstilles med et molart hydrosulfit overskudd, oppnås et kondensat av analog eller forbedret ytelse (i stor grad reduseres kondensat).

Idet produktets aktivitet, både i dette tilfellet og i det foregående, alltid stammer fra tilstedeværelsen av bisulfitderivater og særskilt fra bisulfatradikaler som foreligger i kondensatet, skiller denne egenskap det nye produkt klart fra kjent teknikk, og særskilt under henvisning til det kondenserte produkt resulterende struktur, identifiseres dette som nyskapende på grunn av tilstedeværelsen av et interpolert karbonatom mellom den aromatiske ring og den sulfoniske saltholdige gruppe.

Det er også bevist at i stedet for 1-naftol kan andre naftoler benyttes med mer eller mindre liknende resultater.

For å oppnå det nevnte mål er det selvfølgelig at i stedet for å få formaldehydet til å reagere med natriumhydrosulfit til oppnåelse av Rongalite, kan formaldehydet bringes til å reagere med kaliumhydrosulfit for å oppnå et produkt som er like effektivt til anvendelse for dannelsen av kondensat.

Det er imidlertid viktig at hydrosulfitet forhindrer reaksjonens utvikling henimot stabile kondenserte former.

Fra forsøkene er det også vist at den vandige medium også kan erstattes med andre medier, slik som eksempelvis aceton, for å oppnå resultater som er like tilfredsstillende om ikke bedre (bortsett fra kostnadene).

Med like stor fordel ble det oppdaget at de samme resultater oppnås med de samme fordeler om ikke bedre, ved anvendelse av en alkohol og da særskilt:

- metanol, som trass i den fordelaktige kostnad imidlertid har den ulempe at den er giftig, men den er fullt kompatibel med den reaksjon med polyvinylklorid som denne bærer benytter:
- etanol som har fordelen av å ikke være giftig, og er fullt kompatibel med den reaksjon med polyvinylklorid som denne bærer benytter.
- isopropanol med i det vesentlige likeverdige resultater.

De fundamentale kjennetegn er imidlertid alltid det å ha et klart gjennomsiktig farget utseende i fravær av oksygen fra vannklar væske.

Mens det siktes mot klarhet, et vesentlig utseende som er nesten fargeløst og som kan variere fra opalfarget hvit til lys gul eller lys elfenben eller lys oker eller lys beige til slike lyse begrensinger for å tilføre væsken utseendet av klart vann.

PATENTKRAV

1. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer for monomerer, som oppnås ved hjelp av kondensasjonsreaksjon av naftol med et aldehydisk tverrbindende produkt, *karakterisert ved* at:
 - til oppnåelse av kondensatet, opereres en reaksjon i basisk miljø med hydrosulfit og formaldehydforbindelse i kombinasjon med 1-naftol;
 - det inneholder hydrosulfit og/eller bisulfitradikaler og/eller bisulfit;
 - det foreligger i form av væske av klar gjennomsiktig farge;
 - det lagres i fravær av oksygen.
2. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder en mengde hydrosulfit og/eller bisulfitradikaler og/eller bisulfit slik at:
 - i fravær av oksygen er det en klar gjennomsiktig farge;
 - i nærvær av oksygen blir det av grønnaktig blå farge eller mørkt; og
 - dersom kontakten med oksygen avbrytes, vender det tilbake til sin originale farge.
3. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder natriumhydrosulfit.
4. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder kaliumhydrosulfit.
5. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det er pakket i beholdere som er ugjennomtrengelige overfor oksygen.
6. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det er under trykk i inert gass og pakket i beholdere som er ugjennomtrengelige overfor oksygen.
7. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det er under trykk i nitrogen og er pakket i beholdere som er ugjennomtrengelige overfor oksygen.
8. Avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det er pakket i beholdere som er ugjennomtrengelige ovenfor oksygen, idet beholderne er fremstilt av polyetylentereftalar (PET).
9. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* det faktum at det er pakket i

beholdere som er ugjennomtrengelige ovenfor oksygen, idet beholderne av polyetylentereftalar (PET) er gjennomsiktlige.

10. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at det befinner seg i en vandig medium.
11. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at det befinner seg i en acetonholdig medium.
12. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at de befinner seg i en alkoholholdig medium.
13. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder aceton.
14. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder metanol.
15. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder etanol.
16. Væskeformet avleiringshemmende middel til påføring på polymeriseringsreaktorer i samsvar med de foregående krav, *karakterisert ved* det faktum at det inneholder isopropanol.
17. Væskeformet avleiringshemmende middel i samsvar med krav 1, *karakterisert ved* at det er fremstilt ved å omsette hydroksymetansulfinat med 1-naftolblanding og polyvinylalkohol idet dette har en hydrolysegrad som er høyere enn 99 % OH og molekylvekt på mellom 70.000 og 90.000.