



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195302
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 27 12 75

(21) [PV 8885-75]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 12 74
(157) Japonsko

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 11 82

(51) Int. Cl.³
C 08 F 14/06

(72)

Autor vynálezu

KOYANAGI SHUNICHI, KITAMURA HAJIME a
SHIMIZU TOSHIHIDE, JOETSU-SHI [Japonsko]

(73)

Majitel patentu

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD, TOKIO [Japonsko]

(54) Způsob polymerace vinylchloridu

1

Vynález se týká způsobu polymerace vinylchloridu, samotného monomeru nebo směšeného s kopolymerovatelným monomerem nebo monomery v přítomnosti iniciátoru polymerace.

Při jakýchkoli známých druzích polymerace, jako je suspenzní polymerace, emulzní polymerace, roztoková polymerace, polymerace v plynné fázi a bloková polymerace, je usazování nánosu polymeru na vnitřní stěně polymerační nádoby a jiných povrchů ve styku s monomerem nebo monomery vážným problémem z následujících důvodů.

Za prvé nános polymerní usazeniny způsobuje snížení výtěžku polymerního produktu a účinnosti chlazení polymerační nádoby.

Za druhé, jakýkoli nános, který odpadne od povrchů, se pravděpodobně přimísí k polymeračnímu produktu, což má za následek zhoršení jeho kvality.

Za třetí, odstranění nánosu z povrchů vyžaduje mnoho práce a času, což má za následek snížení produktivity.

Konečně, a jako věc značné důležitosti v pozdější době, odstraňování nánosu obvykle prováděné po každé polymeraci představuje zdravotní problém pro pracovníky vlivem určitého množství nezreagovaného

2

monomeru nebo monomerů, které jsou adsorbovány na nános.

Pro zabránění usazování nánosu v polymeru na různých površích bylo navrhováno mnoho způsobů, které zahrnují povlékání těchto povrchů polárními organickými sloučeninami, jako jsou aminové sloučeniny, chinonové sloučeniny a aldehydové sloučeniny, barviva a pigmenty. [Viz japonské patentové spisy č. 30 343/1970 a 30 385/1970]. Ovšem známé postupy nejsou efektivní při polymeračním postupu, ve kterém vinylchlorid se polymeruje za přítomnosti emulgátorů nebo spolu s komonomerem nebo komonomery, nebo polymerační směs obsahuje acylperoxyd, jako je benzoylperoxid, lauroylperoxid a podobně, nebo vyšší karboxylové kyseliny, jako je kyselina laurová a kyselina stearová nebo její soli.

Dále známými postupy zabráňování nánosu se stěží může tato prevence udržovat při opakovaných polymeracích.

Hlavním úkolem tohoto vynálezu je zajištění způsobu polymerace vinylchloridu nebo monomerní směsi tvořené hlavně vinylchloridem, při němž se může v podstatě zabránit usazení nánosu polymeru na vnitřních stěnách polymerační nádoby nebo jiných površích ve styku s monomerem nebo monomery při všech druzích polymerace.

Dále je úkolem vynálezu zajistit způsob polymerace vinylchloridu nebo monomerní směsí tvořené hlavně vinylchloridem, jímž se může značně zvýšit produktivita výroby vinylchloridu.

Dalším úkolem vynálezu je zajistit způsob polymerace vinylchloridu nebo směsí monomerů tvořené hlavně vinylchloridem, jímž se může snadno vyrábět vinylový polymer vysoké kvality.

Předmětem vynálezu je způsob polymerace vinylchloridu, samotného monomeru nebo směšeného s kopolymerovatelným monomerním nebo monomery v přítomnosti iniciátoru polymerace, jehož podstata spočívá v tom, že se před polymerací povrchy vnitřních stěn a jiných částí polymeračního reaktoru přicházejícího do styku s monomerním nebo monomery podrobí zpracování alespoň jednou organickou sloučeninou (a) vybranou ze skupiny zahrnující nigrosinovou čern, lihovou čern, olejovou čern, threnovou šed K, anilinovou čern, alizarinovou žlut, alizarinovou žlut R, trvanlivou světlou žlut G, threnovou zlatou žlut RK, pyrazolonovou červen, trvanlivou oranž GTR, ftalocyaninovou modř, naftolovou žlut S, Sudan B, nigrosin, nigrosinovou bázi, diaminaftalen, dinatriummethylendiaminotetraacetát, fytovou kyselinu, alfanaftylamin, indulin, p-toluensulfonovou kyselinu, olejovou hněd BB a daitofor AN s alespoň jednou sloučeninou (b) vybranou ze skupiny zahrnující křemičitan sodný, dusitan draselný, kyselinu boritou, kyselinu křemičitou,

dvojchroman draselný, kyselinu trifosforečnou, kyselinu polyfosforečnou, uhličitán hořečnatý, kyselinu cínčitou, molybdenan sodný, kyselinu titaničitou, kyselinu manganistou, boritan sodný, dusitan sodný, kyselinu fosforečnou, křemičitan draselný, boritan sodný, hydrogenuhličitán sodný, tetrahydrogendifosforečnan vápenatý, octan sodný, chlorid železnatý, síran draselný a síran hliníto-draselný, přičemž se povrchy vnitřních stěn upraví operací ze skupiny zahrnující:

pokrytí povrchů roztokem nebo disperzí sloučeniny (a) a uvedení takto pokrytých povrchů do styku s roztokem nebo disperzí sloučeniny (b),

pokrytí povrchů roztokem nebo disperzí sloučenin (a) a (b), přičemž hmotnostní poměr sloučenin (a) a (b) je v rozmezí 0,01 : 1 až 50 : 1, rozpuštěných nebo rozptýlených v rozpouštědle a zahřátých na teplotu v rozmezí od 50 °C do 100 °C po dobu delší než 10 minut, a

pokrytí těchto povrchů střídavě roztokem nebo disperzí sloučeniny (a) a roztokem nebo disperzí sloučeniny (b), přičemž hmotnostní poměr sloučenin (a) a (b) je v rozmezí od 0,01 : 1 do 50 : 1 tak, že se získá celkový povlak sloučenin (a) a (b) o hmotnosti alespoň 0,001 g/m².

Při popisování předmětu vynálezu jsou uváděny všeobecně používané triviální názvy barviv. Odpovídající názvy, uváděné v Colour Indexu, jsou uvedeny v následující tabulce A.

Tabulka A

Triviální název	Odpovídající název v Colour Indexu
methylenová modř	zásaditá modř 9
nigrosinová čern	rozpuštědlová čern 7
olejová čern	rozpuštědlová čern 3
lihová čern	rozpuštědlová čern 5
brilantní Indigo B	kypová modř 1
threnová červená violet RH	kypová violet 2
threnová tisková čern B	kypová violet 13
sírná modř FBB	sírná modř 7
sírná čern B	sírná čern 1
Sudan B	rozpuštědlová čern 3
brilantní žlut G	reaktivní žlut 14
kyselá světlá žlut 2G	kyselá žlut 17
Levafix žlut 4G	reaktivní žlut 10
Procion brilantní oranž G	reaktivní žlut 1
přímá trvanlivá červen GS	přímá červen 4
přímá bordó NS	přímá červen 229
brilantní červen 3R	kyselá červen 18
kyselá alizarinová červen B	mořidlová červen 9
přímá turecká modř GL	přímá modř 86
cibacron modř 3G	reaktivní modř 2
blankofor B	fluorescentní zjasňovací činidlo 121
nigrosin	kyselá čern 2
sirius G	přímá čern 74
chrysamin G	přímá žlut 24
přímá trvanlivá žlut GG	přímá žlut 28
chromová žlut G	mořidlová žlut 1
chromová žlut ME	mořidlová žlut 30
eosin G	kyselá červen

Triviální název

zásaditý flavin 8G
 astrazon žluť 3G
 phodamin 6 GCP
 safranin T
 phodamin B
 daitofon AN
 auramin konc.
 chrysoldin
 B'smarckova hněd BG
 nigrosinová čern
 lihová čern
 olejová čern
 threnová šed K
 anitinová čern
 alizarinová žluť R
 trvanlivá světlá žluť G
 threnová zlatá žluť RK
 pyrazolonová červen
 trvanlivá oranž G, TR
 ftalokyaninová modř
 naftolová žluť S

Odpovídající název v Colour Indexu

zásaditá žluť 1
 zásaditá žluť 11
 zásaditá červen 1
 zásaditá červen 2
 zásaditá violet 10
 fluorescentní zjasňovací činidlo 122
 zásaditá žluť 2
 zásaditá oranž 2
 zásaditá hněd 1
 rozpouštědlová čern 7
 rozpouštědlová čern 5
 rozpouštědlová čern 3
 kypová čern 28
 pigmentová čern 1
 mořidlová oranž 1
 kyselá žluť 11
 kypová žluť 4
 pigmentová červen 38
 pigmentová oranž 24
 pigmentová modř 15
 kyselá žluť 1

Výše uvedené polární organické sloučeniny a organická barviva mohou být použity samostatně nebo v kombinaci.

Při provádění způsobu tohoto vynálezu je výhodné, aby sloučeniny (a) a (b) byly rozpuštěny nebo dispergovány odděleně nebo společně v rozpouštědle před použitím. Jako rozpouštědlo se obvykle používá voda, alkoholická rozpouštědla, esterová rozpouštědla, ketonová rozpouštědla, uhlovodíková rozpouštědla a chlorovaná uhlovodíková rozpouštědla.

Dále jsou uvedena tři výhodná provedení způsobu podle tohoto vynálezu.

Zprv, sloučenina (a) se rozpustí nebo disperguje v jednom z výše uvedených rozpouštědel a výsledný roztok nebo disperze se nanese na povrchy vnitřní stěny a jiných částí polymeračního reaktoru přicházející do styku s monomerním nebo monomery. Pak se pokryté povrchy uvedou do styku a upraví sloučeninou (b) zavedením jejího roztoku nebo disperze do reaktoru, zahříváním roztoku nebo disperze výhodně při 50 až 100 stupních C po dobu 10 minut nebo více a pak odebráním roztoku nebo disperze z reaktoru, načež následuje konvenční polymerační postup v témž reaktoru.

V tomto případě, ovšem, jestliže je polymerační směs vodná, jako například při suspenzní nebo emulzní polymeraci, a je-li rozpouštědlem použitým pro vytvoření roztoku nebo disperze sloučeniny (b) voda, pak není vždy třeba odebírat zahřátý vodný roztok nebo disperzi.

Za druhé, sloučenina (a) se rozpustí nebo disperguje ve vodném rozpouštědle, zatímco sloučenina (b) se rozpustí v témže nebo rozdílném rozpouštědle. Roztok nebo disperze sloučeniny (a) se přidá po kapkách k roztoku nebo disperzi sloučeniny (b), následuje zahřátí, výhodně na 50 až 100°C. Výsledná směs se nanese na povrchy vnitř-

ní stěny a jiné části polymeračního reaktoru přicházejícího do styku s monomerním nebo monomery.

Takto pokryté povrchy se omyjí vodou, je-li to třeba. Pak se zahájí polymerace známým postupem.

Za třetí, oddělené roztoky nebo disperze sloučenin (a) a (b) se připraví v témže nebo různých rozpouštědlech. (a) roztoky nebo disperze a (b) roztoky nebo disperze jsou střídavě, jednou nebo vícekrát, nanášeny na povrchy přicházející do styku s monomerním nebo monomery.

Takto pokryté povrchy se podrobí tepelnému zpracování průchodem horké vody pláštěm nebo foukáním horkého vzduchu do reaktoru. Je výhodné provést nanášení krycích roztoků nebo disperzí, zatímco se vnitřní stěna udržuje asi při 50 až 100°C průchodem horké vody pláštěm.

Výhodnější je dokončit nanášení roztoků nebo disperzí průchodem horké vody pláštěm a současně profukováním horkého vzduchu do reaktoru v každém intervalu nanášení nebo povlékání.

V kterémkoliv z výše uvedených provedení je výhodné, aby sloučeniny (a) a (b) byly přivedeny do styku jedna s druhou při zvýšené teplotě, vyšší než 50°C. Jestliže je teplota nižší, nezíská se dostatečný výsledek a více než 10 hodin je třeba pro úpravu.

Poměr sloučeniny (b) k sloučenině (a) použitý ve způsobu tohoto vynálezu může kolísat v závislosti na druhu použitých sloučenin a typu polymerace, které se to týká. Specificky při výše uvedeném prvním provedení, ve kterém sloučenina (b) má nízkou koncentraci ve vodné fázi, a ve třetím provedení, ve kterém sloučeniny (a) a (b) se jedna s druhou dobře nemísí, je výhodné, aby hmotnostní (hm.) poměr sloučeniny

(b) k sloučenině (a) byl relativně rozsáhlý, obvykle od 0,1 : 1 až 500 : 1.

V druhém provedení, ve kterém se použije zahřátá směs sloučenin (a) a (b) může být hm. poměr sloučeniny (b) ke sloučenině (a) relativně malý, např. od 0,01 : 1 až 50 : 1.

V souhlase s vynálezem množství sloučeniny (a) nebo (b) nebo jejich směsi, které se má použít pro pokrytí povrchů vnitřní stěny a jiných částí reaktoru, může být menší nebo větší, než je použité množství v případě, kde se použijí známé povlakové materiály v souhlase se známými postupy. Například dostatečné prevence usazení polymerního nánosu může být dosaženo s množstvím alespoň 0,001 g/m².

Ve spojení s výše uvedenými třemi provedeními může být dodáno, že je optimální použít kterékoliv z nich ne jednoduše, ale v kombinaci. Například povrchy se nejdříve pokryjí směsným roztokem sloučenin (a) a (b), následuje zahřátí jako v druhém provedení a takto pokryté povrchy jsou překryty roztokem sloučeniny (a) a roztokem sloučeniny (b) po sobě, načež následuje zahřátí jako v třetím provedení.

Když se použijí dva druhy sloučeniny (a) společně, je možné získat lepší výsledky vybráním jedné nebo dvou sloučenin z rozpustných ve vodě a ostatních ze sloučenin rozpustných v organickém rozpouštědle.

Dále je výhodné, pro dosažení lepší zábrany tvorby nánosu, přidat do polymerační směsi, které se to týká, roztok nebo disperzi sloučeniny (a) nebo (b) nebo smíšený a zahřátý roztok nebo disperzi sloučenin (a) a (b). V tomto případě množství takových přísad by mělo být omezeno do rozmezí od několika ppm do 100 ppm, počítáno na monomer nebo monomery, protože přebytečná množství mohou mít nepříznivé účinky na výsledný polymerní produkt.

Aby se dále zvýšila zábrana usazování nánosu v souhlase s tímto vynálezem, navrhuje se přidat k polymerační směsi alkalickou látku, byť nesouhlasící s definicí sloučeniny (b), jako jsou oxidy, hydroxidy, uhličitany, fosforečnany, dvojuhličitany, křemičitany a acetáty alkalických kovů, kovů alkalických zemin a amoniak. Je však důležité, aby alkalické látky nebyly přidávány v množství takovém, že by způsobilo zhoršení výsledného polymeru. Vhodné množství je například až do 1 % hm., počítáno na monomer nebo směs monomerů.

Způsob podle tohoto vynálezu může být použit na všechny typy polymerace, to je suspenzní polymeraci, emulzní polymeraci, roztokovou polymeraci a blokovou polymeraci vinylchloridového monomeru nebo směsi monomerů hlavně z vinylchloridu. Dále

způsob podle vynálezu neomezuje výběr různých aditiv, jako jsou suspenzní prostředky, emulgátory, přenášecí řetězce a iniciátory polymerace, polymerační teploty a rychlosti míchání.

Způsob vynálezu může být účinně aplikován nejen při homopolymeraci vinylchloridu, ale také při kopolymeraci vinylchloridu s kopolymerovatelným monomerem nebo monomery.

Jako kopolymerovatelný monomer lze uvést například vinylestery, vinylethery, kyselinu akrylovou a methakrylovou, jejich estery, kyselinu maleinovou a fumarovou, jejich estery, maleinanhydrid, aromatické vinylové monomery, vinylhalogenidy jiné než je vinylchlorid, vinylidenhalogenidy, olefiny, akrylonitril a methakrylonitril.

Vynález je dále znázorněn následujícími příklady.

Příklad 1

Pro tento příklad byly zajištěny dvoulitrové autoklávy z antikoroční oceli, přičemž každý byl vybaven turbínovým míchadlem. Povrchy vnitřní stěny každého autoklávu a lopatky míchadla byly pokryty 0,1% roztokem v toluenu, každým z různých organických barviv, jak je uvedeno pod záhlavím „sloučenina A“ v tabulce I, v množství asi 0,05 g/m² (jako pevná látka) a pokryté povrchy byly vysušeny při 70 °C po dobu 60 minut, načež byl na pokryté a vysušené povrchy nanesen 1% vodný roztok každé z různých oxokyselin nebo jejich solí, jak je uvedeno pod záhlavím „sloučenina B“ v téže tabulce, v množství asi 0,05 g/m² (jako pevná látka), načež následovalo vysušení při 70 °C po dobu 60 minut. Pak bylo do každého takto pokrytého autoklávu napuštěno 900 g vody, 0,4 g methylcelulosity a 0,8 g polyvinylalkoholu. Pak byl z autoklávu odstraněn vzduch a byl zaveden dusík, dále bylo dávkováno 600 g vinylchloridového monomeru a 21 g α,α' -azobisvaleronitrilu a směs byla polymerována v suspenzi při otáčkách 1000 min⁻¹ a teplotě 57 °C po dobu asi 6 hodin.

Polymerační běhy byly stále opakovány s každým autoklávem, dokud usazený nános nepřekročil 1 g/m², přičemž počet těchto opakovaných polymeračních běhů je uveden v tabulce I pod záhlavím „Počet běhů“. Počet běhů znamená, že usazení nánosu bylo účinně zabráněno během těchto opakovaných polymeračních běhů. Detaily a výsledky jsou shrnuty v tabulce I.

Pro porovnání, zkoušky používající sloučeninu A nebo B samotnou, ne v kombinaci, byly prováděny podobným způsobem a za podobných podmínek, přičemž získané výsledky jsou shrnuty v téže tabulce.

TABULKA I

Sloučenina A	Sloučenina B	Sloučení- na A a B		Sloučení- na A		Sloučení- na B	
		zk. č.	počet běhů	zk. č.	počet běhů	zk. č.	počet běhů
nigrosinová čern	křemičitan sodný	1	18	13	12	25	2
lihová čern	dusitan draselný	2	12	14	9	26	2
olejová čern	kyselina boritá	3	10	15	7	27	1
threnová šed K	kyselina křemičitá	4	5	16	3	28	2
anilinová čern	dvojchroman draselný	5	6	17	4	29	1
alizarinová žluť R	trifosforečná kyselina	6	6	18	2	30	2
trvanlivá světlá žluť G	uhličitan hořečnatý	7	4	19	3	31	1
threnové zlatá žluť RK	kyselina cínčitá	8	3	20	2	32	1
pyrazolonová červeň	molybdenan sodný	9	3	21	2	33	2
stálá oranž GTR	kyselina titaničitá	10	3	22	2	34	1
ftalocyaninová modř	kyselina manganistá	11	2	23	1	35	1
naftolová žluť	boritan sodný	12	3	24	2	36	1

Pozn.: Zkoušky označené 13 až 36 jsou kontrolní.

Příklad 2

Tytáž autoklávy, jako byly použity v příkladu 1, byly pokryty sloučeninami A a B v kombinaci, která je uvedena v tabulce II, a pro porovnání, se sloučeninou A nebo B samotnou, jak je uvedeno v téže tabulce, tím, způsobem a za týchž podmínek, jako

v příkladu 1. Do každého z pokrytých autokláv bylo dávkováno 900 g vody, 6 g laurylsulfonátu sodného, 1 g persíranu draselného a 600 g vinylchloridu, pro provedení emulzní polymerace při 48 °C po dobu 10 hodin. Podrobnosti a výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce II.

TABULKA II

Zkouška č.	Sloučenina A	Sloučenina B	Počet běhů
37	nigrosinová čern	trifosforečná kyselina	5
38	lihová čern	molybdenan sodný	3
39	olejová čern	dusitan sodný	2
40	nigrosinová čern	křemičitan sodný	5
41	lihová čern	kyselina boritá	3
42	nigrosinová čern	—	3
43	lihová čern	—	2
44	—	křemičitan sodný	1
45	—	dusitan sodný	1
46	—	kyselina fosforečná	1

Pozn.: Zkoušky č. 42 až 46 byly kontrolní.

Příklad 3

Byly použity tytéž autoklávy jako v příkladu 1 a byly pokryty sloučeninami A a B v kombinaci uvedené v tabulce III a pro porovnání se sloučeninou A a B samotnou, jak je uvedeno v téže tabulce, stejným způsobem a za stejných podmínek jako v příkladu 1.

Do každého z pokrytých autokláv bylo

dávkováno 900 g vody, 0,4 g methylcelulózy, 0,8 g polyvinylalkoholu, 600 g vinylchloridu, 600 g komonomeru, to jest vinylacetátu nebo vinylidenchloridu, a 0,21 g isopropylperoxydikarbonátu bylo dávkováno pro provedení suspenzní polymerace při 52 °C po dobu asi 6 hodin.

Podrobnosti a výsledky jsou shrnuty v tabulce III.

TABULKA III

Zkouška č.	Komonomer	Sloučenina A	Sloučenina B	Počet běhů
47	vinylacetát	nigrosinová čern	kyselina křemičitá	8
48	vinylacetát	olejová čern	trifosforečná kyselina	5
49	vinylacetát	nigrosinová čern	dusitan draselný	7
50	vinylacetát	olejová čern	kyselina boritá	4
51	vinylidenchlorid	nigrosinová čern	kyselina fosforečná	8
52	vinylidenchlorid	lihová čern	molybdenan sodný	5
53	vinylidenchlorid	nigrosinová čern	křemičitan sodný	8
54	vinylacetát	nigrosinová čern	—	5
55	vinylacetát	olejová čern	—	3
56	vinylacetát	—	kyselina křemičitá	1
57	vinylacetát	—	trifosforečná kyselina	1
58	vinylidenchlorid	nigrosinová čern	—	5
59	vinylidenchlorid	lihová čern	—	3
60	vinylidenchlorid	—	molybdenan sodný	1

Pozn.: Zkoušky číslo 54—60 jsou kontrolní.

Příklad 4

Tytěž autoklávy jako v příkladu 1 byly pokryty 0,05% roztokem nebo disperzí směsi složené ze sloučenin ve stejných množstvích, ale v různých kombinacích, jak je uvedeno v tabulce IV, v množství 0,1 g/m²

(pevné látky) a pokryté povrchy byly vysušeny při teplotě 70 °C po dobu 60 minut. Pak byla provedena suspenzní polymerace vinylchloridu stejným způsobem a za stejných podmínek jako v příkladu 1 pro zkoušení usazení nánosů. Detaily a výsledky jsou shrnuty v tabulce IV.

TABULKA IV

Zkouška č.	Sloučenina A	Sloučenina B	Počet běhů
61	nigrosinová čern	boritan sodný	16
62	lihová čern	dusitan sodný	12
63	olejová čern	kyselina křemičitá	11
64	threnová šed K	kyselina boritá	5
65	anilinová čern	kyselina trifosforečná	6
66	alizarinová žlut R	dvojchroman draselný	5
67	trvanlivá světlá žlut G	kyselina cíničitá	3
68	threnová zlatá žlut RK	křemičitan sodný	3
69	pyrazolonová červen	kyselina titaničitá	3
70	stálá oranž GTR	kyselina manganistá	2
71	ftalocyaninová modř	kyselina fosforečná	4
72	naftolová žlut S	molybdenan sodný	3

Příklad 5

Tytěž autoklávy, které byly použity v příkladu 1, byly pokryty sloučeninami A a B v kombinaci uvedené v tabulce V a stejným způsobem a za stejných podmínek jako v

příkladu 4. V každém pokrytém autoklávu byla prováděna emulzní polymerace podobně jako v příkladu 2. Podrobnosti a výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce V.

TABULKA V

Zkouška č.	Sloučenina A	Sloučenina B	Počet běhů
73	nigrosinová čern	trifosforečná kyselina	4
74	lihová čern	molybdenan sodný	2
75	olejová čern	dusitan sodný	2
76	nigrosinová čern	křemičitan sodný	4
77	lihová čern	kyselina boritá	2

Příklad 6

Tytéž autoklávy jako v příkladu 1 byly pokrývány sloučeninami A a B v kombinaci, jak je uvedeno v tabulce VI za stejných podmínek a stejným způsobem jako v pří-

kladu 4. V každém z pokrytých autoklávů byla provedena suspenzní polymerace nebo kopolymerace v podstatě stejně jako v příkladu 3.

Podrobnosti a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce VI.

TABULKA VI

Zkouška č.	Sloučenina A	Sloučenina B	Počet běhů
78	nigrosinová čern	kyselina křemičitá	7
79	olejová čern	kyselina trifosforečná	5
80	nigrosinová čern	dusitan draselný	7
81	olejová čern	kyselina boritá	4
82	nigrosinová čern	kyselina fosforečná	6
83	lihová čern	molybdenan sodný	5
84	nigrosinová čern	křemičitan draselný	6

Pozn.: Zkoušky č. 78—81 jsou z homopolymerace vinylchloridu.

Zkoušky č. 82—84 jsou z kopolymerace vinylchloridu a vinylidenchloridu.

Příklad 7

Tytéž autoklávy, které byly použity v příkladu 1, byly pokryty roztokem nigrosinové černi v ethanolu nebo v toluenu v různých množstvích, jak je uvedeno v tabulce VII, pak byly sušeny při teplotě 70 °C po dobu 60 minut a pak byl na pokryté a vysušené povrchy nanesen 1% roztok křemičitanu

sodného v množství 0,05 g/m² (pevná látka), načež následovalo sušení při teplotě 70 °C po dobu 60 minut. Pak byla v každém pokrytém autoklávu provedena suspenzní polymerace vinylchloridu stejným způsobem a za týchž podmínek jako v příkladu 1 pro vyzkoušení usazování nánosu.

Podrobnosti a výsledky jsou shrnuty v tabulce VII.

TABULKA VII

Zkouška číslo	Množství nanesené nigrosinové černi g/m ²	Počet běhů
85	10	2
86	2	3
87	1	4
88	0,5	5
89	0,05	5
90	0,005	3
91	0,0005	2
92	0,5	2
93	0,5	6
94	0,01	3

Poznámky:

1. Roztoky nigrosinové černi použité ve zkouškách č. 85—91 byly ethanolické, zatímco roztoky použité ve zkouškách č. 92 až 94 byly v toluenu.

2. Ve zkoušce č. 93 povrchy povlaků nigrosinové černi byly lehce utřeny kouskem ethanolom napuštěné bavlněné gázy po vysušení.

Příklad 8

Stejně pokrytí a polymerační postup jako ve zkoušce č. 88 z příkladu 7 byly opakovány s výjimkou, že bylo přidáno 5 % hmot., 0,1 % hmot. nebo 0,0001 % hmot., vztaženo na vinylchlorid, křemičitanu sodného k polymerační směsi před zahájením polymerační reakce. Po 9, 7 a 5 polymeračních bžích bylo zabráněno usazování nánosu.

Příklad 9

Tentýž postup jako ve zkoušce č. 61 příkladu 4 byl opakován s výjimkou toho, že pokryté povrchy byly dodatečně pokryty nigrosinovou černí a křemičitanem sodným stejným způsobem a za podmínek jako v příkladu 1. Počet běhů polymerace, při nichž bylo zabráněno nánosu, byl 25.

Příklad 10

Pro tento příklad byly použity 1000litrové polymerační nádoby z nerezavějící oceli, vybaveny míchadly lopatkového typu s lopatkami o průměru 600 mm. Povrchy vnitřní stěny nádob a lopatky míchadla a hřídel byly pokryty 0,5% roztokem směsi Sudanu B a Nigrosinu v methanolu v různých směšovacích hmotnostních poměrech, jak je uvedeno v tabulce VIII, v množství 0,05 g/

/m² (pevné látky), přičemž pokryté povrchy měřily celkem 4 m². Do každé z takto pokrytých polymeračních nádob bylo dávkováno 500 kg vody, do které byla k rozpuštění dávkována jedna z různých kovových solí, jak je uvedeno v tabulce VIII, pak následovalo zpracování při teplotě uvedené v téže tabulce za míchání při otáčkách 110 min⁻¹ po dobu 30 minut a chlazení.

Pak byly přidány 2,2 kg laurylsíranu sodného, 3 kg cetylalkoholu, 200 g dimethylvaleronitrilu a 200 kg vinylchloridu pro

provedení suspenzní polymerace při teplotě 50 °C po dobu 7 hodin, jako při známém postupu.

Po skončení reakce byly pokryté povrchy omyty vodou a vysušeny a pak bylo určeno množství usazeného nánosů, jak je uvedeno v tabulce VIII.

Pro porovnání byly prováděny podobné zkoušky se Sudanem B nebo Nigrosinem samotným, a ne v kombinaci nebo bez jakékoliv soli kovu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII.

Tabulka VIII

Zkouška č.	směšovací poměr Sudan B/Nigrosin	teplota °C	kovová sůl	množství nánosů g/m ²
95*)	100/0	90	křemičitan sodný 10 g	520
96	100/10	90	křemičitan sodný 10 g	5
97	100/50	90	křemičitan sodný 10 g	0
98	100/100	90	křemičitan sodný 10 g	0
99	100/500	90	křemičitan sodný 10 g	0
100	100/1000	90	křemičitan sodný 10 g	20
101*)	0/100	90	křemičitan sodný 10 g	780
102	100/100	70	křemičitan sodný 10 g	3
103	100/100	50	křemičitan sodný 10 g	10
104	100/100	90	kyselý uhličitan sodný 20 g	0
105	100/100	90	primární fosforečnan vápenatý 20 g	0
106	100/100	90	octan sodný 20 g	0
107	100/100	90	chlorid železnatý 20 g	0
108	100/100	90	chlorid vápenatý 20 g	0
109	100/100	90	síran draselný 20 g	0
110	100/100	90	kamenec 20 g	0
111	100/100	90	uhličitan sodný, 10 g	0
112*)	0/0	**)	žádná	1,800
113*)	100/0	**)	žádná	960
114*)	0/100	**)	žádná	1,250

Pozn.: *) Kontrola, **) Žádná tepelná úprava.

Příklad 11

Tytěž polymerační nádoby, jaké byly použity v příkladu 10, byly pokryty podobným způsobem 1% roztokem nebo disperzí jednoho z rozpouštědel uvedených v tabulce IX, polární organické sloučeniny nebo organického barviva samotného nebo v kombinaci a kovovou solí, jak je uvedeno v téže tabulce, které byly zahřáty na teplotu 90 °C po dobu 30 minut. Pak byly po-

kryté povrchy omyty vodou, bylo nadávkováno 100 kg vinylchloridu, 200 kg vody, 0,05 kg diisopropylperoxodikarbonátu, 1 kg dodecylbenzensulfonátu a 1,5 kg cetylalkoholu do každé polymerační nádoby, pak následovala emulzní polymerace při zvýšené teplotě 45 °C, za míchání při 110 otáčkách za minutu po dobu 8 hodin. Po skončení reakce bylo zkoušeno a určováno množství usazeného nánosů. Výsledky jsou shrnuty v tabulce IX.

Tabulka IX

Zkouška číslo	Polární organ. slouč./barvivo/ /kovová sůl	směšovací poměr	rozpouš- tédlo	množství nánosu g/m ²
115*)	žádná	—	žádné	1,600
116*)	Sudan B	—	toluen	550
117*)	diaminonafthalen	—	methanol	630
118*)	nigrosinová báze	—	směsné**)	480
119*)	EDTA . 2Na	—	voda	1100
120*)	kyselina fytová	—	methanol	980
121*)	methylenová modř	—	methanol	690
122*)	nigrosin	—	voda	1300
123	Sudan B/Nigrosin/Na ₂ SiO ₄	100/5/100	ethanol	23
124	Sudan B/Nigrosin/Na ₂ SiO ₄	100/50/100	ethanol	0
125	Sudan B/Nigrosin/Na ₂ SiO ₄	100/100/100	ethanol	0
126	Sudan B/Nigrosin/Na ₂ SiO ₄	100/1000/100	ethanol	10
127	diaminonafthalen/Nigro- sin/NaHCO ₃	100/100/100	ethanol	0
128	nigrosinová báze/nigro- sin/NaHCO ₃	100/100/100	ethanol	0
129	methylenová modř/nigro- sin/FeCl ₂	100/100/100	ethanol	30
130	Sudan B/kyselina fytová/ /NaHCO ₃	100/100/100	ethanol	63
131	α-naftylamin/EDTA . . 2Na/Na ₂ SO ₄	100/100/100	voda	81
132	indulin/p-toluensulfo- nová kys./NaCl	100/100/100	směsné***)	53
133	olejová hněď BB/ /Daitofor AN/CaCO ₃	100/100/100	směsné***)	49
134	lihová čern/ Rochelská sůl/Na ₂ SiO ₄	100/100/100	směsné***)	0

Pozn.: *) Kontrola, **) toluen a methanol, ***) ethanol a methylenchlorid.

Příklad 12

Tytěž polymerační nádoby, jako byly použity v příkladu 1, byly pokryty podobným způsobem, týmž materiálem, jehož bylo použito ve zkoušce č. 125 příkladu 11, v množství 0,1 g/m² (pevné látky). Do každé z pokrytých nádob bylo nadávkováno 100 kg vinylchloridu, 200 kg vody spolu s různými iniciátory, suspenzními činidly a/nebo jinými aditivy nebo komonomery, jak je uvedeno v tabulce X, pak následovala suspenzní polymerace při zvýšené teplotě, 57 °C, za míchání při 100 otáček za minutu po dobu

10 hodin. Po skončení reakce bylo zkoušeno a určováno množství usazeného nánosu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce X.

Pro kontrolu byla provedena podobná polymerace za použití týchž aditiv nebo komonomerů, jak bylo výše uvedeno, s polymeračními nádobami jedním barvivem, nigrosinovou bází nebo vůbec nepokryty. Výsledné usazení nánosu je uvedeno v téže tabulce X.

V tabulce X znamená PVA polyvinylacetát, HMPC hydroxypropylmethylcelulosu, IPP diisopropylperoxydikarbonát, LPO lauroylperoxid a BPO benzoylperoxid.

Tabulka X

Zkouška číslo	Polymerační iniciátor	Suspenzní čínidlo	Aditivum/ko- monomer	množství nánosu	
				tento vynález g/m ²	kontrola g/m ²
135	dimethylvaleronitril, 0,03 kg	zčásti zmýdelněný PVA, 0,1 kg	vinylacetát, 15 kg	0	190
136	dimethylvaleronitril, 0,03 kg	zčásti zmýdelněný PVA, 0,1 kg	vinylacetát, 5 kg	0	130
137	dimethylvaleronitril, 0,03 kg	HPMC, 0,1 kg	Sorbitanmonolau- rát, 0,1 kg	0	230
138	dimethylvaleronitril, 0,03 kg	HPMC, 0,1 kg	2-ethylhexylsulfo- jantarán sodný 0,1 kg	0	290
139	IPP, 0,02 kg	zčásti zmýdelněný PVA, 0,1 kg	(žádné)	0	210
140	LPO, 0,5 kg	zčásti zmýdelněný PVA, 0,1 kg	(žádné)	0	330
141	BPO, 0,7 kg	zčásti zmýdelněný PVA, 0,1 kg	(žádné)	0	310
142*)	dimethylvaleronitril, 0,3 kg	zčásti zmýdelněný PVA, 0,1 kg	(žádné)	—	1200

Poznámka: *) kontrola. Žádné pokrytí.

Příklad 13

Tytéž povlakové látky, jako byly použity ve zkoušce č. 127 příkladu 11, byly naneseny na povrchy vnitřní stěny a jiné části ve sdružených nádobách pro blokovou polymeraci, přičemž první nádoba byla dvoulitrová z antikorózní oceli vertikálního typu a druhá nádoba byla 4litrová z antikorózní oceli horizontálního typu. Pak byly všechny pokryté povrchy omyty vodou a osušeny. Do první nádoby bylo nadávkováno 800 g vinylchloridu a 0,4 g dimethylvaleronitrilu, načež následovala polymerace

při 60 °C, za míchání rychlostí 900 otáček za minutu po dobu 2 hodin.

Reakční směs byla převedena do druhé nádoby, která byla naplněna 800 g vinylchloridu a 0,4 g dimethylvaleronitrilu. Polymerace byla provedena při 50 °C za míchání při 100 otáčkách za minutu po dobu 10 hodin. Po skončení polymerace byl zkoušen usazený nános s ohledem na každou polymerační nádobu.

Pro porovnání byly provedeny podobné zkoušky bez povrchové úpravy nebo s pokrytím jen nigrosinovou bází.

Výsledky výše uvedených zkoušek jsou shrnuty v tabulce XI.

Tabulka XI

Zkouška číslo	pokryvná látka	množství nánosu	
		1. nádoba g/m ²	2. nádoba g/m ²
143	stejně jako ve zkoušce č. 124	0	0
144	stejně jako ve zkoušce č. 127	0	0
145	stejně jako ve zkoušce č. 134	0	0
146*)	žádná	1400	2040
147*)	nigrosinová báze	70	180

Poznámka: *) kontrola.

Příklad 14

Ve stejné polymerační nádobě, která byla povlakována a používána ve zkoušce č. 125 příkladu 11, byla provedena suspenzní polymerace, tímž způsobem a se stejnými aditivy jako při zkoušce č. 135 příkladu 12, po dobu 10 hodin, s výjimkou toho, že v některých zkouškách byly pokrývací látky ze zkoušky č. 125 odděleně přidávány do po-

lymerační směsi v různých množstvích, jak je uvedeno v tabulce XII, a v ostatních zkouškách byly přidány alkalické látky, hydroxid sodný, hydroxid vápenatý, octan sodný, jak je uvedeno v tabulce XII. Tento polymerační běh byl opakován pro zjištění usazení nánosu očima nebo stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce XII.

Tabulka XII

Zkouška číslo	přidané množství pokryv. materiálu (p.p.m.)	alkalická látka a přidané množ. %	dobu přidání *)	počet běhů
148	žádné	žádné	—	3
149	10	žádné	—	4
150	50	žádné	—	6
151	100	žádné	—	8
152	žádné	NaOH 0,01	0	8
153	žádné	NaOH 0,01	1 hod.	6
154	žádné	NaOH 0,01	2 hod.	5
155	žádné	NaOH 0,01	3 hod.	4
156	žádné	NaOH 0,05	0	10
157	žádné	NaOH 0,1	0	13
158	žádné	Ca(OH) ₂ 0,05	1 hod.	8
159	50	CH ₃ COONa 0,1	1 hod.	16

Poznámky: množství v ppm nebo % jsou vztažena na hmotnost vinylchloridového monomeru.

*) Počet hodin uplynulých od začátku každého polymeračního běhu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace vinylchloridu, samotného monomeru nebo směšeného s kopolymerovatelným monomerem nebo monomery v přítomnosti iniciátoru polymerace, vyznačený tím, že před polymerací se povrchy vnitřních stěn a jiných částí polymeračního reaktoru přicházejícího do styku s monomerem nebo monomery podrobí zpracování alespoň jednou organickou sloučeninou (a) vybranou ze skupiny zahrnující nigrosinovou čern, lihovou čern, olejovou čern, threnovou šed K, anilinovou čern, alizarinovou žluť, alizarinovou žluť R, trvanlivou světlou žluť G, threnovou zlatou žluť RK, pyrazolonovou červen, trvanlivou oranž GTR, ftalocyaninovou modř, naftolovou žluť S, Sudan B, nigrosin, nigrosinovou bázi, diaminonaftalen, dinatriumethylendi-aminotetraacetát, fytoovou kyselinu, alfanaf-tylamin, indulin, p-toluensulfonovou kyselinu, olejovou hněd BB a daitofor AN a alespoň jednou sloučeninou (b) vybranou ze skupiny zahrnující křemičitan sodný, dusitan draselný, kyselinu boritou, kyselinu křemičitou, dvojchroman draselný, kyselinu trifosforečnou, kyselinu polyfosforečnou, uhličitán hořečnatý, kyselinu cíničitou, molybdenan sodný, kyselinu titaničitou, kyselinu manganistou, boritan sodný, dusitan sodný, kyselinu fosforečnou, křemičitan draselný, boritan sodný, hydrogenuhličitán sodný, tetrahydrogendifosforečnan vápenatý, octan sodný, chlorid železnatý, síran draselný a síran hlinitodraselný, přičemž se povrchy vnitřních stěn upraví operací ze skupiny zahrnující

pokrytí povrchů roztokem nebo disperzí sloučeniny (a) a uvedení takto pokrytých povrchů do styku s roztokem nebo disperzí sloučeniny (b);

pokrytí povrchů roztokem nebo disperzí sloučenin (a) a (b), přičemž hmotnostní poměr sloučenin (a) a (b) je v rozmezí 0,01:1 až 50:1, rozpuštěných nebo rozptýlených v rozpouštědle a zahřátých na teplotu v rozmezí od 50 °C do 100 °C po dobu delší než 10 minut; a

pokrytí těchto povrchů střídavě roztokem nebo disperzí sloučeniny (a) a roztokem nebo disperzí sloučeniny (b), přičemž hmotnostní poměr sloučenin (a) a (b) je v rozmezí od 0,01:1 do 50:1, tak, že se získá celkový povlak sloučenin (a) a (b) o hmotnosti alespoň 0,001 g/m².

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že povrchy pokryté roztokem nebo disperzí organické sloučeniny (a) se zahřívají na teplotu v rozmezí od 50 do 100 °C po dobu delší než 10 minut při styku s roztokem nebo disperzí sloučeniny (b).

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že povrchy pokryté roztokem sloučenin (a) a (b) se zahřívají na teplotu 50 °C až 100 °C po dobu delší než 10 minut.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se povrchy zpracují pokrytím alespoň dvěma organickými sloučeninami (a), z nichž jedna je rozpustná ve vodě a druhá nebo ostatní jsou ve vodě nerozpustné.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že alespoň jedna ze sloučenin (a) a (b) se přidá k polymerační směsi.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že sloučenina (a) nebo (b) nebo směšený a zahřátý roztok nebo disperze sloučenin (a) nebo (b) se přidávají k polymerační směsi v množství nepřevyšujícím 100 ppm, vztaženo na hmotnost monomeru nebo monomerů.