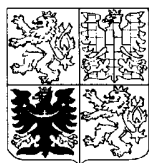


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29. 07. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.12.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96MI/002548**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/04098**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/24820**

(21) Číslo dokumentu:

1980-99

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F	14/06
C 08 F	18/08
C 08 F	2/00
C 08 G	14/067

(71) Přihlašovatel:

3V SIGMA S. P. A., Milano, IT;

(72) Původce:

Raspanti Guiseppe, Bergamo, IT;

Zanotti Russo Matteo, Bergamo, IT;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Látky pro potlačení tvorby usazenin

(57) Anotace:

Látky potlačující tvorbu usazenin, které obsahují kondenzační produkt mezi aldehydem, fenolovou sloučeninou a aromatickou karboxylovou kyselinou, která je hydroxysubstituována na aromatickém jádře. Výrobky jsou zvláště účinné při snižování nebo potlačování tvorby usazeniny při polymerizaci vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo popřípadě přítomných dalších kopolymerizovatelných látek. Dalšími předměty jsou prostředky s obsahem uvedených látek, jejich použití proti tvorbě usazenin a způsoby jejich výroby.

CZ 1980-99 A3

Látky pro potlačení tvorby usazenin

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká látek pro potlačení tvorby usazenin a prostředků s obsahem těchto látek, které jsou schopny potlačit tvorbu usazeniny při polymerizaci vinylacetátu nebo vinylchloridu nebo při polymerizaci používající jejich směsi v přítomnosti nebo bez přítomnosti jiných vinylových monomerů, kde polymerizace se provádějí ve vodné suspenzi, vodné emulzi nebo blokově.

10 Dosavadní stav techniky

Ve všech výše uvedených způsobech polymerizace přilne pevně část vytvořeného polymeru ke stěnám reaktoru za vytvoření tzv. usazeniny („build-up“, jinak také „scale“), která má nepříznivé účinky jak na samotný hotový produkt, v důsledku přechodu malých odloupených částic usazeniny ze stěn reaktoru do polymerizovaného produktu, tak i na bezpečnost reakce, protože usazenina zpomaluje teplotní výměnu na stěně a mohou vzniknout bezpečnostní problémy v důsledku přehřátí.

Tyto usazeniny představují pro polymerizační operace nevýhodu, protože je po každé opakované reakci nutno čistit stěny reaktoru.

Toto čištění je nákladné a snižuje výkon provozu a je nebezpečné pro obsluhu v důsledku toxicity monomerů, zvláště vinylchloridu. Pro odstranění tohoto problému byla vyvinuta řada produktů a způsobů, přičemž všechny jsou založeny na povlékání stěn reaktoru produkty, které by měly zabránit přilnutí usazeniny nebo dokonce i její tvorbě, například zabráněním polymerizaci monomerů na stěnách reaktoru. Jako povlaky na stěny reaktorů byly navrhovány

fenolformaldehdydové kondenzační produkty (GB 1439339; JP 54-107991; CA 1181899; EP 0052421) nebo směsi barviv (alizarin, xanthony, přírodní flavonoidy, naftochinony, hydroxyantrachinony a jiné) s filmotvornými složkami jako polysacharidy, polyvinylalkoholy a polyvinylpyrrolidonem. Příklady lze nalézt v patentech JP 04342701; 5 JP 04154804; JP 04154801; JP 04154805; JP 04108805; JP 04159302 a JP 04031402.

V EP 0 614 915 se navrhuje použití kondenzačního produktu mezi chinony a heterocyklickými sloučeninami, které mají alespoň dvě aminoskupiny, zatímco v EP 0 606 013 se popisují mj. kondenzační 10 produkty mezi chinony a zvláště diaminodifenyly substituovanými karboxylovými nebo sulfonovými skupinami. Konečně v EP 0 695 761 se popisuje použití produktů získaných kondenzací „fenolové“ sloučeniny, jako například fenolu nebo 1-naftolu v přítomnosti 15 alifatické bikarboxylové kyseliny.

Zdá se, že nejrozšířenější je použití produktů popisovaných v EP 0 052 421. Ačkoliv však bylo při potlačování tvorby usazeniny dosaženo pozoruhodných výsledků, tyto prostředky neumožňují přenos na větší počet opakovaných polymerizací.

20 Všechny tyto prostředky pro potlačení usazenin mohou být nanášeny řadou způsobů, které budou záviset na povaze produktu a schopnosti přilnout na stěny reaktoru.

Běžnější způsoby poskytují potahování natíráním nebo postřikováním, přičemž v tomto případě bude nutné připravit vhodné 25 roztoky uvedených produktů, například vodné roztoky. V případě postřikování může být jako hnací plyn použit dusík nebo vodní pára při tlaku 0,5 - 1,5 MPa.

Jač bylo uvedeno výše, účinnost těchto výrobků je možno zvýšit použitím filmotvorných prostředků jako jsou například polysacharidy 30 nebo vysoce hydrolyzované polyvinylalkoholy.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že látky (agents) pro potlačení tvorby usazenin zvláště účinné při polymerizaci vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo v nepřítomnosti jiných s nimi polymerizovatelných monomerů nebo polymerů, obsahují kondenzační produkty mezi aldehydem (A), fenolovou sloučeninou (B) a aromatickou karboxylovou kyselinou, která je hydroxysubstituována na aromatickém jádře (C). Ukázalo se, že tyto látky jako takové nebo ve formě prostředků vhodných pro potahování, jsou schopny prakticky úplného potlačení tvorby usazenin na vnitřních stěnách reaktorů a obecně reakčních systémů, i když se použijí v podstatně menším množství než obvykle používané prostředky, a zároveň umožňují provádění opakovaných polymerizací bez nutnosti nanášet prostředky před každou polymerizací a bez významných rozdílů ve tvorbě usazeniny mezi první a poslední reakcí.

Tyto látky mají další výhodné vlastnosti, tj. mají sníženou citlivost na kolísání pH při polymerizacích a mají dostatečně dlouhou dobu skladování.

Získané polymery mají navíc lepší fyzikální vlastnosti.

Dalším předmětem předkládaného vynálezu jsou proto prostředky (compositions) obsahující jednu nebo více z výše uvedených látek pro potlačení tvorby usazenin.

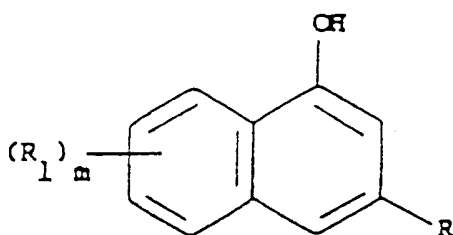
Dalším předmětem předkládaného vynálezu je použití jedné nebo více z výše uvedených látek pro potlačení tvorby usazenin při polymerizaci vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo bez přítomnosti jiných monomerů nebo s nimi polymerizovatelných polymerů.

Dalším předmětem předkládaného vynálezu je způsob potlačení tvorby usazeniny při polymerizacích vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo bez přítomnosti jiných monomerů nebo s nimi polymerizovatelných polymerů, který zahrnuje potahování
 5 vnitřních stěn polymerizačního reaktoru jednou nebo více z uvedených látek pro potlačení tvorby usazenin.

Předkládaný vynález dále zahrnuje způsob polymerizace vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo bez přítomnosti jiných monomerů nebo s nimi polymerizovatelných
 10 polymerů prováděný v reaktoru, jehož vnitřní stěny jsou potaženy jednou nebo více z výše uvedených látek potlačujících tvorbu usazenin a polymery získané tímto způsobem.

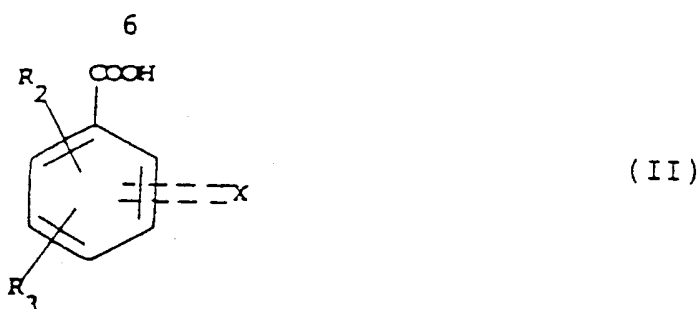
Posledním předmětem předkládaného vynálezu je polymerizační reaktor, jehož vnitřní stěny jsou potaženy jednou nebo více
 15 z uvedených látek pro potlačení tvorby usazenin.

Sloučeninou (A) může být jakýkoli aldehyd schopný kondenzace v polohách ortho- a/nebo para- vzhledem k hydroxylové skupině přítomné na aromatickém jádře. Pro tento účel se ukázalo jako vhodných mnoho aldehydů. S výhodou lze použít formaldehyd nebo
 20 jeho prekurzory, jako je paraldehyd nebo paraformaldehyd, alifatické aldehydy s dvěma až pěti atomy uhlíku, benzaldehyd nebo heterocyklické aldehydy jako například furfural. Fenolovou sloučeninou (B) může být jakýkoliv mono- nebo polyhydroxylovaný fenol, ve které jsou alespoň z ortho- a/nebo para- poloh vzhledem k
 25 hydroxylové skupině nebo skupinám volné, jako například fenol, kresol, ethylfenol, resorcinol, pyrokatechol, hydrochinon, pyrogallol nebo bisfenol A nebo sloučenina vzorce (I):

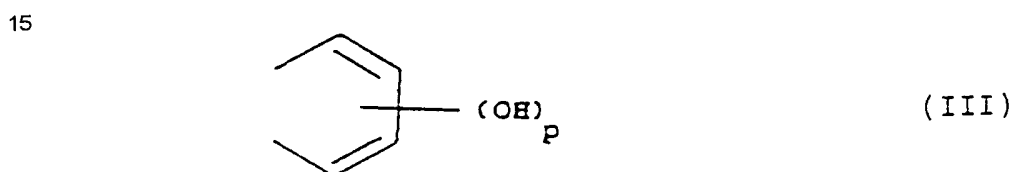


(I)

kde m je 1, 2 nebo 3 a R a R₁ jsou nezávisle zvoleny ze skupiny atom vodíku, halogen, (C₁₋₅)alkyl, hydroxy a karbo(C₁₋₅)alkoxy. S výhodou je možno použít fenol, resorcinol nebo 1-naftol. Konečně sloučeninou (C) je hydroxylovaná aromatická karboxylová kyselina
 5 vzorce (II):



10 kde R₂ je zvoleno ze skupiny atom vodíku, hydroxy, (C₁₋₅)alkoxy, (C₁₋₅)alkyl, hydroxy(C₁₋₅)alkyl, halogen, fenyl a hydroxyfenyl; R₃ má stejný význam jako R₂ s výjimkou atomu vodíku; x a čárkované čáry spolu znamenají buď dvojmocný zbytek kondenzovaný v poloze ortho- s benzenovým kruhem vzorce III:



15 kde p je celé číslo 1 nebo 2, nebo neznamení nic; za
 20 následujících podmínek:

a) jestliže x a čárkované čáry spolu znamenají zbytek vzorce III, alespoň dvě z ortho- a/nebo para- poloh vzhledem k hydroxylové skupině nebo skupinám musí být volné.

25 b) jestliže x a čárkované čáry spolu neznamení nic, alespoň jedna ze skupin R₂ nebo R₃ znamená hydroxy a alespoň dvě z ortho- a/nebo para- poloh vzhledem k hydroxylové skupině nebo skupinám musí být volné. S výhodou se používají kyseliny monohydroxybenzoové jako například kyselina salicylová a kyselina 4-hydroxybenzoová, kyseliny dihydroxybenzoové jako například kyseliny

α -, β - a γ - resorcylové, kyselina 2,3-dihydroxybenzoová, kyselina 2,5-dihydroxybenzoová, monohydroxylované kyseliny alkoxybenzoové jako například kyselina 2-hydroxy-5-metoxybenzoová a kyseliny hydroxynaftoové jako například kyselina 6-hydroxy-2-naftoová.

5 Molární poměry sloučenin (A), (B) a (C) jak definováno výše mohou kolísat ve velmi širokých mezích, což však neovlivňuje vynikající vlastnosti vytvořených prostředků pro potlačení tvorby usazenin podle předkládaného vynálezu. S výhodou jsou molární poměry aldehydu (A), fenolové sloučeniny (B) a aromatické
10 karboxylové kyseliny hydroxysubstituované na aromatickém jádře (C) mezi 0,6 až 1,2 : 0,05 až 0,95 : 0,95 až 0,05. Ještě výhodněji se aldehyd používá v molárním množství nepřevyšujícím součet molárních množství sloučenin (B) a (C). Látky pro potlačení tvorby usazenin podle předkládaného vynálezu mohou být vyrobeny různými
15 způsoby. V prvním provedení se prostředky získávají reakcí sloučenin (A), (B) a (C) ve vodném roztoku ve výše uvedených molárních poměrech v přítomnosti silného alkalického činidla jako například hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného pro provedení reakce při pH v rozmezí od přibližně 8 do přibližně 13,5. Sloučeniny (A), (B)
20 a (C) mohou být vloženy spolu do reakční nádoby. Alternativně se nejprve připraví bazický roztok sloučenin (B) a (C) a potom se po zahřátí na dále uvedené teploty přidá složka (A). Teplota, při které se reakce provádí, je obvykle mezi přibližně 40 a přibližně 120 °C a s výhodou mezi přibližně 70 a přibližně 100 °C. Reakční doby nejsou
25 kritické a mohou mít s výhodou mezi přibližně 1 a přibližně 8 hodinami.

Alternativně se vodný bazický roztok (pH mezi přibližně 8 a přibližně 13,5) sloučeniny (B) nebo sloučeniny (C) přidá k nebo spolu s vodným roztokem sloučeniny (A) při teplotě mezi přibližně 5
30 a přibližně 30 °C. Po míchání 1 až 3 hodiny při pokojové teplotě se přidá bazický roztok (pH jako výše) sloučeniny (C) nebo popřípadě

sloučeniny (B) k takto získané dimethylolové sloučenině a získaná směs se zahřeje na výše uvedenou teplotu na uvedenou dobu. Tyto reakce mohou být také prováděny in situ, totiž na stěnách reaktoru, nebo obecněji na jakékoliv části reakčního systému, který může být ve styku s vinylchloridem nebo vinylacetátem, nebo jejich směsemi v přítomnosti nebo bez přítomnosti jiných monomerů nebo s nimi polymerizovatelných polymerů i ve formě par.

Způsoby výroby látek pro potlačení tvorby usazenin podle vynálezu a takto získané látky pro potlačení tvorby usazenin jsou dalším předmětem vynálezu. Tyto látky jsou polykondenzáty mezi sloučeninami (A), (B) a (C); nemají příliš vysokou molekulovou hmotnost a jejich struktura není dobře definovatelná. Pro účely usnadnění adheze látek pro potlačení tvorby usazenin podle předkládaného vynálezu na ty části reakčního systému, kde se má taková adheze vyskytnout, je možno použít vhodné povrchově aktivní látky nebo filmotvorné látky jako například polyvinylalkoholy s vysokým obsahem hydroxylových skupin. Výhodné jsou polyvinylalkoholy se stupněm hydrolýzy nepřevyšujícím 96 % a viskozitou 4 % roztoku ve vodě 20 mPas nebo více, s výhodou 40 mPas nebo výše, měřeno Höpplerovým viskozimetrem.

Pokud se těchto látek použije, míchají se spolu se získanými látkami pro potlačení tvorby usazenin v množství od přibližně 2 do přibližně 20 % hmotnostních, počítáno na látky potlačující tvorbu usazenin. Kromě již výše uvedených výhod mají popisované látky pro potlačení tvorby usazeniny další výhodu spočívající v tom, že mohou být získány v pevné formě, je možno s nimi snadno manipulovat a snadno je uchovávat. Proto je možno v okamžiku jejich použití na stěny polymerizačního reaktoru nebo dalších částí reakčního systému, kde je tato adheze žádoucí, použít jednu nebo více těchto látek jako takových získatelných výše popsányými způsoby, nebo jednu nebo více

těchto látek v pevném stavu, ze kterých byl připraven vhodný prostředek.

Tento prostředek bude s výhodou v kapalně formě a může být vyroben rozpuštěním jedné nebo více látek pro potlačení tvorby usazenin podle vynálezu ve vodě a bazickém činidle při pH v rozmezí od přibližně 8 do přibližně 13,5, nebo ve vhodném organickém rozpouštědle, popřípadě v přítomnosti povrchově aktivních látek a výše uvedených filmotvorných prostředků.

Koncentrace látek potlačujících tvorbu usazeniny v prostředcích pro použití v rámci vynálezu na stěny reaktoru nebo obecněji reakčního systému je mezi přibližně 0,2 a přibližně 15 %, s výhodou mezi přibližně 0,4 a přibližně 9 % hmotnostních, počítáno na hmotnost roztoku.

Množství látky potlačující tvorbu usazenin podle předkládaného vynálezu, které musí být nanášeno na stěny reaktorů, je poměrně nízké, nepřevyšující 5 g aktivní látky na m^2 povrchu, kdy toto množství není menší než 0,02 g/m^2 povrchu, s výhodou není větší než 3 g/m^2 a menší než 0,1 g/m^2 povrchu.

V případě kapalných vodných prostředků je látka pro potlačení tvorby usazenin po rozpuštění v bazickém činidle, jako například hydroxidu sodném nebo hydroxidu draselném, nebo také pomocí amoniaku nebo nižších alifatických aminů nebo mono- nebo triethanolaminu, obecně nanášena známými způsoby rozprašování vodní parou nebo tlakovým dusíkem, ale může být také nanášena natíráním, nebo v případě vinylchloridu použitím stejného monomeru jako nosiče. Toto nanášení je možno provádět na chladných i horkých stěnách, s použitím předem zahřátých roztoků nebo roztoků při pokojové teplotě, ačkoliv teplota není kritická. Může být také vhodné po nanesení látky pro potlačení tvorby usazenin zahřát vnitřní stěny reakčního systému.

Polymerizace vinylchloridu nebo vinylacetátu, o kterou se jedná v předkládaném vynálezu, je buď homopolymerizace nebo kopolymerizace mezi složkami, v přítomnosti nebo nepřítomnosti jednoho nebo více monomerů nebo polymerů polymerizovatelných s uvedenými složkami, jako jsou například jiné vinylestery nebo aryl,
5 alkyl, nebo cykloalkylestery nenasycených mono- a polykarboxylových kyselin s 3 až 15 atomy uhlíku, jako je methylakrylát, butylmethakrylát, akrylonitril, methakrylonitril, nenasycené diestery jako diethylmaleát, allylestery, jako allylacetát, α -olefiny jako ethylen a propylen,
10 vinylethery a styrenové sloučeniny. Kopolymerizace zahrnuje také polymerizaci vinylchloridu v přítomnosti předem vytvořených polymerů, popřípadě v přítomnosti roubovacích činidel, za vytvoření roubovaných vinylchloridových polymerů. Příklady těchto předem vytvořených polymerů vhodných pro tvorbu roubovaných
15 vinylchloridových polymerů jsou poly-2-ethylhexylakrylát, poly-n-butylakrylát a kopolymery olefinů/vinylesterů, jako jsou kopolymery ethylen/vinylacetát.

Látky pro potlačení tvorby usazenin podle předkládaného vynálezu se ukázaly jako zvláště výhodné v případě vodné suspenzní
20 nebo vodné emulzní polymerizace, ale i v případě blokové polymerizace bylo pozorováno značné snížení míry ulpívání na stěny.

V případě suspenzní homo- a kopolymerizace vinylacetátu a/nebo vinylchloridu mohou být také použity suspendující prostředky s ochrannými vlastnostmi koloidů, jako jsou například částečně
25 hydrolyzované polyvinylacetáty, ethery celulózy, želatina, estery sorbitolu nebo mastných kyselin.

Používaná množství obecně kolísají mezi 0,05 a 2 % hmotnostními, počítáno na celkové množství použitých monomerů.

Při emulzní polymerizaci se jako emulgátory používají
30 povrchově aktivní látky jako polyglykolové ethery nonylfenolu nebo sodné nebo amonné soli C_{12} - C_{18} mastných kyselin alkylfosfátů,

alkylsulfosukcinátů, alkylbenzensulfonátů nebo sulfonovaných olefinů nebo esterů mastných alkoholů s kyselinou sírovou.

Použitá množství budou obvykle v rozmezí mezi 0,05 a 5 % hmotnostními, přepočteno na celkové množství použitých monomerů.

5 Je možno použít jakéhokoliv vhodného iniciátoru polymerizace, který je rozpustný v použitých vinylových monomerech. Příklady těchto katalyzátorů při polymerizaci jsou peroxidy jako lauroylperoxid, acetylcyklohexylsulfonylperoxid, azosloučeniny jako azobis(dimethylvaleronitril) a peroxydikarbonáty jako
10 dicetylperoxydikarbonát, diizopropylperoxydikarbonát, bis-(4-terc-butyl-cyklohexyl)-peroxydikarbonát apod. Tyto iniciátory a jakékoliv další běžné látky mohou být použity v obvyklých množstvích 0,01 až 1 % hmotnostní, vztaženo na celkové množství použitých monomerů. Při emulzní polymerizaci mohou být použity iniciátory rozpustné v oleji,
15 jako jsou diacyl- nebo dialkylperoxidy, jako je lauroyl- nebo benzoylperoxid, perestery jako t-butylperoxypivalát nebo t-butyl-per-2-ethylhexanoát, peroxydikarbonát nebo dicetylperoxydikarbonát nebo ve vodě rozpustné systémy redoxních iniciátorů založených na persulfátech, peroxidu vodíku, hydroperoxidech v kombinaci
20 s disiřičitanem sodným, sulfoxylátem formaldehydu ve formě sodné soli apod.

Pracovní podmínky polymerizace jsou v oboru známy a běžně se používají pro emulzní, suspenzní a blokovou polymerizaci vinylacetátu a vinylchloridu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo
25 nepřítomnosti jednoho nebo více monomerů nebo polymerů, které s nimi polymerizují.

Teploty jsou v rozmezí mezi 40 a 80 °C a tlak je obvykle mezi 0,5 a 1,4 MPas pro vinylchlorid a mezi 65 a 95 °C a atmosférický tlak pro vinylacetát.

30 Vynález budou podrobněji ilustrovat následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Výroba látky potlačující tvorbu usazenin

Do 2 l skleněného reaktoru opatřeného míchadlem, teploměrem
5 a bublinkovým zpětným chladičem bylo vloženo 670 ml vody, 77 g
(0,5 mol) kyseliny 3,5-dihydroxybenzoové [(kyselina α -resorcylová),
sloučenina (C)] a 72 g (0,5 mol) 1-naftolu [sloučenina (B)]. K získané
suspenzi bylo přidáno 62 g (1,55 mol) pelet NaOH a míchání
pokračovalo až do úplného rozpuštění. Potom bylo za trvalého
10 míchání přidáno 90 g 30 % vodného roztoku formaldehydu [sloučenina
(A), 27 g, 0,9 mol] při udržování teploty pod 50 °C. Po ukončení
přidávání byla teplota zvýšena na 85 °C a reakční směs byla
udržována při této teplotě za míchání přibližně 3 hodiny. Byl získán
vodný roztok látky potlačující usazování s hmotnostní koncentrací 20
15 %.

Tento roztok může být po případném ochlazení na pokojovou
teplotu převeden na požadovanou koncentraci pro zamýšlené použití.
Je možno přidat vhodné povrchově aktivní látky nebo filmotvorná
činnidla. Alternativně je možno získat okyselením, filtrací a sušením
20 látku potlačující tvorbu usazeniny v pevném stavu.

Příklady 2 - 7

Postupem popsáním v předcházejícím příkladu byly připraveny
ze stejných výchozích sloučenin (A), (B) a (C) v níže uvedených
25 molárních poměrech vyrobeny látky pro potlačení tvorby usazenin.

Příklad	Sloučenina (C) (mol)	Sloučenina (B) (mol)	Sloučenina (A) (mol)
2	0,1	0,9	0,9
3	0,05	0,95	0,9
4	0,95	0,05	0,9
5	0,25	0,75	0,9
6	0,5	0,5	0,8
7	0,75	0,25	1

Příklad 8

Výroba látky potlačující tvorbu usazenin

- 5 Byl opakován postup podle příkladu 1, přičemž jako výchozí sloučeniny byly použity 0,1 mol kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové (C), 0,9 mol 1-naftolu (B) a 0,9 mol formaldehydu (A).

Příklady 9 - 18

- 10 Postupem popsaným v předcházejících příkladech byly připraveny ze stejných výchozích sloučenin (A), (B) a (C) v níže uvedených molárních poměrech vyrobeny látky pro potlačení tvorby usazenin.

Příklad	(C)	(B)	(A)	(C):(B):(A)
9	C1	1-naftol	formaldehyd	0,5:0,5:0,9
10	C2	1-naftol	acetaldehyd	0,75:0,25:0,9
11	C2	fenol	formaldehyd	0,1:0,9:1
12	C2	hydrochinon	formaldehyd	0,4:0,6:0,9
13	C3	1-naftol	formaldehyd	0,5:0,5:0,9
14	C2	o-kresol	formaldehyd	0,3:0,7:1
15	C4	fenol	formaldehyd	0,95:0,05:1
16	C4	resorcinol	formaldehyd	0,95:0,05:0,9
17	C2	1,3-dihydroxynaftalen	formaldehyd	0,8:0,2:1
18	C2	1,7-dihydroxynaftalen	formaldehyd	0,1:0,9:0,9

C1 = kyselina 2,3-dihydroxybenzoová

C2 = kyselina 3,5-dihydroxybenzoová

5 C3 = kyselina 2,6-dihydroxybenzoová

C4 = kyselina 6-hydroxy-2-naftoová

Příklad 19

Výroba látky potlačující tvorbu usazenin

10 Do 2 l skleněného reaktoru opatřeného míchadlem, teploměrem a bublinkovým zpětným chladičem bylo vloženo 660 ml vody, 13,8 g (0,1 mol) kyseliny 2-hydroxybenzoové [(kyselina salicylová), sloučenina (C)] a 129,6 g (0,9 mol) 1-naftolu [sloučenina (B)].

15 K získanému roztoku bylo přidáno 32 g (0,8 mol) pelet NaOH a míchání pokračovalo až do úplného rozpuštění. Potom bylo za trvalého míchání pomalu přidáno 90 g 30 % vodného roztoku

formaldehydu [sloučenina (A), 27 g, 0,9 mol] při udržování teploty pod 50 °C. Po ukončení přidávání byla teplota zvýšena na 95 °C a reakční směs byla udržována při této teplotě za míchání přibližně 8 hodiny.

Byl získán vodný roztok látky potlačující usazování s hmotnostní koncentrací 20 %.

Tento roztok může být po případném ochlazení na pokojovou teplotu převeden na požadovanou koncentraci pro zamýšlené použití. Je možno přidat vhodné povrchově aktivní látky nebo filmotvorná činidla. Alternativně je možno získat okyselením, filtrací a sušením látku potlačující tvorbu usazeniny v pevném stavu.

Příklad 20 - 23

Výroba látky pro potlačení tvorby usazenin

Látky pro potlačení tvorby usazenin byly vyrobeny použitím způsobů popsaných v předcházejícím příkladu z výchozích sloučenin (A), (B) a (C) uvedených níže. Jsou rovněž uvedeny molární poměry těchto dvou složek.

Příklad	(C):	(B)	(A)	(C):(B):(A)
20	C5	1-naftol	formaldehyd	0,1:0,9:1
21	C6	1-naftol	formaldehyd	0,5:0,5:0,7
22	C6	1-naftol	formaldehyd	0,75:0,25:0,9
23	C6	1-naftol	acetaldehyd	0,25:0,75:0,9

C5 = kyselina 4-hydroxybenzoová

C6 = kyselina 2-hydroxybenzoová

Příklad 24

Výroba látky potlačující tvorbu usazenin

40 g (0,4 mol) 30 % formaldehydu bylo pomalu přidáváno při teplotě mezi 10 - 20 °C k 30,8 g (0,2 mol) kyseliny 3,5-dihydroxybenzoové [kyselina α -resorcylová, sloučenina (C)]
5 rozpuštěné ve 100 g 9 % NaOH. Po ukončení přidávání byla směs míchána 2 hodiny mezi 20 a 25 °C a potom bylo přidáno 36 g (0,25 mol) 1-naftolu rozpuštěného ve 220 g 6,4 % NaOH. Teplota reakční směsi byla zvyšována na 85 až 90 °C a míchání při této
10 teplotě pokračovalo 3 hodiny. Byl získán vodný roztok látky potlačující usazování s koncentrací 20 % hmotnostních.

Tento roztok může být po případném ochlazení na pokojovou teplotu převeden na požadovanou koncentraci pro zamýšlené použití. Je možno přidat vhodné povrchově aktivní látky nebo filmotvorná
15 činidla. Alternativně je možno získat okyselením, filtrací a sušením látku potlačující tvorbu usazeniny v pevném stavu.

Příklad 25

Výroba látky potlačující tvorbu usazenin

20 82 g (0,82 mol) 30 % formaldehydu bylo pomalu přidáváno při teplotě pod 30 °C k 61 g (0,4 mol) kyseliny 2,4-dihydroxybenzoové [kyselina β -resorcylová, sloučenina (C)] rozpuštěné ve 476 g 11 % NaOH. Po ukončení přidávání byla směs míchána 30 min mezi 20 a 30 °C a potom bylo přidáno 72 g (0,5 mol) 1-naftolu rozpuštěného ve
25 400 g vody. Teplota reakční směsi byla zvýšena na 85 °C a míchání při této teplotě pokračovalo 4 hodiny. Byl získán vodný roztok látky potlačující usazování s koncentrací 16 % hmotnostních.

Tento roztok může být po případném ochlazení na pokojovou teplotu převeden na požadovanou koncentraci pro zamýšlené použití.
30 Je možno přidat vhodné povrchově aktivní látky nebo filmotvorná

činidla. Alternativně je možno získat okyselením, filtrací a sušením látku potlačující tvorbu usazeniny v pevném stavu.

Příklady 26 - 29

- 5 Podle postupů popsaných v příkladech 24 a 25 byly vyrobeny následující látky pro potlačení tvorby usazenin z výchozích látek (A), (B) a (C) uvedených níže. Jsou také uvedeny molární poměry těchto tří látek.

Příklad	(C):	(B)	(A)	(C):(B):(A)
26	C7	1-naftol	formaldehyd	0,5:0,4:0,85
27	C7	1-naftol	formaldehyd	0,6:0,4:0,9
28	C2	1-naftol	formaldehyd	0,35:0,65:0,9
29	C2	1-naftol	formaldehyd	0,4:0,6:0,85

- 10 C7 = kyselina 2,4-dihydroxybenzoová
C2 = kyselina 3,5-dihydroxybenzoová

Příklad 30

Polymerizace vinylacetátového monomeru (VAM) ve vodné suspenzi

- 15 Do 25 l reaktoru z nerezové oceli opatřeného zpětným chladičem a kotvovým míchadlem byly vneseny následující složky (hmotnostní díly):

	VAM	100
	voda	50
20	PVOH (26/88)	0,05
	Acetaldehyd	0,4
	Octan sodný	0,1
	Benzoylperoxid	0,03

Směs byla vařena pod zpětným chladičem při atmosférickém tlaku a polymerizace byla prováděna 4 hodiny, dokud nebylo dosaženo konverze 99 %.

5 Tímto postupem byly prováděny jednotlivé polymerizace v přítomnosti a v nepřítomnosti látky potlačující tvorbu usazenin podle předkládaného vynálezu. Látky byly aplikovány v množství 0,3 g/m² povrchu reaktoru. Množství usazeniny bylo určováno po vyprázdnění a vymytí reaktoru jejím odstraněním a zvážením.

10 Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1 a jsou vyjádřeny v dílech na milion (ppm) vzhledem k vloženým monomerům.

Tabulka 1

Příklad	Potahovací látka podle příkladu	Nanesení	Povlak (ppm)
30A	žádná	-	11 800
30B	1	postřik	250
30C	2	postřik	300
30D	3	postřik	300
30E	5	postřik	230
30F	7	postřik	180
30G	10	postřik	370
30H	14	postřik	260
30I	16	páry	80
30L	19	páry	305
30M	20	páry	200
30N	21	páry	280

Podobné výsledky byly získány aplikací látek potlačujících tvorbu usazeniny z příkladů 1, 2, 3, 4, 7, 8, 19, 20 a 21 v množství 0,1 g aktivní složky na m² povrchu reaktoru.

5

Příklad 31

Polymerizace vinylchloridového monomeru (VCM) ve vodné suspenzi

Do 100 l reaktoru z nerezové oceli potaženého zevnitř sklem opatřeného míchadlem typu Pfaudler byly po vytěsnění kyslíku
10 vloženy následující složky (v dílech hmotnostních):

VCM	100
Voda	150
POLIVIC S 404 W™ (3V SIGMA, Itálie)	0,04*
POLIVIC S 808™ (3V SIGMA, Itálie)	0,04*
15 Methylhydroxypropylcelulóza	0,04
Hydrogenuhličitan sodný	0,03
Bis(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát	0,04

* jako aktivní látka

Systém byl zahřát na teplotu 54 °C odpovídající hodnotě K PVC
20 - polymeru přibližně 70, přičemž tlak stoupl na 0,7/0,8 MPa a polymerizace byla prováděna přibližně 7 hodin. Když tlak poklesl o 0,2 až 0,3 MPa, reakce byla zastavena odtažením nezreagovaného monomeru a jeho izolací.

Tímto postupem byly prováděny jednotlivé polymerizace
25 v přítomnosti a nepřítomnosti látek potlačujících tvorbu usazeniny podle předkládaného vynálezu.

Látky potlačující tvorbu usazeniny byly nanášeny v množství 0,5 g/m² povrchu reaktoru. Množství usazeniny bylo určováno po vyprázdnění a vymytí reaktoru jejím shromážděním a zvážením.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 níže a jsou vyjádřeny v ppm vzhledem ke vnesenému monomeru.

Tabulka 2

Příklad	Potahovací látka podle příkladu	Nanesení	Povlak (ppm)
31A	žádná	-	6800
31B	1	postřík	stopy
31C	2	postřík	25
31D	3	postřík	25
31E	4	postřík	10
31F	7	postřík	30
31G	8	postřík	15
31H	13	postřík	stopy
31I	19	postřík	25
31L	20	postřík	10
31M	21	postřík	stopy
31N	25	postřík	nepřítomen
31O	27	postřík	nepřítomen

5

PVC získané z příkladů 31 B, D, F, H a N byly stabilizovány proti termooxidační degradaci stearanem vápenatým a zinečnatým a byly lisovány pod tlakem na destičky s tloušťkou 1,5 mm. Byl měřen index žlutosti (YI) destiček odrazovým spektrofotometrem a byly získány hodnoty uvedené v tabulce 3 níže.

10

Tabulka 3

Příklad	YI
31B	7,6
31D	7,6
31F	7
31H	7,4
31N	7,4

Polymery získané podle předkládaného vynálezu měly lepší vzhled.

5

Příklad 32

Byla provedena stejná polymerizace jako v předcházejícím příkladu postupně čtyřikrát za sebou v nepřítomnosti nebo v přítomnosti látek potlačujících tvorbu usazeniny. Pokud byly tyto
10 látky přítomny, byly nanесeny v množství 0,5 g na m² povrchu reaktoru pouze jednou před první polymerizací. Množství usazeniny bylo stanoveno po vyprázdnění a vymytí reaktoru na konci čtvrté polymerizace, jejím shromážděním a zvážením.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 a jsou vyjádřeny
15 v ppm vzhledem k množství vneseného monomeru.

Tabulka 4

Příklad	Potahovací látka podle příkladu	Nanesení	Povlak (ppm)
32A	žádná	-	13 000
32B	1	postřík	15
32C	2	postřík	60
32D	3	postřík	65
32E	7	postřík	70
32F	13	postřík	20
32G	19	postřík	45
32H	21	postřík	20
32I	8	postřík	stopy
32L	25	postřík	nepřítomen
32M	27	postřík	stopy
32N	28	postřík	nepřítomen

Získané PVC byly stabilizovány proti termooxidační degradaci stearanem vápenatým a zinečnatým a byly lisovány pod tlakem na destičky o tloušťce 1,5 mm. Index žloutnutí změřený u destiček poskytl hodnoty srovnatelné s hodnotami z předcházejícího příkladu.

Příklad 33Kopolymerizace vinylacetátového monomeru (VAM)/vinylestery
ve vodné disperzi

V 25 l nerezovém reaktoru opatřeném zpětným chladičem
5 a kotvovým míchadlem bylo naneseno 30 % směsi monomerů a 50 %
systému redoxního iniciátoru popsaného níže v dílech hmotnostních:

	VAM	70
	Dibutylmaleát	30
	Voda	70
10	Hydroxyethylcelulóza (WP 300)	2
	Ethoxylovaný nonylfenol	2,3
	NaHCO ₃	0,07
	Terc-butylhydroperoxid	0,18
	Sodná sůl sulfoxylátu formaldehydu	0,089

15 Směs byla vařena pod zpětným chladičem při atmosférickém
tlaku a zbývající materiál byl přidán v průběhu 5 hodin při teplotě
85 °C. Po ukončení reakce, ochlazení a vypuštění reaktoru byl reaktor
promyt vodou při 0,5 MPa.

20 Tímto postupem byly prováděny jednotlivé polymerizace
v přítomnosti a v nepřítomnosti látek potlačujících tvorbu usazeniny
podle předkládaného vynálezu. Látky byly aplikovány v množství
0,3 g/m² povrchu reaktoru. Množství usazeniny bylo stanoveno po
vyprázdnění a promytí reaktoru jejím shromážděním a zvážením.

25 Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 5 a jsou vyjádřeny
v ppm vzhledem k vneseným monomerům.

Tabulka 5

Příklad	Potahovací látka podle příkladu	Nanesení	Povlak (ppm)
33A	žádná	-	21 000
33B	1	postřik	stopy
33C	2	postřik	30
33D	5	postřik	30
33E	16	postřik	stopy
33F	19	postřik	25
33G	25	postřik	stopy

Příklad 34

Stejná kopolymerizace jako v předcházejícím příkladu byla
5 opakována třikrát po sobě v nepřítomnosti nebo v přítomnosti látek
potlačujících tvorbu usazeniny podle předkládaného vynálezu. Pokud
byly tyto látky přítomny, byly nanášeny v množství $0,3 \text{ g/m}^2$ povrchu
reaktoru jedenkrát před první polymerizací. Množství usazeniny bylo
zjišťováno po vyprázdnění a vymytí reaktoru na konci třetí
10 polymerizace, jejím shromážděním a zvážením. Získané výsledky jsou
vedeny v tabulce 6 a jsou vyjádřeny v ppm vzhledem k množství
vneseného monomeru.

Tabulka 6

Příklad	Potahovací látka podle příkladu	Nanesení	Povlak (ppm)
34A	žádná	-	38 000
34B	1	postřík	30
34C	2	postřík	70
34D	15	postřík	75
34E	16	postřík	25
34F	19	postřík	60
34G	25	postřík	stopy

Kopolymer získaný z příkladů 34 B, D, E a G byl stabilizován proti termooxidační degradaci stearanem vápenatým a zinečnatým a byl lisován pod tlakem na destičky o tloušťce 1,5 mm. Index žloutnutí (YI) destiček byl měřen odrazovým spektrofotometrem za získání hodnot uvedených v následující tabulce 7.

Tabulka 7

Příklad	YI
34B	8,2
34D	8
34E	8,3
34G	8,4

Získané polymery měly lepší vzhled.

Příklad 35**Polymerizace vinylchloridového monomeru (VCM) ve vodné suspenzi**

Vnitřní stěny nerezového polymerizačního reaktoru o objemu
 5 40 m³ byly potaženy postřikem parou vodným silně alkalickým
 roztokem sloučeniny z příkladu 25, takže bylo poskytnuto množství
 látky potlačující tvorbu usazeniny 0,75 g/m². Potom byly přidány
 následující složky v hmotnostních dílech:

	VCM	100
10	Voda	150
	POLIVIC® S 404 W (3V SIGMA, Itálie)	0,05*
	GOHSENOL® KH 17 (NIPPON GOHSEI, Japonsko)	0,055
	ALCOTEX® 72.5 (REVERTEX, UK)	0,025
	Hydrogenuhličitan sodný	0,03
15	Bis-(4-terc-butylcyklohexyl)-peroxydikarbonát	0,03
	Lauroylperoxid	0,04
	* jako aktivní látka	

Systém byl zahříván na přibližně 54 °C odpovídající hodnotě K
 20 polymeru PVC přibližně 70 s použitím tlaku stoupajícího na 0,7 -
 0,8 MPa a polymerizace byla prováděna přibližně 6 hodin. Když tlak
 poklesl o 0,2 - 0,3 MPa, reakce byla zastavena odvětráním
 a oddělením nezreagovaného monomeru. Bylo provedeno alespoň 80
 následujících polymerizací bez čištění vnitřních stěn reaktoru před
 25 každou polymerizací, ale jednoduchým opláchnutím vodou
 a nanesením látky potlačující tvorbu usazeniny před každou
 polymerizací jak bylo uvedeno výše. Nebyla pozorována žádná tvorba
 usazeniny.

Příklad 36

Polymerizace podle výše uvedeného příkladu byla opakována v nerezovém reaktoru 100 m³ opatřeném zpětným chladičem, přičemž vnitřní steny jak reaktoru tak i zpětného chladiče byly pokryty rozprašováním parou vodným silně alkalickým roztokem sloučeniny podle příkladu 1 pro poskytnutí množství látky potlačující tvorbu usazeniny 0,63 g/m². I v těchto provozních pokusech bylo provedeno alespoň osmdesát následujících polymerizací bez čištění vnitřních stěn reaktoru a chladiče před každou polymerizací, ale s jednoduchým opláchnutím vodou a nanesením látky potlačující tvorbu usazeniny před každou polymerizací, jak bylo uvedeno výše. Nebyla pozorována žádná tvorba usazeniny. Stejné výsledky byly dosaženy použitím látek potlačujících tvorbu usazeniny z příkladů 25 a 27.

15 Příklad 37Polymerizace vinylchloridového monomeru (VCM) ve vodné suspenzi

Vnitřní stěny nerezového polymerizačního reaktoru o objemu 26 m³ byly potaženy postřikem tlakovým dusíkem vodným silně alkalickým roztokem sloučeniny podle příkladu 25, předem zředěným vodou v poměru 1 : 10 (objem : objem), takže bylo poskytnuto množství látky potlačující tvorbu usazeniny 0,75 g/m². Po ukončení nastřikování byly stěny reaktoru zahřáty na 1 minutu na teplotu přibližně 60 °C. Potom byly přidány následující složky v hmotnostních dílech:

25	VCM	100
	Voda	150
	POLIVIC® S 404 W (3V SIGMA, Itálie)	0,04*
	GOHSENOLO® KH 17 (NIPPON GOHSEI, Japonsko)	0,06
	Bis-(4-terc-butylcyklohexyl)-peroxydikarbonát	0,03
30	Lauroylperoxid	0,04

* jako aktivní látka

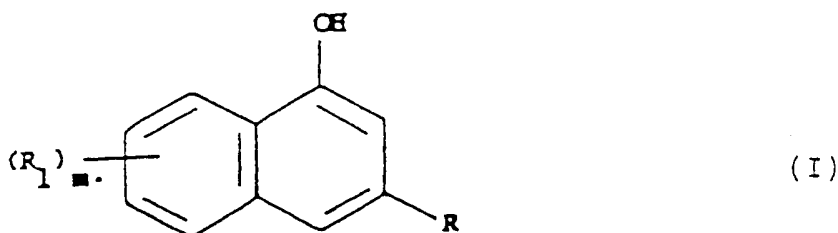
5 Systém byl zahříván na přibližně 59 °C odpovídající hodnotě K
polymeru PVC přibližně 65 s použitím tlaku stoupajícího na 0,8 -
1,0 MPa a polymerizace byla prováděna přibližně 5 hodin. Když tlak
poklesl o 0,2 - 0,3 MPa, reakce byla zastavena odvětráním
a oddělením nezreagovaného monomeru. Bylo provedeno alespoň
osm následujících polymerizací bez čištění vnitřních stěn reaktoru
před každou polymerizací, ale jednoduchým opláchnutím vodou
10 a nanesením látky potlačující tvorbu usazeniny před každou
polymerizací jak bylo uvedeno výše. Nebyla pozorována žádná tvorba
usazeniny. Stejných výsledků bylo dosaženo použitím látek
potlačujících tvorbu usazeniny z příkladů 8 a 24.

15

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

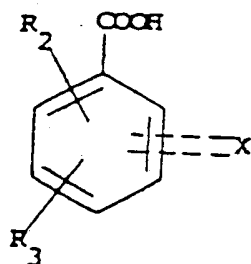
1. Látky pro potlačení tvorby usazenin, vyznačující se tím, že obsahují produkty kondenzace mezi aldehydem, fenolovou sloučeninou a aromatickou karboxylovou kyselinou hydroxylovanou na aromatickém jádře.
2. Látky pro potlačení tvorby usazenin podle nároku 1, vyznačující se tím, že aldehydem je aldehyd schopný kondenzace v polohách ortho- a/nebo para- vzhledem k hydroxylové skupině na aromatickém jádře.
3. Látky pro potlačení tvorby usazeniny podle nároku 1, vyznačující se tím, že fenolovou sloučeninou je mono- nebo polyhydroxylovaný fenol, ve kterém jsou alespoň dvě z ortho- a/nebo para- poloh vzhledem k hydroxylové skupině nebo skupinám volné, nebo je fenolovou sloučeninou sloučenina vzorce (I):



kde m je 1, 2 nebo 3 a R a R₁ jsou nezávisle zvoleny ze skupiny atom vodíku, halogen, (C₁₋₅)alkyl, hydroxy a karbo(C₁₋₅)alkoxy.

4. Látka pro potlačení tvorby usazenin podle nároku 1, vyznačující se tím, že aromatickou karbocyklickou kyselinou hydroxylovanou na aromatickém jádře je sloučenina vzorce II

5

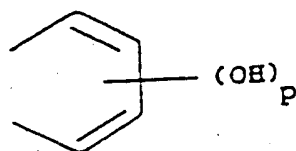


(II)

10

kde R_2 je zvoleno ze skupiny atom vodíku, hydroxy, (C_{1-5}) alkoxy, (C_{1-5}) alkyl, hydroxy (C_{1-5}) alkyl, halogen, fenyl a hydroxyfenyl; R_3 má stejný význam jako R_2 s výjimkou atomu vodíku; x a čárkované čáry spolu mohou znamenat buď dvojmocný radikál kondenzovaný v poloze ortho- s benzenovým kruhem vzorce III:

15



(III)

kde p je celé číslo 1 nebo 2, nebo neznámají nic;

20

za následujících podmínek:

a) jestliže x a čárkované čáry spolu znamenají zbytek vzorce III, alespoň dvě z ortho- a/nebo para- poloh vzhledem k hydroxylové skupině nebo skupinám musí být volné.

25

b) jestliže x a čárkované čáry spolu neznámají nic, alespoň jedna ze skupin R_2 nebo R_3 znamená hydroxy a alespoň dvě z ortho- a/nebo para- poloh vzhledem k hydroxylové skupině nebo skupinám musí být volné.

5. Látka pro potlačení tvorby usazenin podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e je v kyselé formě nebo ve formě odpovídajících solí s bazickými činidly.
- 5 6. Způsob výroby látky pro potlačení tvorby usazenin podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje reakci aldehydu, fenolové sloučeniny a aromatické karboxylové kyseliny hydroxylované na aromatickém jádře v přítomnosti silného alkalického činidla při 10 teplotě od přibližně 40 do přibližně 120 °C po dobu od přibližně 1 do přibližně 8 hodin.
- 15 7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e aldehyd, fenolová sloučenina a aromatická karboxylová kyselina hydroxylovaná na aromatickém jádře reagují v molárních poměrech v rozmezí od 0,6 až 1,2 : 0,05 až 0,95 : 0,95 až 0,05,
- 20 8. Způsob podle některého z nároků 6 a 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e nejprve aldehyd reaguje s fenolovou sloučeninou nebo alternativně s aromatickou karboxylovou kyselinou hydroxylovanou na aromatickém jádře, a takto získaná dimethylolová sloučenina potom reaguje s karboxylovou kyselinou hydroxylovanou na aromatickém 25 jádře, popřípadě s fenolovou sloučeninou.
9. Látky potlačující tvorbu usazenin podle některého z nároků 1 až 5 získatelné způsobem podle některého z nároků 6 až 8.

10. Prostředek s účinkem proti tvorbě usazenin, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje jednu nebo více látek potlačujících tvorbu usazenin podle některého z nároků 1, 2, 3, 4, 5 nebo 9 a vhodný nosič.

5

11. Prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e nosičem je kapalina.

10

12. Použití jedné nebo více látek potlačujících tvorbu usazeniny podle některého z nároků 1, 2, 3, 4, 5 nebo 9 při polymerizaci vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo v nepřítomnosti jiných s nimi polymerizovatelných monomerů nebo polymerů.

15

13. Způsob potlačení tvorby usazeniny při polymerizaci vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo v nepřítomnosti jiných s nimi polymerizovatelných monomerů nebo polymerů, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje potahování vnitřních stěn polymerizačního reaktoru jednou nebo více látek potlačujících tvorbu usazeniny podle některého z nároků 1, 2, 3, 4, 5 nebo 9.

20

25

14. Způsob polymerizace vinylchloridu nebo vinylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti nebo v nepřítomnosti jiných s nimi polymerizovatelných monomerů nebo polymerů, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se provádí v reaktoru, jehož vnitřní stěny jsou potaženy jednou nebo více látek potlačujících tvorbu usazeniny podle některého z nároků 1, 2, 3, 4, 5 nebo 9.

13.08.99

- 32 -

15. Polymery a kopolymery získané způsobem podle nároku 14.

5 16. Polymerizační reaktor, jehož vnitřní stěny jsou potaženy jednou nebo více látkami potlačujícími tvorbu usazeniny podle některého z nároků 1, 2, 3, 4, 5 nebo 9.

Zastupuje: