

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

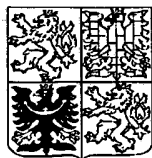
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

351-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02. 02. 99**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **05.02.98**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **98/39606**

(33) Země priority: **JP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 2/00
C 08 F 10/00

(71) Přihlášovatel:

SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD., Tokyo, JP;

(72) Původce:

Shimizu Toshihide, Urayasu-shi, JP;

Watanabe Mikio, Ibaraki-keni, JP;

Noguki Genji, Ibaraki-kenn, JP;

(74) Zástupce:

Jírotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha
7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby polymeru polymerací
monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou**

(57) Anotace:

Způsob výroby polymerů polymerací monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou v polymerační nádobě s povlakovým filmem bránícím tvorbě polymerních úsad na površích jejich vnitřních stěn a jiných površích. Povlakový film se tvoří nanášením první povlakové kapaliny obsahující sloučeninu vybranou ze skupiny, jež sestává z aromatické sloučeniny s 5 nebo více konjugovanými p vazbami a z heterocyklické sloučeniny s 5 nebo více konjugovanými p vazbami a potom nanesením druhé povlakové kapaliny na vrstvu první. První i druhá povlaková kapalina se nanáší pomocí páry jako nosiče. Druhá vrstva má povrch, který po uvedení do styku s roztokem směsi vody a monomeru vinylchloridu v hmotnostním poměru 1:1 při 50°C na 1 hod. vykazuje směšovací úhel s vodou menší než 60°. Tento způsob může zkrátit čas potřebný pro vytvoření povlakového filmu a tím zlepšit produktivitu, může zvýšit účinnost prevence tvorby polymerních úsad, může zmenšit příměs zbarvených částic do polymerních produktů získaných tímto způsobem, může ome-

zít tvorbu rybích ok a počáteční obarvování vytvořených produktů a může zlepšit kvalitu polymerních produktů a z nich tvářených nebo lisovaných finálních výrobků.

CZ 351-99 A3

08.03.99

Způsob výroby polymeru polymerací monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu polymerace, který může předejít tvorbě úsad na površích vnitřních stěn a jiných míst polymerační nádoby a může poskytnout polymery v dobré kvalitě při způsobu výroby polymeru polymerací monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou v polymerační nádobě.

Dosavadní stav techniky

Jak je známo, při způsobech výroby polymerů polymerací monomerů v polymeračních nádobách vzniká problém, že mohou přilnout k povrchům vnitřních stěn polymerační nádoby v podobě úsad.

Tyto úsady polymerů nalepené na površích vnitřních stěn polymerační nádoby a na jiných površích mohou způsobit snížení výtěžku polymerů, snížení chladicí účinnosti polymeračních nádob a snížení kvality produktu, když se tyto nalepené polymerní úsady oddělí a smísí se s produkty polymerace, a také mohou způsobit nesnáze při časově a pracovně náročném odstraňování polymerních úsad.

Kromě toho, protože polymerní úsady obsahují nezureagované monomery, je zde možnost, že pracovní obsluha může utrpět zdravotní poškození.

Proto se navrhuje při polymeraci monomerů s ethylenickou dvojnou vazbou, s cílem zabránit vzniku polymerních úsad na površích vnitřních stěn polymeračních nádob a na jiných površích, způsoby prevence nalepení (tvorby) polymerních úsad jednostupňovým povlákáním (dále "způsob jednostupňového povlákání"), přičemž lze jako příklad uvést způsob, při němž se povrchy vnitřních stěn polymeračních nádob, míchadla a další povrchy povlákají jako



ochranným prostředkem proti vzniku polymerních úsad polárními organickými sloučeninami jako jsou aminy, sloučeniny chinonu nebo aldehydy, nebo barvou či pigmentem (Japonská patentová přihláška (kokoku) č. 45-30343 a 45-30835), způsob, při němž se povléká polární organickou sloučeninou nebo barvou upravenou solí kovu (Japonská patentová přihláška (kokoku) č. 52-24953), způsob, při němž se povléká směsí sloučeniny, jež je dárcem elektronu a sloučeniny, jež je příjemcem elektronu (Japonská patentová přihláška (kokoku) č. 53-28347), způsob, při němž se povléká produktem kondenzační reakce mezi 1-naftolem a formaldehydem (Japonská patentová přihláška zveřejněná před průzkumem (kokai) č. 57-164107), způsob, při němž se povléká reakčním produktem kondenzace fenolické sloučeniny s formaldehydem (Japonská patentová přihláška zveřejněná před průzkumem (kokai) č. 57-192413), způsob, při němž se povléká polyaromatickým aminem (Japonská patentová přihláška (kokoku) č. 59-16561), způsob, při němž se povléká produktem vnitřní kondenzace vícemocného fenolu nebo naftolu (Japonská patentová přihláška zveřejněná před průzkumem (kokai) č. 54-7487), způsob, při němž se povléká reakčním produktem kondenzace ketonové pryskyřice s fenolickou sloučeninou (Japonská patentová přihláška zveřejněná před průzkumem (kokai) č. 62-236804), způsob, při němž se povléká pastovitým reakčním produktem kondenzace aromatického aminu s aromatickou nitrosloučeninou (Japonská patentová přihláška (kokoku) č. 60-30681) a způsob, při němž se povléká reakčním produktem kondenzace aromatického aminu a sloučeniny chinonu (Japonská patentová přihláška zveřejněná před průzkumem (kokai) č. 61-7309).

V případě ochranných povlaků proti tvorbě úsad získaných jednostupňovým způsobem mají úsady sklon vytvářet

se při polymeraci v polymerační nádobě na površích v sousedství fázového rozhraní plyn/kapalina, nebo v závislosti na složení polymerační reakční směsi mají úsady sklon se tvořit na celém povrchu stěn. Je známo, že v zájmu prevence lze přimísit do povlakové kapaliny obsahující prostředek bránící tvorbě polymerních úsad polymerní sloučeninu rozpustnou ve vodě jako například amfoterní polymerní sloučeninu, kationaktivní polymerní sloučeninu nebo polymerní sloučeninu obsahující hydroxylovou sloučeninu; anorganický koloid; nebo sloučeninu nemající afinitu k monomerům, jako je například anorganická sůl, například sůl alkalického kovu (v dalším "pomocné činidlo bránící vzniku polymerní úsady"). Tyto jednostupňové způsoby povlékání jsou účinné pro prevenci vytváření polymerních úsad při polymeraci monomerů s ethylenickými dvojnými vazbami v polymeračních nádobách.

V případech, kdy nelze jednostupňovým způsobem povlékání dosáhnout uspokojivého výsledku v prevenci tvorby polymerní úsady, se navrhuje dvoustupňový způsob povlékání (v dalším "způsob dvoustupňového povlékání") pro prevenci tvorby polymerních úsad, který zahrnuje a) povlékání povlakovou kapalinou obsahující výše popsané činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad za vzniku první vrstvy a b) povlékání první vrstvy povlakovou kapalinou obsahující výše uvedené pomocné činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad za vzniku druhé vrstvy (Japonská patentová přihláška zveřejněná před průzkumem (kokai) č. 3-74404, 2-80403, 2-80402, 2-80401 a 2-47102).

Stejně jako při jednostupňovém způsobu povlékání i při dvoustupňovém způsobu povlékání pro prevenci tvorby polymerních úsad se běžně jako způsobu povlékání používá povlékání nástřikem s ohledem na produktivitu a

technologickou proveditelnost.

Při jednostupňovém způsobu povlékání nanášením ochranného činidla proti tvorbě polymerních úsad nástřikem, se povlakový film tvoří způsobem zahrnujícím následující stupně 1 až 3.

Stupeň 1: povlaková kapalina obsahující prostředek pro prevenci tvorby polymerních úsad se nanáší na povrchy vnitřních stěn polymerační nádoby a další povrchy, s nimiž monomer přichází do styku.

Stupeň 2: Povlečené povrchy se suší za vzniku suchého filmu.

Stupeň 3: Takto vytvořený povrch povlakového filmu se omyje pro odstranění nadbytečné povlakové kapaliny.

Při dvoustupňovém způsobu povlékání zahrnujícím nanášení nástřikem činidla pro prevenci tvorby polymerních úsad a nanášení nástřikem pomocného činidla pro prevenci tvorby polymerních úsad se i při druhém stupni povlékání užívá výše uvedené tvorby povlakového filmu zahrnující tytéž stupně 1 až 3.

Když se použije výše uvedeného povlékání nástřikem, povrchy nárazek (míchacích vložek) uvnitř nádob a lopatek míchadla umístěných proti povrchům vnitřních stěn polymeračních nádob zaujímají vůči trysce rozstřikovacího zařízení mrtvý úhel. Protože je nesnadné nanést povlakovou kapalinu na povrchy dílů nedostupných pro postřik z takto umístěné trysky, činidlo pro prevenci polymerních úsad se na ně nemůže nanášet stejně jako na povrchy, jež jsou vystaveny nástřiku. Proto je obtížné vytvořit stejnoměrný povlakový film na površích jednak dobře, jednak špatně vystavených nástřiku. Jestliže se má vytvořit i na površích chráněných před nástřikem povlakový film v množství dostatečně účinném, aby se předešlo tvorbě polymerních úsad, nelze se vyhnout

použití povlakové kapaliny obsahující činidlo bránící vzniku polymerní úsady ve větším množství než pro ostatní povrchy. Z toho plyne, že na povrchy vystavené nástřiku se nanese nadbytečné množství ochranného činidla. Proto takto vzniklý povlakový film měl nestejnou tloušťku povlaku a v některých místech měl povlakový film větší tloušťku než bylo nutno.

Vytváření povlakových filmů na ochranu proti tvorbě polymerních úsad nástřikem také vykazovalo následující problémy.

(1) Obvykle se nanáší povlakový film obsahující ochranný prostředek proti tvorbě polymerních úsad před polymerací každé vsázky. Protože běžně jsou činidla pro prevenci tvorby polymerních úsad zbarvená, nanáší se činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad opakovaně před mnohonásobně opakovanými vsázkovými polymeracemi, takže povlakový film může mít místy velkou tloušťku. Může se stát, že část tlustého povlakového filmu se odtrhne a smísí se s reakční směsí, nebo se činidlo na ochranu proti tvorbě úsad nanese jako povlak na polymerní úsady již vytvořené na površích vnitřních stěn polymerační nádoby a jiných a spolu s částí úsady se odtrhne a smísí se s výslednými polymeračními produkty. To může způsobit, že se do vytvářených výrobků vnesou zbarvené částice nebo se vytvoří rybí oka, nebo se sníží kvalita výrobku nežádoucím způsobem, jakým je například značná počáteční změna zbarvení (initial discoloring) vytvořeného výrobku.

(2) Jak výše uvedeno, nelze považovat za příliš uspokojivý výsledek ochrany před tvorbou polymerních úsad na površích v polymerační nádobě chráněných před nástřikem nebo umístěných v nepříznivém úhlu vůči trysce rozstřikovacího zařízení, protože se tam činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad musí použít v podstatně větším množství než

na ostatních površích.

(3) Povlákání nástřikem vyžaduje stupeň sušení, při němž se suší povlečené povrchy, což zvyšuje časové nároky na vytváření povlakového filmu činidla pro prevenci tvorby polymerní úsady. Proto se v zájmu zlepšení produktivity uvažuje o zkrácení doby potřebné pro vytvoření povlakového filmu.

Jako opatření pro odstranění výše uvedených nevýhod při povlákání nástřikem se navrhuje způsob, při němž se povlaková kapalina obsahující činidlo pro prevenci tvorby polymerní úsady nanáší s použitím vodní páry jako nosiče (v dalším "parní povlákání") (Japonská patentová přihláška (kokoku) č. 1-5044). Při tomto způsobu se jako povlakové kapaliny používá povlakové kapaliny obsahující činidlo pro prevenci tvorby polymerní úsady buď samotné, nebo se užívá povlakové kapaliny, k níž se přidá pomocné činidlo pro prevenci tvorby polymerní úsady.

Toto parní povlákání má následující výhody.

- (1) S použitím povlakové kapaliny v malém množství se může vytvořit tenký a uniformní povlakový film činidla pro prevenci tvorby úsad schopný účinně zabránit tvorbě úsad.
- (2) Povlakový film činidla pro prevenci tvorby polymerní úsady potřebný pro prevenci vzniku úsad se může vytvořit s použitím povlakové kapaliny v malém množství, a to i v místech, jež jsou v polymerační nádobě chráněna před nástřikem nebo zaujímají nepříznivý úhel vůči trysce rozstřikovacího zařízení. Takto lze i v těchto místech dosáhnout ochranného účinku proti úsadám.
- (3) Při tvorbě povlakového filmu je stupeň sušení zbytečný, takže lze zkrátit čas potřebný pro vytvoření povlakového filmu činidla bránícího tvorbě polymerní úsady.

Při parním povlákání se povlaková kapalina a pára totiž

smísí, takže se povlaková kapalina transportuje párou a může se použít na povrchy vnitřních stěn polymeračních nádob a jiné povrchy. Proto se koncentrace činidla pro ochranu proti tvorbě polymerní úsady v povlakové kapalině stanovuje se zřetelem k tomu, že roztok se zředí párou. Běžně se koncentrace činidla pro prevenci tvorby polymerní úsady stanoví na 4 až 40tinásobek koncentrace pro nanášení nástřikem, třebaže potřebné množství činidla pro prevenci tvorby polymerní úsady je při parním povlékání přibližně stejné jako při povlékání nástřikem.

V rozporu s těmito výhodami jsou s parním povlékáním problémy v těchto bodech.

(1) Třebaže parní povlékání umožňuje stejnoměrné povlékání v polymerační nádobě, prevence polymerních úsad na rozhraní mezi plynnou a kapalnou fází může být nedostatečná.

(2) V důsledku nedostatečné prevence úsad polymeru v okolí rozhraní plynné a kapalné fáze rostou při opakování polymeračních operací polymerní úsady v okolí rozhraní. Část vytvořených úsad se od vnitřního povrchu polymerační nádoby může při polymeraci odtrhnout a spojit se s polymerním výrobkem v podobě rybích ok.

(3) Při opakování vsázkových polymerací se činidlo na ochranu proti tvorbě polymerních úsad opakovaně nanáší jako povlak na vnitřní povrchy polymerační nádoby. Proto postupně roste tloušťka vrstvy činidla pro prevenci tvorby polymerních úsad. Při polymeraci se část této tlusté vrstvy činidla může odtrhnout a spojit se s polymerním produktem za vzniku zbarvených částic. Tyto zbarvené částice zhorší charakteristiky ovlivňující možnosti prevence počáteční změny zbarvení a zvláště index jasu L polymerních produktů.

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je poskytnout způsob výroby polymeru polymerací monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou, který může zkrátit dobu potřebnou pro vytváření povlakových filmů činidel pro prevenci tvorby polymerních úsad a tím zlepšit produktivitu, může zlepšit účinek prevence proti tvorbě polymerních úsad, může omezit příměsi zbarvených částic do polymerních výrobků získaných těmito způsoby, může zmenšit tvorbu rybích ok a počáteční změnu zbarvení vytvořených výrobků a může zlepšit kvalitu polymerních produktů a z nich tvářených nebo lisovaných výrobků.

Výše uvedeného cíle může být dosaženo způsobem výroby polymeru s ethylenickou dvojnou vazbou v polymerační nádobě, přičemž

uvedená polymerační nádoba má povlakový film bránící tvorbě polymerní úsady na površích vnitřní stěny a dalších površích s nimiž monomer přichází do styku při polymeraci;

uvedený povlakový film obsahuje první vrstvu vytvořenou na uvedených površích vnitřní stěny a ostatních površích a druhou vrstvu vytvořenou na této první vrstvě;

uvedená první vrstva je vytvořena nanesením povlaku z první povlakové kapaliny obsahující sloučeninu vybranou ze skupiny, kterou tvoří aromatická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami a heterocyklická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami pomocí páry jako nosiče a uvedená druhá vrstva se vytvoří povlečením druhé povlakové kapaliny na první vrstvu pomocí páry jako nosiče; a

uvedená druhá vrstva má povrch vytvářející smáčecí úhel s vodou menší než 60° poté co jeho povrch přišel na 1 hodinu při 50°C do kontaktu se směsí vody a monomeru vinylchloridu v hmotnostním poměru 1:1.

Při způsobu polymerace podle tohoto vynálezu lze zkrátit dobu potřebnou pro vytvoření povlakových filmů

činidel chránících před tvorbou polymerních úsad a rovněž lze při polymeraci monomerů s ethylenickou dvojnou vazbou účinně bránit tvorbě polymerních úsad nejen na vnitřních površích polymerační nádoby v části smáčené kapalnou fází, ale i na míchadlech, těch površích narážek, které jsou obráceny k povrchům stěn a v blízkosti rozhraní mezi plynnou a kapalnou fází na vnitřním povrchu nádoby. Tím lze zlepšit kvalitu polymerních produktů a omezit příměsi zbarvených částic do polymerů a při výrobě folií ze vzniklých polymerů lze omezit vznik rybích ok a zlepšit charakteristiky ovlivňující možnosti prevence počáteční změny zbarvení.

Přehled obrázků na výkresech

V připojených obrázcích

Obrázek 1 schematicky ilustruje sestavu polymeračního zařízení;

Obrázek 2 schematicky ilustruje sestavu jiného polymeračního zařízení.

Stručný popis výhodných provedení

Tento vynález se v dalším popisuje podrobněji. Činidlo na ochranu proti tvorbě polymerních úsad se zde často bude jednoduše nazývat "činidlo proti tvorbě úsad".

Povlakový film na ochranu proti tvorbě úsad v tomto vynálezu tvoří první vrstva vytvořená na površích vnitřní stěny polymerační nádoby a dalších površích a druhá vrstva vytvořená na první vrstvě.

[První vrstva povlakového filmu]

Aromatická sloučenina a heterocyklická sloučenina použité v povlakové kapalině tvořící první vrstvu mají 5 nebo více konjugovaných π vazeb. V této specifikaci " π vazby" znamená dvojné vazby nebo trojné vazby jako například $C=C$, $C\equiv C$, $N=N$, $C=N$, $C=S$ a $C=O$ a termínem "konjugované π vazby" se míní řada π vazeb, v nichž jsou páry sousedních dvojných vazeb navzájem spojeny jednoduchou vazbou a všechny π vazby mají vzájemně konjugovaný vztah. Aromatická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami a heterocyklická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými vazbami jsou zde v některých případech společně označovány skupinovým názvem "sloučenina s konjugovanými π vazbami". Těchto 5 nebo více π vazeb přítomných ve sloučeninách s konjugovanými π vazbami může tvořit jedinou konjugovanou skupinu nebo dvě i více konjugovaných skupin.

- Aromatická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami:

Aromatická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami může zahrnovat benzenové deriváty, naftalenové deriváty, polynukleární aromatické sloučeniny, chinony, aromatické sloučeniny jiného než benzenového typu a

kondenzační produkty aromatických sloučenin s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností, čímž se zde rozumí hmotnostně průměrná molekulová hmotnost zjišťovaná u polystyrenu gelovou permeační chromatografií, 500 a více.

V první skupině derivátů benzenu sem lze zahrnout:

fenoly a jejich deriváty, jako je 3,7-dioxy-10-methylxanthen a oxyanthrachinon;

aromatické aminy a jejich deriváty, jako je chinolin, karbazol, o-fenanthrolin, p-fenanthrolin, 3,6-diaminoakridin, 3-aminofenothiazin, 2-aminofenazin, fenothiazin, 2-oxy-4-methylchinolin;

nitro- a nitrosoderiváty jako je fenazin, fenazinoxid, 1-fenylazo-2-naftol, trifenylendioxadin a 4-nitroxanthon;

aromatické aldehydy jako benzoflavin;

benzenové deriváty, které mají navíc jeden substituent jiný než aldehydovou skupinu, jako 1-oxy-2,4-dimethylfluoron, 3-fenylkumaron, ethylkumarin-3-karboxylát, 3-acetylkumarin, 5-chloro-3-(4-oxyfenyl)anthranyl a 3-nitroakridon;

benzenové deriváty mající navíc jiný substituent než acylovou skupinu, jako je xanthon, 2-benzoylxanthon, xanthen a fluoren;

benzenové deriváty a toluenové deriváty se třemi nebo více různými substituenty, jako je 7-acetoxy-8-methoxy-3-(2-nitrofenyl)karbostyryl; a

aralkylové sloučeniny jako 9-benzylakridin;

diazosloučeniny a azosloučeniny jako jsou 1,1'-azonaftalen a azoxyfenol.

V další skupině naftalenových derivátů lze uvést:

alkyl-, alkenyl- a fenyl-naftaleny, jako 2-

methylnaftalen, 1-ethylnaftalen, 2-ethylnaftalen a 1,2-dimethylnaftalen;

dinaftyly jako 1,1'-dinaftyl, 1,2'-dinaftyl a 2,2'-dinaftyl;

naftylarylmethany jako 1-benzylnaftalen, 2-benzylnaftalen, 1-(α , α -dichlorbenzyl)naftalen, difenyl- α -naftylmethan, difenyl- β -naftylmethan a di- α -naftylmethan;

naftylarylethany jako 1,2-di- α -naftylethan a 1,2-di- β -naftylethan;

hydronaftaleny jako 1,2-dihydronaftaleny, 1,4-dihydronaftalen a 1,2,3,4-tetrahydronaftalen;

nitronaftaleny a jejich deriváty jako je nitromethylnaftalen, nitroalkylnaftalen, nitrofenylnaftalen, halonitronaftalen, halodinitronaftalen, nitrosonaftalen, diaminonaftalen, triaminonaftalen a tetraaminonaftalen;

halogenované naftaleny jako 1-fluoronaftalen, 1-chloronaftalen a 1-chloro-3,4-dihydronaftalen;

naftylhydroxylaminy, naftylpyraziny a naftylkarbamidy jako α -naftylhydroxylamin, β -naftylthiohydroxylamin, N-nitroso- α -naftylhydroxylamin, α -naftylhydrazin a 1,2-dibenzokarbazol;

aralkylové sloučeniny na bázi naftalenu jako dibenzoanthracen, acenaften, difenylnaftylchlormethan a nitromethylnaftalen;

naftoaldehydy a jejich deriváty jako α -naftoaldehyd a 2-(2,4-dinitrofenyl)-1-(α -naftyl)ethylen;

acetonafteeny a benzoylnafteeny jako 1,2:5,6-dibenzanthracen, 2'-methyl-2,1'-dinaftylketon, 2-methyl-1,1'-dinaftylketon a styryl-2-naftylketon.

Ve skupině vícejaderných aromatických sloučenin zde lze

uvést:

anthraceny a jejich deriváty jako anthracen, 1,2-dihydroanthracen, 1-chloranthracen, 1,4-dichloranthracen, 1-nitroanthracen, 9,10-dinitroanthracen, 1-aminoanthracen, 2-dimethylaminoanthracen, 2-anilinoanthracen, 9-methylaminoanthracen, 1,4-diaminoanthracen;

fenanthreny a jejich deriváty jako je fenanthren, 9,10-dihydrofenanthren, 1,2,3,4-tetrahydrofenanthren a 1-chlorofenanthren;

fenanthrenchinony jako fenanthren-1,2-chinon a fenanthren-1,4-chinon a

vícejaderné aromatické sloučeniny a jejich deriváty jako je pentacen, hexacen, benzofenanthren, benzo(a)anthracen, pyren a koronen.

Ve skupině chinonů a jejich derivátů zde mohou být zahrnuty:

naftochinony a jejich deriváty jako je 1,2-naftochinon, 3-oxy-2,2'-binaftyl-1,4:3',4'-dichinon, 5,6-benzochinoxalin, 1,2-benzofenazin, 2-benzoazo-1-naftol, 4-(2,4-dioxyfenyl)-1,2-dioxynaftalen, 4-(3,4,5-trioxyfenyl)-1,2-dioxynaftalen a 1,4-naftol, a

anthrachinony a jejich deriváty jako 1,2-anthrachinon, 2,3-anthrachinon, 1,4-anthrachinon, alizarin, chinizarin, chrysazin, hystazarin, anthraflavin, isoanthraflavin, anthragallol, purpurin, oxyanthrarufin, oxychrysazin, oxyflavopurpurin, chinazarin, alizarinpentacyanin a purpurin.

Kromě toho zde mohou být zahrnuty jako aromatické sloučeniny jiné než na bázi benzenu například azulen, cyklodekapentan, cyklotetradekaheptan, cyklooktadekanonaen,



cyklotetrakosadodekaen, heptalen, fulvalen, seskvifulvalen, heptafulvalen, a perinaften.

Kondenzační produkty aromatických sloučenin s molekulovou hmotností 500 a více mohou výhodně být kondenzační produkty aromatických sloučenin s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností od 500 do 70.000 a více, výhodně od 1.500 do 30.000.

Vhodné kondenzační produkty aromatických sloučenin zahrnují níže uvedené sloučeniny, například:

Kondenzační produkty aldehydová sloučenina/aromatická hydroxysloučenina

Kondenzační produkt aldehydová sloučenina/aromatická hydroxysloučenina je kondenzační produkt aldehydové sloučeniny a aromatické hydroxysloučeniny. Použití takových kondenzačních produktů aldehydová sloučenina/aromatická hydroxysloučenina jako činidla na ochranu proti tvorbě polymerních úsad se popisuje například v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 57-192413, Japonské patentové přihlášce (kokoku) č. 6-62709, Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 57-164107 a WO 98/24820.

Aldehydové sloučeniny zahrnují například formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butylaldehyd, akrolein, krotonaldehyd, benzaldehyd, furfural, fenylacetaldehyd, 3-fenylpropionaldehyd a 2-fenylpropionaldehyd. Z

technologického a ekonomického hlediska jsou výhodné formaldehyd a acetaldehyd.

Aromatické hydroxysloučeniny zahrnují například sloučeniny dihydroxybifenyly, naftolu, fenolické sloučeniny, taniny a dimerní sloučeniny 2,3-dihydroxynaftalenu.

Příklady dihydroxyfenylových sloučenin zahrnují 2,2'-

dihydroxybifenyl, 2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethylbifenyl, 2,2'-dihydroxy-4,4',5,5'-tetramethylbifenyl, 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichlorbifenyl, 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichlorhexylbifenyl a 2,2'-dihydroxy-5,5'-di-terc.butylbifenyl. Z hlediska průmyslové aplikace se preferuje obzvláště 2,2'-dihydroxybifenyl.

Příklady sloučenin naftolu zahrnují 1-naftol, 2-naftol, 1,3-dihydroxynaftalen, 1,5-dihydroxynaftalen, 1,7-dihydroxynaftalen, 6-hydroxy-2-naftoovou kyselinu, 2-hydroxy-1-naftoovou kyselinu, 1-hydroxy-2-naftoovou kyselinu a 1-hydroxy-8-naftoovou kyselinu.

Příklady fenolických sloučenin představují fenol, kresol, pyrogallol, hydroxyhydrochinon, resorcin, katechol, hydrochinon, bisfenol-A, hydroxybenzoová kyselina, dihydroxybenzoová kyselina, 2-hydroxy-5-methoxybenzoová kyselina a salicylová kyselina.

Příklady taninů představují tanin (kyselina tříslová), čínský gallotanin, turecký gallotanin, škumpový tanin, kebračový tanin, tomelový tanin (shibuol).

Dimerní sloučeniny 2,3-dihydroxynaftalenu zahrnují například 2,3,2',3'-tetrahydroxybinaftyl.

Výše uvedené kondenzační produkty aldehydů s aromatickými hydroxysloučeninami se mohou připravovat reakcí těchto reaktivních složek ve vhodném médiu za přítomnosti katalyzátoru, obvykle při pokojové teplotě až do teploty 200 °C po dobu 2 až 100 h, výhodně při 30 až 15 °C po dobu 3 až 30 hodin. Každá z těchto aromatických hydroxysloučenin a aldehydových sloučenin se může použít buď samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Médium, v němž se výše uvedená kondenzační reakce provádí, zahrnuje například vodu nebo organická rozpouštědla jako alkoholy, ketony a estery. Organická rozpouštědla zahrnují například alkoholy jako je methanol, ethanol a

propanol; ketony jako je aceton a methylethylketon; a estery jako methylacetát a ethylacetát.

Médium, v němž se výše uvedená kondenzační reakce provádí, má pH v rozmezí obvykle od 1 do 13 a ústoje lze použít bez jakýchkoliv omezení.

Katalyzátory použité ve výše uvedených kondenzačních reakcích zahrnují například kyselé katalyzátory jako je kyselina sírová, chlorovodíková kyselina, chloristá kyselina, p-toluensulfonová kyselina, methansulfonová kyselina a trifluormethansulfonová kyselina; také zásadité katalyzátory jako NaOH, KOH a NH_4OH .

Poměr aldehydu k aromatické hydroxysloučenině použitý při kondenzaci závisí na typech aldehydové sloučeniny, použitém rozpouštědle a katalyzátoru, reakční době, reakční teplotě a pod. Všeobecně platí, že je výhodné použít 0,1 až 10 molů aldehydové sloučeniny na 1 mol aromatické hydroxysloučeniny.

Kondenzační produkty pyrogallol/aceton

Kondenzační produkt pyrogallol/aceton je kondenzační produkt pyrogallolu s acetonem, přičemž je molární poměr pyrogallolu k acetonu obvykle v rozmezí od 1/0,1 do 1/10 a jeho teplota tání je obvykle 100 až 500 °C. Teplota tání vzrůstá s molekulovou hmotností. Například teploty tání od 160 do 170 °C odpovídají ^{le}molekulovým hmotnostem od 1.450 do 1.650; a teploty tání od 200 do 220 °C molekulovým hmotnostem od 2.600 do 4.000. Použití takového kondenzačního produktu pyrogallol/aceton v činidle na ochranu proti tvorbě polymerních úsad se popisuje například v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 4-328104.

Kondenzační produkt pyrogallol/aceton se může připravovat rozpuštěním pyrogallolu v acetonu a jeho

kondenzací za přítomnosti kondenzačního katalyzátoru. Pyrogallol se obvykle používá v množství od 1 do 100 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních acetonu. Jako kondenzační katalyzátor se použije například fosforoxychlorid. Reakce se může provádět při teplotách od teploty místnosti do 100 °C.

Produkty vnitřní kondenzace (self-condensation) vícemocných fenolů a produkty vnitřní kondenzace vícemocných naftolů

Jako příklady vícemocných fenolů mohou sloužit katechol, resorcin, chlorresorcin, hydrochinon, floroglucinol a pyrogallol; dále dihydroxytoluen a xylén; trihydroxytoluen a trihydroxyxylén; ethyl-di-, propyl-di-, butyl-di- nebo pentyl-di-hydroxybenzen; a trihydroxybenzen. Jako příklady vícemocných naftolů mohou sloužit deriváty naftolu jako 1,3-, 1,4-, 1,5- nebo 1,7-dihydroxynaftalen. Použití takových produktů vnitřní kondenzace vícemocných fenolů a produktů vnitřní kondenzace vícemocných naftolů v činidlech na ochranu proti tvorbě polymerních úsad popisuje například Japonská patentová přihláška před průzkumem (kokai) č. 54-7487.

Produkty vnitřní kondenzace vícemocných fenolů nebo produkty vnitřní kondenzace vícemocných naftolů se mohou vyrábět zahřátím vícemocného fenolu nebo vícemocného naftolu v inertoní atmosféře jako je dusík, argon a podobně při teplotách v rozmezí od 200 do 350 °C po dobu 4 až 100 hodin.

V této reakci lze použít různých katalyzátorů jako například chloridu zinečnatého, chloridu hlinitého a hydroxidu sodného.

Kondenzační produkty aromatických aminosloučenin

Kondenzační produkty aromatických aminosloučenin

zahrnují například:

- (1) produkty vnitřní kondenzace jedné aromatické aminosloučeniny;
- (2) kondenzační produkt aromatické aminosloučeniny s fenolickou sloučeninou;
- (3) kondenzační produkt aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou; a
- (4) zásaditý produkt získaný dodáním bazické povahy kondenzačnímu produktu aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou použitím soli alkalického kovu nebo amoniové sloučeniny.

Použití takového kondenzačního produktu aromatické aminosloučeniny se popisuje například v Japonské patentové přihlášce (kokoku) č. 59-16561 a 60-30681.

Jako příklad aromatických aminosloučenin lze uvést anilin, o-, m-, nebo p-fenylendiamin, o-, m-, nebo p-aminofenol, o-, m-, nebo p-chloranilin, p-aminobenzen, 2,4-diaminobenzen, p-aminocetanilid, o-, m- nebo p-methylanilin, N,N-dimethyl-p-fenylendiamin, 4-chlor-o-fenylendiamin, 4-methoxy-o-fenylendiamin, 2-amino-4-chlorfenol, 2,3-diaminotoluen, 2,4-diaminofenol a difenylaminy jako 4-aminodifenylamin, 2-aminodifenylamin, 4,4'-diaminodifenylamin, 4-amino-3'-methoxydifenylamin a 4-amino-4'-hydroxydifenylamin.

Příklad fenolických sloučenin specificky představuje fenol, hydrochinon, resorcin, katechol, hydroxychinon, pyrogallol, o-, m- nebo p-chlorfenol, o-, m- nebo p-hydroxybenzoová kyselina, 2,4-dihydroxybenzoová kyselina, 2,5-dihydroxybenzoová kyselina, 2,6-dihydroxybenzoová kyselina, 3,4-dihydroxybenzoová kyselina, 3,5-dihydroxybenzoová kyselina a 2,5-, 2,6- nebo 3,5-dihydroxytoluen.

Jako příklad aromatických nitrosloučenin může sloužit nitrobenzen, o-, m- nebo p-hydroxynitrobenzen, o-, m- nebo p-nitroanisol, o-, m- nebo p-nitrofenetol, o-, m- nebo p-chlornitrobenzen, o-, m- nebo p-aminonitrobenzen, o-, m- nebo p-nitrobenzoová kyselina, o-, m- nebo p-nitrobenzensulfonová kyselina, o-, m- nebo p-nitroanilin, 2-nitro-p-fenylendiamin, 2-amino-4-nitrofenol, 2-amino-5-nitrofenol a 4-amino-2-nitrofenol.

Při provádění reakcí vnitřní kondenzace samotných aromatických aminosloučenin, kondenzačních reakcí aromatických aminosloučenin s fenolickými sloučeninami a kondenzačních reakcí aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou se používají minerální kyseliny a katalyzátory kondenzace. Příkladem používaných minerálních kyselin jsou chlorovodíková kyselina, dusičná kyselina, bromovodíková kyselina, fosforečná kyselina a sírová kyselina.

Příkladem vhodných katalyzátorů těchto kondenzačních reakcí jsou manganistá kyselina a její soli jako je manganistá kyselina a manganistan draselný; sloučeniny příbuzné chromové kyselině jako je oxid chromový, dvojchroman draselný, chlorochroman sodný; dusičnany kovů jako dusičnan stříbrný a dusičnan olovnatý; halogeny jako jod a brom; peroxidy jako peroxid vodíku, peroxid sodíku, benzoylperoxid, persíran draselný, persíran amonný, peroctová kyselina, kumenhydroperoxid, perbenzoová kyselina a p-menthanhydroperoxid; kyslíkaté kyseliny a jejich soli jako je jodičná kyselina, jodičnan draselný a chlorečnan sodný; soli kovů jako chlorid železnatý a železitý, síran měďnatý, chlorid měďný a měďnatý a octan olovnatý; ozon; a oxidy jako oxid měďnatý, oxid rtuťnatý, oxid ceritý, oxid manganičitý a kyselina osmiová. Rovněž je výhodné použít

peroxid vodíku a chlorid železnatý v kombinaci.

Reakce vnitřní kondenzace aromatické aminosloučeniny samotné, kondenzační reakce aromatické aminosloučeniny s fenolickou sloučeninou a kondenzační reakce aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou se může provádět v přítomnosti kondenzačního katalyzátoru při teplotě 100 až 350 °C po dobu 2 až 100 hodin.

Poměr aromatické aminosloučeniny k fenolické sloučenině nebo aromatické nitrosloučenině, jež se použijí při kondenzační reakci aromatické aminosloučeniny s fenolickou sloučeninou a při kondenzační reakci aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou, závisí na typu použité aromatické aminosloučeniny, fenolické sloučeniny a aromatické nitrosloučeniny a na typu použitého katalyzátoru, reakční době, reakční teplotě a podobně. Všeobecně platí, že je výhodné použít 0,1 až 10 molů fenolické sloučeniny nebo aromatické nitrosloučeniny na mol aromatické aminosloučeniny.

S cílem dodat bazický charakter kondenzačnímu produktu aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou použitím soli alkalického kovu nebo amoniové sloučeniny lze například dispergovat ve vodě 100 dílů hmotnostních kondenzačního produktu aromatické aminosloučeniny s aromatickou nitrosloučeninou, přidat 10 až 20 dílů alkalické nebo amoniové sloučeniny jako je NaOH, KOH, Na₂CO₃, NH₄OH nebo (NH₄)₂CO₃ a získanou směs zahřívát při 90 až 140 °C.

Sloučenina alkalického kovu nebo amoniová se použije v množství dostatečném pro neutralizaci minerální kyseliny použité při kondenzaci.

Kondenzační produkty chinonu

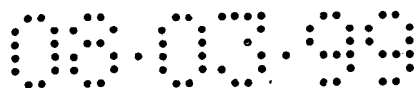
Kondenzační produkty sloučenin chinonu zahrnují

například (A) produkty vnitřní kondenzace chinonové sloučeniny a (B) kondenzační produkt sloučeniny chinonu s alespoň jednou sloučeninou vybranou ze skupiny sestávající z aromatické hydroxysloučeniny a aromatické aminosloučeniny. Použití takových kondenzačních produktů sloučeniny chinonu nebo produktů vnitřní kondenzace vícemocného naftolu v činidle pro prevenci tvorby polymerních úsad se popisuje například v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 5-112603 a 6-56911.

Chinonové sloučeniny zahrnují například benzochinony a jejich deriváty jako například o-, m- nebo p-benzochinon tolu-p-chinon, o-xylo-p-chinon, thymochinon, 2-methoxybenzochinon, gentisylchinon, polyporovou kyselinu a ubichinon-n; naftochinony a jejich deriváty jako 6-methyl-1,4-naftochinon, 2-methyl-1,4-naftochinon, α -naftochinon, juglon, lawson, plumbagin, alkannin, echinochrom A, vitamin K₁, vitamin K₂, šikonin, β, β' -dimethylakrylšikonin, β -hydroxyisovalerošikonin a terakrylšikonin; antrachinony a jejich deriváty jako tektochinon, 3-hydroxy-2-methylanthrachinon, anthrachinon, 2-hydroxyanthrachinon, alizarin, xanthopurpurin, rubiadin, munjistin, krysofanovou kyselinu, karminovou kyselinu, kermesovou kyselinu a laccaovou kyselinu A; a fenanthrenchinony jako například fenantrenchinon.

Jako příklad aromatických aminosloučenin lze specificky uvést anilin, o-, m- nebo p-chloranilin, o-, m- nebo p-methylanilin, N,N-dimethyl-p-fenylendiamin, 4-chlor-o-fenylendiamin, 4-methoxy-o-fenylendiamin, 2-amino-4-chlorfenol, 2,3-diaminotoluen, 4-amino-2-aminofenol, o-, m- nebo p-aminofenol, o-, m- nebo p-aminobenzoovou kyselinu, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5- nebo 4,6-diaminobenzoovou kyselinu, 3- nebo 4-aminoftalovou kyselinu, 2-, 4- nebo 5-

aminoisofthalovou kyselinu, 4,6-diaminoisofthalovou kyselinu, 2,5- nebo 2,6-diaminotereftalovou kyselinu, 3-, 4- nebo 5-aminosalicylovou kyselinu, 4-hydroxyanthranilovou kyselinu, o-, m- nebo p-aminobenzensulfonovou kyselinu, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- nebo 3,5-diaminobenzensulfonovou kyselinu, 2-amino-1-fenol-4-sulfonovou kyselinu a 6-amino-4-chlor-1-fenol-2-sulfonovou kyselinu, α -naftylamin, β -naftylamin, 1,5-diaminonaftalen, 1-amino-5-hydroxynaftalen, 1,8-diaminonaftalen, 2,3-diaminonaftalen, 4-amino-1-naftol, 1-amino-5-naftol, 1,2-naftylendiamin-7-karboxylovou kyselinu, 1,5-naftylendiamin-2-karboxylovou kyselinu, 1,5-naftylendiamin-4-karboxylovou kyselinu, 1,6-naftylendiamin-4-karboxylovou kyselinu, 1,8-naftylendiamin-4-karboxylovou kyselinu, 1,2-naftylendiamin-3-sulfonovou kyselinu, 1,2-naftylendiamin-5-sulfonovou kyselinu, 1,2-naftylendiamin-6-sulfonovou kyselinu, 1,2-naftylendiamin-7-sulfonovou kyselinu, 1,3-naftylendiamin-5-sulfonovou kyselinu, 1,3-naftylendiamin-6-sulfonovou kyselinu, 1,4-naftylendiamin-2-sulfonovou kyselinu, 1,4-naftylendiamin-7-sulfonovou kyselinu, 1,5-naftylendiamin-2-sulfonovou kyselinu, 1,5-naftylendiamin-4-sulfonovou kyselinu, 1,5-naftylendiamin-7-sulfonovou kyselinu, 1,6-naftylendiamin-2-sulfonovou kyselinu, 1,6-naftylendiamin-4-sulfonovou kyselinu, 1,6-naftylendiamin-7-sulfonovou kyselinu, 1,8-naftylendiamin-4-sulfonovou kyselinu, 1,8-naftylendiamin-3,6-disulfonovou kyselinu, 1,8-naftylendiamin-4,5-disulfonovou kyselinu, α -amino- β -naftalenpropionovou kyselinu, α -amino- β -naftalenkarboxylovou kyselinu, 2-naftylamin-1-sulfonovou kyselinu, 8-naftylamin-1-sulfonovou kyselinu, 5-naftylamin-1-sulfonovou kyselinu, 1-amino-2-naftol-4-sulfonovou kyselinu, 2-amino-8-naftol-6-sulfonovou kyselinu (γ -



kyselina), 2-amino-5-naftol-7-sulfonovou kyselinu (J-kyselina) a 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonovou kyselinu (H-kyselina), a difenylaminy jako jsou 4-aminodifenylamin, 2-aminodifenylamin, 4,4'-diaminodifenylamin, 4-amino-3'-methoxydifenylamin, 4-hydroxydifenylamin, 4-amino-4'-hydroxydifenylamin, 4-karboxydifenylamin, 4-amino-4'-karboxydifenylamin, 4-sulfodifenylamin a 4-amino-4'-sulfodifenylamin.

Příkladem aromatických hydroxysloučenin jsou fenoly a jejich deriváty jako fenol, hydrochinon, resorcin, katechol, hydroxyhydrochinon, pyrogallol, o-, m- nebo p-chlorfenol, o-, m- nebo p-hydroxybenzoová kyselina, 2,4-dihydroxybenzoová kyselina, 2,5-dihydroxybenzoová kyselina, 2,6-dihydroxybenzoová kyselina, 3,4-dihydroxybenzoová kyselina, 3,5-dihydroxybenzoová kyselina a 2,5-, 2,6- nebo 3,5-dihydroxytoluen.

Kromě toho lze jako jejich příklad uvést naftoly a jejich deriváty jako α -naftol, β -naftol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3-, 2,6- nebo 2,7-dihydroxynaftalen, 1-hydroxy-2-naftoovou kyselinu a 3-hydroxy-2-naftoovou kyselinu.

Vnitřní kondenzace sloučenin chinonu nebo kondenzace chinonové sloučeniny s aromatickou hydroxysloučeninou a/nebo aromatickou aminosloučeninou se děje v prostředí organického rozpouštědla, podle přání v přítomnosti kondenzačního katalyzátoru. Médium organického rozpouštědla má pH v rozmezí 1 až 13, výhodně 4 až 10, a chemikálie pro úpravu pH lze použít bez zvláštních omezení. Používané chemikálie pro úpravu pH zahrnují kyseliny jako fosforečnou kyselinu, sírovou kyselinu, fytovou kyselinu a octovou kyselinu; rovněž zahrnují alkalické sloučeniny jako například sloučeniny alkalických kovů nebo amoniové, jako LiOH, KOH, NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂HPO₄ a NH₄OH; a organické

aminosloučeniny jako je ethylendiamin, monoethanolamin a triethanolamin.

Jako media pro kondenzační reakce se uplatňují organická rozpouštědla jako například alkoholy, ketony nebo estery, nebo směsná rozpouštědla složená z vody a organických rozpouštědel mísitelných s vodou, kterým se dává přednost. Použitelná s vodou mísitelná organická rozpouštědla zahrnují například alkoholy jako je methanol, ethanol a propanol; ketony jako aceton nebo methylethylketon; a estery jako je methylacetát a ethylacetát.

Podle přání lze použít katalyzátory kondenzace, mezi kterými lze jako příklad uvést α, α' -azobis-isobutylonitril, α, α' -azobis-2,4-dimethylvaleronitril; halogeny v atomární nebo molekulární formě jako jod, brom a chlor; peroxidy jako peroxid vodíku, peroxid sodný, benzoylperoxid, persíran draselný, persíran amonný, peroctová kyselina, kumenhydroperoxid, perbenzoová kyselina a p-menthanhydroperoxid; kyslíkaté kyseliny nebo jejich soli, jako kyselina jodičná, kyselina jodistá, jodistan draselný a chloristan sodný. Protože chinonové sloučeniny samy působí jako katalyzátory kondenzace, dochází ke kondenzační reakci i za nepřítomnosti katalyzátoru kondenzace.

Kondenzační reakce se všeobecně může provádět při pokojové teplotě až do 200 °C po dobu 0,5 až 100 hodin.

~~Při kondenzaci (a) chinonové sloučeniny a (b)~~
aromatické hydroxysloučeniny a/nebo aromatické aminosloučeniny závisí poměr obou reaktivních složek na typu aromatické aminosloučeniny, sloučeniny chinonu a aromatické hydroxysloučeniny, reakční teplotě a reakční době. Je výhodné použít od 0,01 do 10,0 molů složky (b) na mol složky (a).



Sulfidové sloučeniny aromatických hydroxysloučenin

Sulfidové sloučeniny aromatických hydroxysloučenin jsou kondenzační produkty aromatických hydroxysloučenin s chloridy síry jako je chlorid sirný a chlorid sirnatý.

Použití takových sulfidových sloučenin aromatických hydroxysloučenin jako činidel pro prevenci tvorby polymerních úsad se popisuje například v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 4-311702, 4-339801, 5-155905 a 6-9711.

Aromatickými hydroxysloučeninami mohou být výše popsané aromatické hydroxysloučeniny sloučenin naftolu, sloučeniny fenolu a podobně.

Pro získání sulfidových sloučenin jsou k dispozici různé způsoby. Je zde například způsob, při němž se podrobí kondenzační reakci výše uvedené fenoly a chloridy síry jako například chlorid sirný nebo chlorid sirnatý. Tato reakce se provádí v organickém rozpouštědle inertním k chloridům síry, v nichž byl rozpuštěn vícemocný fenol. Takovým organickým rozpouštědlem mohou být například aromatické uhlovodíky jako toluen, xylen a chlorbenzen, ethylendichlorid, chloroform a ethylacetát. Fenol a chlorid síry mohou být v poměru 0,5 až 2 moly, výhodně 0,9 až 1,2 moly chloridu síry k molu fenolu. Reakce se může provádět při teplotách od asi 50 °C do asi 150 °C. Chlorovodík vzniklý jako vedlejší produkt se může odvádět nebo zachycovat vhodným činidlem jako je

triethylenamin v uzavřeném cyklu. Po dokončení reakce, když je reakční produkt rozpuštěn v rozpouštědle, rozpouštědlo se odpaří a reakční produkt se izoluje. Pokud je reakční produkt v usazenině, provede se separace pevné fáze od kapalně například filtrací.

K dispozici je i další způsob získání sulfidové

sloučeniny, přiněmž se zahřívá a taví vícemocný fenol a malé množství hydroxidu alkalického kovu, po částech se přidává prášková síra a teplota se zvyšuje na asi 150 - 200 °C, kdy dochází k reakci za uvolňování vzniklého sirovodíku, pak se reakční směs ochladí a rozpustí v rozpouštědle níže popsaném, načež následuje filtrace pro izolaci nerozpustné látky, jež se potom neutralizuje zředěnou kyselinou a vodná fáze se odstraní, přičemž se získá sloučenina ve formě roztoku.

-Heterocyklická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami:

^{tz} Heterocyklické sloučeniny s 5 nebo více konjugovanými π vazbami, například kyslíkaté heterocyklické sloučeniny, dusíkaté heterocyklické sloučeniny, sirné heterocyklické sloučeniny, bicyklické sloučeniny s dusíkovým atomem společně sdíleným dvěma kruhy, a alkaloidy.

Pokud jde o první skupinu kyslíkatých heterocyklů, lze sem zahrnout:

benzofuran, isobenzofuran, dibenzofuran a jeho deriváty jako furano-[2',3'-7,8]flavon, 9-fenylanthracen, o-oxymethyltrifenylkarbinol, 3,3'-difenylyftalid, rubren, α -sorinin a fenazon;

deriváty pyranu a pyronu jako 2-p-oxyfenyl-4,6-difenylypyryliumferrichlorid, anhydrobáze, benzopyran a 6-fenylkumarin;

deriváty chromenolu a chromenu jako 6-methyl-2,3-difenylochromon, 6-methyl-2,3-difenylyl-4-(p-tolyl)-1,4-benzopyran-4-ol, chromanol, γ -chromen, oxychmaron, chromen, cyanizinchlorid, fisetin, chrysinidin, apigenidin, rotofravinidin, lutosonidin, galanginidin, fisenidin a

molinidin;

deriváty flavonu, flavanolu a isoflavonu jako je flavonol, flavon, fukugetin;

kumarin, jeho deriváty, isokumarin a jeho deriváty jako 7-oxy-3,4-benzokumarin, dikumarol, angelicin, psoralen, bergapten, bergaptol, xanthotoxin, xanthotoxal, isopimpinelin, pimpinelin, oroselol, oroselon, peucedanin, oxypeucedanin, ostruthol, medakenin, nodakenetin, seselin, xanthyletin, xanthoxyletin; a

xanthon a příbuzné sloučeniny jako dixanthylen, 9-fenylxanthen, isoxanthon, 1,2,7,8-dibenzoxanthen, 3,9-difenylxanthen, 9,9-difenylxanthen a podobně.

Další skupina dusíkatých heterocyklů může zahrnovat:

indoly jako indolo[3,2-c]chinolin, indolo[1,2-c]chinazolin, 2-(1-naftyl)-3-trifenylnmethylnindol, 2-(2-naftyl)-3-trifenylnmethylnindol, 3,3'-diindolyl a 3,2'-diindolyl;

oxoderiváty indolu jako je 3-(4-ethoxy-1-naftyl)oxyindol a indofenin;

karbazoly jako je 1-fenyl-1,2,3-benzotriazol, 2,2'-diaminodifenyl, 1,1'-dikarbazol;

porfyriny jako je porfyrizin, oktamethyltetraazaporfyrin hořečnatý, azadipyromethin, diazakoproporfyrin, porfin a mesotetrafenylporfyrin;

oxazoly jako fenanthrooxazol;

thiazoly jako α -naftothiazol, β -naftothiazol, nafto[1,2]thiazol, 2-methyl[1,2]thiazol, 2-fenylnafto[1,2]thiazol, 2-methylnafto[2,1]thiazol, 2-oxynafto[1,2]thiazol, 2-aminonafto[1,2]thiazol a 2-merkaptوناfto[1,2]thiazol;

oxadiazoly jako nafto[1,2]furazan;

chinolin a příbuzné sloučeniny jako chinolin, chinaldin, chinaldin-N-oxid, ethylchinolin, 2-fenylchinolin, 3-methylchinolin, 4-fenylchinolin, 6-methylchinolin a 2,4-dimethylchinolin;

isochinolin a příbuzné sloučeniny jako 1-methylisochinolin, 1-fenylisochinolin, 4-fenylisochinolin, 1,1'-biisochinolin a 5,5'-biisochinolin;

akridin a příbuzné sloučeniny jako akridin, 1-methylakridin, 9-fenylakridin, 9-(3-pyridinyl)akridin, 2-akridinol, akridin-3,6-diol, 4-methoxyakridin, 9-fenoxyakridin, 1-nitroakridin, 4-aminoakridin, 1-aminoakridin, 9-fenylaminoakridin, 9-oxyakridin a 3,6-diamino-4,5-dimethylakridin;

fenanthridiny jako 3,4-benzochinolin, 6-methylfenanthridin, 6-aminomethylfenanthridin a 6-fenylfenanthridin;

anthrazoliny jako pyrido[2,3-g]chinolin, 2,7-difenyl[2,3-g]chinolin, 2,8-difenylpyrido[3,2-g]chinolin;

fenanthroliny a příbuzné sloučeniny jako 1,7-fenanthrolin a 1,10-fenanthrolin;

pyridoindoly jako 1,9-pyridoindol, 2,9-pyridoindol a 4,9-pyridoindol;

naftylidin a příbuzné sloučeniny jako 1,5-naftylidin, 1,7-naftylidin, 1,8-naftylidin, 3-amino-1,5-naftylidin, 2-amino-1,5-naftylidin a 2-oxy-1,7-naftylidin;

oxazin a příbuzné sloučeniny jako fenoxazinon a
resazurin;

thiazin a příbuzné sloučeniny jako fenothiazin, nitrofenothiazin, 4-amino-4'-anilinodifenyldisulfid, 2-chloro-10-(3-dimethylaminopropyl)fenothiazin, 10-(1-methyl-3-piperidylmethyl)fenothiazin a 2-acetyl-10-(3-dimethylaminopropyl)fenothiazin;

pyridazin a příbuzné sloučeniny jako cinolin, 3-methylcinolin, 4-chlorcinolin, 3-bromcinolin, 4-cinolinol, 4-aminocinolin, ftalazin, 4-ethyl-2-fenylftalazinon a ftalazinthiol;

pyrimidin a příbuzné sloučeniny jako sulfadiazin, sulfisomidin, pteridin, 2,4-pterindiol, 2-amino-6-methyl-4-pteridinol, xanthopterin, chinazolin, 2,4-dichlorchinazolin, 2,3-difenyl-4-chinazolin;

sloučeniny příbuzné pyrazinu jako chinoxalin a 2-methylchinoxalin;

šestičlenné cyklické heterosloučeniny se třemi nebo čtyřmi heteroatomy jako je 1,2,4-benzotriazin a 1,2,4-benzotriazin-3-ol.

Další skupina heterocyklických sloučenin obsahujících síru může zahrnovat:

kondenzované sloučeniny thiofenu jako dihydronafto(2,1-b)thianaften, 1,3-difenylisothianaften a dibenzothiofen;

pětičlenné monocyklické sloučeniny obsahující 2 heteroatomy jako je 3,4-dihydronafto-2,1-trithion, thiaflavon, thiakumarin, thiaxanthén, thiaxanthohydrol, thiaxanthon, Milacil D a bis-thiaxanthýlen;

šestičlenné cyklické sloučeniny se dvěma nebo více heteroatomy jako je thianthren, 2,7-dimethylthianthren, 1-thianthrenyllithium, 1-chlorthianthren a fenoxanthin.

Skupina dalších použitelných sloučenin může obsahovat:

bicyklické sloučeniny s dusíkovým atomem sdíleným dvěma kruhy jako je 2:3-benzopyrrokolin, 1,5,8-trimethyl-2:3-benzopyrrokolin a 1-ethyl-5,8-dimethyl-2:3-benzopyrrokolin;

a

alkaroidy jako je kasimiroin, 2-pentylchinolin, 4-oxy-

2-pentylchinolin a 4-methoxy-2-pentylchinolin.

Ze sloučenin s konjugovaným π vazbami je výhodné používat takové, které jsou kondenzačními produkty aromatických sloučenin a mají hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 500 a více.

Z kondenzačních produktů aromatických sloučenin jsou zvláště preferovány kondenzační produkty aldehydových sloučenin s aromatickými hydroxysloučeninami a kondenzační produkty chinonu.

Je výhodné, když má vytvořená první vrstva povrch vykazující, poté co se tento povrch uvede při 50 °C na 1 hodinu do kontaktu s roztokem směsi vody a monomerního vinylchloridu v hmotnostním poměru 1:1, smáčecí úhel s vodou 60° a více, raději mezi 70 a 130° a ještě raději od 80 do 130°. Proto je výhodné použít takovou první povlakovou kapalinu, která je schopna vytvořit takovouto první vrstvu. Výběr sloučeniny s konjugovanými π vazbami schopnou vytvořit první vrstvu se smáčecím úhlem k vodě 60° nebo více se může usnadnit jednoduchým testem.

Vytvoření této vrstvy se smáčecím úhlem 60° nebo více může být důležité pro vznik první vrstvy s vysokou adhezí k povrchům vnitřní stěny polymerační nádoby z kovu jako je korozivzdorná ocel nebo sklo, jež má navíc značnou trvanlivost. Pokud je tento kontaktní úhel příliš malý, může mít první vrstva tak slabou přilnavost k povrchům vnitřní stěny a dalším povrchům, že výsledný povlakový film by mohla smýt voda vytvořená kondenzací páry. Takto by nebylo možno vytvořit stejnoměrnou první vrstvu s dobrou adhezí.

První povlaková kapalina pro vytvoření první vrstvy se připraví rozpuštěním sloučeniny s konjugovanými π vazbami ve vhodném rozpouštědle. Tato rozpouštědla zahrnují například

vodu; alkoholická rozpouštědla jako methanol, ethanol, propanol, butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-2-propanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol a 2-pentanol; ketonová rozpouštědla jako aceton, methylethylketon a methylisobutylketon; esterová rozpouštědla jako methylformát, ethylformát, methylacetát, ethylacetát a ethylacetoacetát; etherová rozpouštědla jako 4-methyldioxolan a ethylenglykoldiethylether; furany; a aprotická rozpouštědla jako dimethylformamid, dimethylsulfoxid a acetonitril. Rozpouštědla lze vhodně použít buď jednotlivě nebo ve směsi dvou nebo více.

Z výše uvedených rozpouštědel se dává přednost vodě a smíšeným rozpouštědlům vody s rozpouštědlem mísitelným s vodou. Z výše uvedených organických rozpouštědel organická rozpouštědla mísitelná s vodou zahrnují alkoholická rozpouštědla jako je methanol, ethanol a propanol; ketonová rozpouštědla jako je aceton a methylethylketon; a esterová rozpouštědla jako methylacetát a ethylacetát. Zvláště se dává přednost alkoholickým rozpouštědlům. V případě, že se používá smíšeného rozpouštědla vody a organického rozpouštědla mísitelného s vodou, organické rozpouštědlo je výhodně použito v takovém množství, že není nebezpečí vzplanutí, odpařování a podobně a nejsou žádné problémy s bezpečností manipulace, například s toxicitou. Výhodné množství je 50 % hmotnostních nebo méně, ještě výhodněji 30 % hmotnostních nebo méně.

Pro kapalinu první vrstvy se vybírá vhodné pH v závislosti na druhu sloučeniny s konjugovanou π vazbou. Například pro kondenzační produkty pyrogallolacetonové, produkty vnitřní kondenzace vícemocných fenolů a produkty vnitřní kondenzace vícemocných naftolů se dává přednost pH 2,0 před pH 6,5. Chemikálie pro úpravu pH v tomto případě

zahrnují například chlorovodíkovou kyselinu, kyselinu sírovou, fosforečnou kyselinu, pyrofosforečnou kyselinu a dusičnou kyselinu. Pro kondenzační produkty aldehydových sloučenin a aromatických hydroxysloučenin, kondenzační produkty aromatických aminosloučenin a kondenzační produkty sloučenin chinonu se dává přednost pH 7,5 až 13,5, výhodněji pH 8,0 až 12,5. V těchto případech alkalické sloučeniny užívané pro úpravu pH zahrnují například sloučeniny alkalických kovů nebo amoniové sloučeniny, jako je LiOH, NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂HPO₄ a NH₄OH; stejně jako aminosloučeniny jako je ethylendiamin, monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin.

Sloučenina s konjugovanými π vazbami obsažená v první povlakové kapalině může být s výhodou v koncentraci v rozmezí 1,0 až 25,0 % hmotnostních, raději v rozmezí 2,5 do 15,0 % hmotnostních a ještě raději od 4 do 10 % hmotnostních. Když je koncentrace příliš nízká, nesnáží je, že se páry musí použít ve velkém množství, má-li se vytvořit první vrstva v účinném množství. Je-li koncentrace příliš vysoká, může se povlaková kapalina stát nestabilní a během skladování v nádrži dojde k vysrážení, nebo může mít získaná první vrstva na površích vnitřní stěny a dalších površích nestejnou tloušťku a způsobit pokles v účinnosti prevence tvorby úsad. Přednostně jsou všechny látky v rozpouštědle dokonale rozpuštěny a tím vytvářejí první povlakovou kapalinu jako uniformní roztok.

První povlaková vrstva může podle přání navíc kromě sloučeniny s konjugovanými π vazbami obsahovat polymerní sloučeninu rozpustnou ve vodě, anorganický koloid a podobně v takovém množství, aby nedošlo ke zhoršení schopnosti kapaliny vytvořit stejnoměrný povlakový film a ke snížení



adheze první vrstvy k povrchu vnitřní stěny.

[Druhá vrstva povlakového filmu]

Druhá vrstva se vytváří na takto vytvořenou první vrstvu. Tato druhá vrstva má, po uvedení povrchu při 50 °C na 1 hodinu do kontaktu s roztokem směsi vody a monomerního vinylchloridu v hmotnostním poměru 1:1, smáčecí úhel s vodou menší než 60° a výhodně 10 až 55°. Když je tento smáčecí úhel s vodou menší než 60°, vykazuje druhá vrstva dobrou adhezi k první vrstvě. Zároveň se tím zabráni monomerům a polymerům obsaženým v reakční směsi nalepit se během polymerace na povrchy vnitřních stěn polymeračních nádob a jiné povrchy, což umožní dosažení preventivního účinku proti úsadám. Jestliže však je na druhé straně smáčecí úhel k vodě 60° nebo více, mají monomery a polymery sklon být absorbovány na povlakový film, čímž se znemožní dosažení dostatečné prevence tvorby úsad.

Jako druhou povlakovou kapalinu použitou pro vytvoření druhé vrstvy se smáčecím úhlem k vodě menším než 60° je výhodné použít povlakovou kapalinu obsahující nejméně jednu hydrofilní sloučeninu vybranou ze skupiny sestávající z polymerních sloučenin rozpustných ve vodě, anorganického koloidu anorganické soli a kyseliny.

Polymerní sloučenina rozpustná ve vodě

Skupina ve vodě rozpustných polymerních sloučenin

zahrnuje například polymerní sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny rozpustné ve vodě, amfoterní ve vodě rozpustné polymerní sloučeniny, anionaktivní ve vodě rozpustné polymerní sloučeniny a kationaktivní ve vodě rozpustné polymerní sloučeniny.

Skupina ve vodě rozpustných polymerních sloučenin

obsahujících hydroxylovou skupinu zahrnuje například škroby jako je amyulóza, amylopektin, dextrin a oxidovaný škrob; viskozní kapalně materiály živočišného původu jako je například chitin; deriváty celulózy jako je methylcelulóza, glykolcelulóza, methylethylcelulóza, hydroxyethylcelulóza a hydroxyethylmethylcelulóza; hemicelulózy jako je xylan, mannan, arabogalaktan, galaktan a araban; ligniny jako je alkoholový lignin, dioxanový lignin, fenolový lignin, hydrotropní lignin, merkaptolignin, alkalický lignin, thioalkalický lignin, kyselinový lignin, kuproxamový lignin a jodistanový lignin; a částečně zmýdelněné polyvinylalkoholy a polyvinylalkoholy. Z nich jsou preferovány amylopektin, dextrin, methylcelulóza, glykolcelulóza, mannan, galaktan, alkoholický lignin, dioxanový lignin, alkalický lignin a kyselinový lignin. Skupina amfoterních polymerních ve vodě rozpustných sloučenin zahrnuje například klíh, želatinu, kasein, albumin, ribonukleovou kyselinu, deoxyribonukleovou kyselinu a chitosan. Skupina anionaktivních polymerních ve vodě rozpustných sloučenin zahrnuje například anionaktivní polymerní sloučeniny s karboxylovou nebo sulfonovou skupinou v postranním řetězci, jejichž příkladem jsou sulfomethylované sloučeniny polyakrylamidu, polyakrylové kyseliny, alginové kyseliny, kopolymeru akrylamidu a vinylsulfonové kyseliny, polymethakrylové kyseliny a polystyrensulfonové kyseliny, karboxymethylovaný škrob, pektová kyselina, pektinová kyselina, protopektinová kyselina, karaginin, hyaluronová kyselina, chondroitinsírová kyselina, heparin, keratosírová kyselina, thioglykolová kyselina, ligninsulfonová kyselina, kopolymery styren-maleinanhydrid, kopolymery akrylová kyselina/maleinanhydrid a karboxymethylcelulóza. Skupina ve vodě rozpustných kationaktivních polymerních sloučenin



zahrnuje kationaktivní polymerní elektrolyty s dusíkovým atomem v postranním řetězci, přičemž mají dusíkové atomy kladný náboj, a jako příklady lze uvést polyethylenimin, polyvinylamin, polyakrylamid, kopolymer N-vinyl-2-pyrrolidonu a akryl^{id}idu, cyklizovaný polymer dimethyldiamylamoniumchloridu, cyklizovaný polymer dimethyldiethylamoniumbromidu, cyklizovaný polymer diallylaminhydrochloridu, cyklizovaný kopolymer dimethyldiallylamoniumchloridu s oxidem siřičitým, polyvinylpyridin, polyvinylpyrrolidon, polyvinylkarbazol, polyvinylimidazolin, polydimethylaminoethylakrylát, polydiethylaminoethylakrylát, polydiethylaminoethylmethakrylát a deriváty nebo modifikované výrobky kteréhokoliv z těchto polymerních sloučenin jako například částečně zesítěné výrobky, kopolymery, roubované kopolymery a uvedené polymerní sloučeniny, do kterých se zavedly funkční skupiny jako -OH, -NH₂, -COOH nebo -SO₃H.

Ze skupiny polymerních sloučenin ve vodě rozpustných doložených výše uvedenými příklady, jsou výhodné methylcelulóza, hydroxyethylcelulóza, hydroxyethylmethycelulóza, polyvinylalkohol, částečně zmýdelněný polyvinylalkohol, klíh, kasein, želatina, chitosan, polyakrylová kyselina, alginová kyselina, polymethakrylová kyselina, pektová kyselina, karaginin, hyaluronová kyselina, karboxymethylcelulóza, polyvinylpyrrolidon a kopolymer styrenu a anhydridu kyseliny maleinové.

Anorganický koloid

Anorganické koloidy zahrnují například koloidy oxidů a

hydroxidů kovů vybraných ze skupiny: hliník, thorium, titan, zirkon, antimon, cín, železo a podobně; koloidy wolframové kyseliny, oxid vanadičný, selen, síra, oxid křemičitý, zlato nebo stříbro; a sol jodidu stříbrného. Z nich jsou nejvýhodnější koloidy oxidů nebo hydroxidů kovů ze skupiny: hliník, titan, zirkon, cín a železo; a koloidní oxid křemičitý. Tyto anorganické koloidy lze získat jakýmkoliv výrobními způsoby, pro něž není zvláštní omezení. Jsou to například výroba částicových koloidů disperzním způsobem s použitím vody jako dispergačního média nebo způsob aglomerační. Koloidní částice mívají výhodně rozměr v rozpětí 1 až 500 m μ .

Anorganická sůl

Skupina anorganických solí zahrnuje například křemičitany alkalických kovů a anorganické soli kovů alkalických zemin.

Křemičitany alkalických kovů zahrnují například metakřemičitany (M_2SiO_3), ortokřemičitany (M_4SiO_4), dvojkřemičitany ($M_2Si_2O_3$), trisilikáty ($M_3Si_3O_7$) a seskvikřemičitany ($M_4Si_3O_{10}$), přičemž M v uvedených vzorcích znamená alkalické kovy jako lithium, sodík, draslík; a vodní sklo.

Anorganické soli kovů alkalických zemin zahrnují například křemičitany, uhličitany, fosforečnany, sírany, ~~dusičnany, boritany, octany, hydroxidy, oxidy nebo halidy~~ kovů alkalických zemin jako jsou hořčík, vápník, baryum. Mezi nimi jsou zvláště preferovány uhličitany hořečnatý, uhličitany vápenatý, fosforečnan hořečnatý, fosforečnan vápenatý, pyrofosforečnan vápenatý, dihydrogenfosforečnan vápenatý, fosforečnan barnatý, síran vápenatý, boritan vápenatý, hydroxid hořečnatý, hydroxid vápenatý, hydroxid

barnatý, chlorid hořečnatý a chlorid vápenatý.

Kyselina

Skupina kyselin může zahrnovat anorganické kyseliny jako je fosforečná kyselina, pyrofosforečná kyselina, polyfosforečná kyselina, fosfomolybdenová kyselina, silikomolybdenová kyselina, fosfowolframová kyselina, silikowolframová kyselina, molybdenová kyselina a wolframová kyselina; a organické kyseliny jako je tereftalová kyselina, 1,12-dodekandikarboxylová kyselina, 1-dodekandisulfonová kyselina, benzoová kyselina, laurová kyselina, sulfanilová kyselina, p-styrensulfonová kyselina, propionová kyselina, salicylová kyselina, měďnatá sůl ftalocyanintetrasulfonové kyseliny, urokanová kyselina, L-asciorbová kyselina, D-isoasciorbová kyselina, chlorogenová kyselina, kávová kyselina, p-toluensulfonová kyselina, sorbová kyselina, β -naftochinon-4-sulfonová kyselina, fytová kyselina a kyselina tříslivá.

Z výše uvedených hydrofilních sloučenin se preferují polymerní sloučeniny rozpustné ve vodě, anorganické koloidy a anorganické soli, přičemž jsou zvláště preferovány polymerní sloučeniny rozpustné ve vodě.

Druhá povlaková kapalina pro druhou vrstvu se připravuje rozpuštěním nejméně jedné vybrané sloučeniny z výše uvedených hydrofilních sloučenin ve vhodném rozpouštědle. Jako rozpouštědla se může použít vody nebo smíšeného rozpouštědla z vody a hydrofilního organického rozpouštědla s afinitou k vodě. Z výše uvedených rozpouštědel může hydrofilní organické rozpouštědlo zahrnovat alkoholické rozpouštědlo jako je methanol, ethanol a propanol; rozpouštědla ketonového typu jako je aceton a methylethylketon; a rozpouštědla esterového typu jako je

methylacetát a ethylacetát. Je však výhodné z výše uvedených rozpouštědel použít rozpouštědla alkoholického typu.

V případě, že se používá smíšených rozpouštědel z vody a hydrofilního organického rozpouštědla, lze výhodně použít hydrofilního organického rozpouštědla v takovém množství, že není nebezpečí vzplanutí nebo exploze a není problém s bezpečností při manipulaci, jaké představuje například toxicita. Přesněji řečeno, hydrofilní organické rozpouštědlo může být v koncentraci 50 % nebo méně a raději 30 % nebo méně. Přednostně jsou všechny rozpuštěné látky dokonale rozpuštěny a koloidní látky zcela stejnoměrně dispergovány v rozpouštědle a tím vytvářejí druhou povlakovou kapalinu v podobě uniformního roztoku.

Podle přání je možno použít i chemikálií pro úpravu pH jako je NaOH nebo ethylendiamin.

Hydrofilní sloučenina obsažená v druhé povlakové kapalině by měla výhodně být v koncentraci od 0,01 do 20 % hmotnostních, raději od 0,1 do 15 % hmotnostních.

[Pára jako nosič]

Při realizaci způsobu podle vynálezu se první i druhá vrstva vytvářejí nanášením povlakových kapalin pomocí páry jako nosiče. Použít se může běžně dosažitelná pára nebo pára přehřátá a je výhodné, když to je pára s tlakem 2 až 35 kgf/cm² G a ještě raději pára s tlakem 2,8 až 20 kgf/cm² G.

Je výhodné, když má pára teplotu od 120 do 260 °C, raději od 130 do 200 °C.

Výše uvedené hodnoty teploty a tlaku jsou hodnoty měřené před smíšením páry s povlakovou kapalinou, například uvnitř přívodního potrubí 6 pro páru znázorněného na níže popsaném obrázku 1.

[Vytváření povlakového filmu]

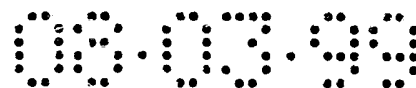
Povlakový film složený z první vrstvy a druhé vrstvy bude popsán s odkazem na obrázek 1, který znázorňuje sestavu polymeračního zařízení.

1. Stupeň. (Předehřátí povrchů vnitřní stěny polymerační nádoby a dalších povrchů párou).

Horká voda nebo jiné médium prochází pláštěm 2 polymerační nádoby 1 za účelem předehřátí povrchů vnitřní stěny polymerační nádoby na teplotu 50 °C nebo výše (výhodně od 50 do 95 °C). V horní části této polymerační nádoby je umístěn prstenec 4 pro nanášení povlaku vytvořený z trubky uzavřené v kruhu a opatřené tryskami 3b směřujícími nahoru a tryskami 3a směřujícími dolů. Na tento prstenec 4 je napojeno přívodní potrubí 5, jímž je do polymerační nádoby 1 z vnějšku přiváděna pára a povlaková kapalina. Na přívodní potrubí 5 se přes příslušné ventily napojuje potrubí 6 pro přívod páry, potrubí 7 pro přívod první povlakové kapaliny a potrubí 8 pro přívod druhé povlakové kapaliny. V případě potřeby se může pára (běžná nebo přehřátá pára) foukat do nádoby z postřikových trysek 3b a 3a tohoto prstence 4 pro nanášení povlaku, aby došlo k předehřátí také narážek (neznázorněny) a lopatek míchadla (neznázorněny). V tomto zařízení se pára přivádí do povlakového prstence z parního vyvíječe 9 přes průtokoměr 10 potrubími 6 a 5.

Stupeň 2. (První etapa povlákání)

Pára se přivádí do prstence 4 pro nanášení povlaku, a první povlaková kapalina se z nádrže pro první povlakovou kapalinu 11 přivádí do prstence 4 pro nanášení povlaku potrubími 7 a 5 pomocí čerpadla 12 nebo ventilu aspirátoru (neznázorněn). P označuje tlakoměr. První povlaková kapalina se dopravuje párou a ve formě mlhy se nanáší na povrch



vnitřní stěny polymerační nádoby a další povrchy s nimiž při polymeraci přicházejí polymery do styku, jako jsou povrchy narážek a lopatek míchadel. Současně s tímto povlákáním je ~~první povlaková kapalina na těchto površích sušena~~ (simultánní sušení), takže vznikne první vrstva. Proto není nutné provádět speciální operaci sušení.

Pára (G) a povlaková kapalina (L) mohou být výhodně ve směšovacím poměru (L/G) od 0,01 do 1,0 a ještě raději od 0,03 do 0,2 na základě poměru průtokových rychlostí v hmotnostním vyjádření.

Stupeň 3. (Druhá etapa povlákání)

Potom se uvádí, zatímco pára stále proudí, druhá povlaková kapalina z nádrže 13 na druhou povlakovou kapalinu do prstence 4 pro nanášení povlaku podobně potrubními linkami 8 a 5 s využitím čerpadla 14 a nanáší se jako druhá vrstva (neznázorněna). Jako je tomu v případě první etapy povlákání, i druhá povlaková kapalina nanášená na první vrstvu se suší současně s nanášením (simultánní sušení) za vzniku druhé vrstvy, takže není potřebná žádná speciální operace sušení.

I při tomto druhém stupni povlákání je výhodné, když pára (G) a kapalina (L) jsou ve směšovacím poměru (L/G) 0,01 až 1,0 a raději 0,03 až 0,2 měřeno na hmotnostním základě podle poměru průtokových rychlostí.

Stupeň 4. (Výplach vodou)

Po přerušení přívodu páry a povlakové kapaliny se vnitřek polymerační nádoby vypláchne výplachovou vodou z vodní nádrže 15. Tato výplachová voda se do polymerační nádoby 1 přivádí z trysek 18 potrubím 17 pomocí čerpadla 16. Výplach vodou je však zbytečný pokud povlaková kapalina

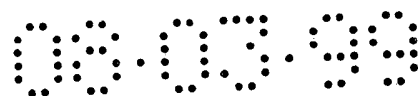
neovlivňuje kvalitu produktu.

Takto vytvořená první vrstva může výhodně mít hmotnost povlaku za sucha od 0,0005 do 3 g/m² a ještě raději od 0,0005 do 1 g/m². Druhá vrstva může výhodně mít hmotnost za sucha od 0,0005 do 2 g/m² a ještě raději 0,0005 do 1 g/m². První a druhá vrstva mohou výhodně mít celkovou hmotnost za sucha od 0,001 do 5 g/m² a ještě raději od 0,001 do 2 g/m².

Polymerace

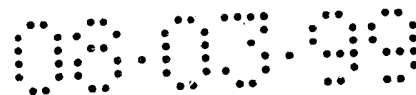
Způsob podle tohoto vynálezu se používá při polymeraci monomeru s nenasycenou dvojnou vazbou ethylenového typu. Příklady monomerů jsou vinylhalidy jako vinylchlorid; vinylestery jako vinylacetát a vinylpropionát; akrylová kyselina, methakrylová kyselina jejich estery nebo soli; maleinová kyselina, fumarová kyselina a jejich estery a anhydridy; dienové monomery jako butadien, chloropren a isopren; styren; akrylonitril; vinylidenhalidy a vinylether. Příklady zvláště vhodné pro uskutečnění způsobu podle tohoto vynálezu zahrnují výrobu polymerů z vinylhalidů jako je vinylchlorid, vinylidenhalidů nebo směs monomerů složená především z nich a to suspenzní polymerací nebo emulzní polymerací ve vodném médiu. Povlakový film vytvořený způsobem podle tohoto vynálezu je vysoce trvanlivý i pro monomery jako jsou α -methylstyren, estery akrylové kyseliny, akrylonitril a vinylacetát, které jsou vysoce rozpustné pro konvenční povlakové filmy, takže způsob lze vhodně užít i při výrobě polymerních kuliček a latexu z polystyrenu, polymethakrylátu, polyakrylonitrilu a podobně, dále pro výrobu syntetického kaučuku jako je SBR, NBR, CR, IR, IIR a podobně (tyto syntetické kaučuky se všeobecně vyrábějí emulzní polymerací); a při výrobě ABS pryskyřice.

Při polymeraci jednoho nebo více těchto monomerů lze



účinně dosáhnout jednoho z cílů prevence depozice úsad nezávisle na typu polymerace, jako je suspenzní polymerace, emulzní polymerace, bloková polymerace, roztoková polymerace, dokonce v přítomnosti kterékoliv z přísad jako jsou emulgátory, stabilizátory, mazadla, změkčovadla, chemikálie pro úpravu pH a činidla pro přenos řetězce. Například při suspenzní nebo emulzní polymeraci lze podle potřeby volitelně přidávat různé přísady. Tyto přísady zahrnují například suspenzní činidla jako částečně zmýdelněný polyvinylalkohol a methylcelulózu; anionaktivní emulgátory jako je laurylsulfát sodný; neionogenní emulgátory jako je sorbitanmonolaurát a polyoxyethylenalkylether; stabilizátory jako je trojsytný síran olovnatý, stearát vápenatý, dibutylstanniumdilaaurát a dioktylstanniummerkaptid; činidla pro přenos řetězce jako je trichlorethylen a merkaptany; chemikálie pro úpravu pH. Způsobem popsaným v patentu se účinně předchází tvorbě úsad i v přítomnosti kteréhokoliv z výše uvedených aditivů.

Pozoruhodný preventivní účinek vynálezu proti tvorbě polymerních úsad se dostavuje vždy, když se použije kteréhokoliv katalyzátoru, bez ohledu na druh polymeračního katalyzátoru. V podrobnějším výčtu tyto katalyzátory zahrnují například terc.butylperoxyneodekanoát, bis(2-ethylhexyl)peroxydikarbonát, 3,5,5-trimethylhexanoylperoxid, α -kumylperoxyneodekanoát, kumenhydroperoxid, cyklohexanonperoxid, terc.butylperoxypivaát, bis(2-ethoxyethyl)peroxydikarbonát, benzoylperoxid, diisopropylbenzenhydroperoxid, lauroylperoxid, 2,4-dichlorbenzoylperoxid, diisopropylperoxydikarbonát, α, α' -azobisisobutylonitril, α, α' -azobis-2,4-dimethylvaleronitril, di-2-ethylhexyldiperoxyisofthalát, persíran draselný a persíran amonný.



Ostatní podmínky polymerace mohou být tytéž jako při standardních polymeracích a nejsou pro ně žádná omezení, pokud by nezhoršovaly výsledky tohoto vynálezu.

V dalším se popisují typické podmínky polymerace, přičemž se berou za příklad suspenzní, roztoková a bloková polymerace.

Při suspenzní polymeraci se nejprve polymerační nádoby plní vodou a dispeřantem. Potom se polymerační nádoba evakuuje pro snížení počátečního tlaku na hodnotu 0,1 do 760 mm Hg (0,01 až 101 kPa) a vsadí se monomer nebo monomery, načež vnitřní tlak obvykle dosahuje hodnoty 0,5 až 30 kgf/cm².G (150 až 3.040 kPa). Potom se při reakční teplotě 30 až 150 °C provede polymerace. Během polymerace se podle přání přidá jedna nebo více složek vybraných ze skupiny voda, dispersant a iniciátor polymerace. Reakční teplota je při polymeraci rozdílná v závislosti na druhu polymerovaného monomeru. Například v případě polymerace vinylchloridu se polymerace provádí při 30 až 80°C, zatímco při polymeraci styrenu je teplota 50 až 150 °C. Polymeraci lze považovat za ukončenou, když tlak uvnitř polymerační nádoby poklesl na hodnotu od 0 do 7 kgf/cm².G (100 až 790 kPa), nebo když se nepozoruje podstatný rozdíl mezi teplotou chladicí vody na vstupu a výstupu chlazení na obvodu polymerační nádoby (to znamená když se přestane uvolňovat reakční teplo exothermní polymerační reakce). Množství vody, disperzantu a iniciátoru polymerace jsou většinou 20 až 500 hmotnostních dílů, 0,01 až 30 hmotnostních dílů a 0,01 až 5 hmotnostních dílů na 100 dílů monomeru.

Při roztokové polymeraci se jako polymerační medium místo vody užívá organického rozpouštědla jako je toluen, xylen nebo pyridin. V případě potřeby se může použít dispergační činidlo. Ostatní podmínky polymerace jsou



všeobecně tytéž jako byly popsány při suspenzní polymeraci.

Při blokové polymeraci se polymerační nádoba evakuuje na tlak asi 0,01 až 760 mm Hg (0.001 až 101 kPa), do polymerační nádoby se plní monomer a iniciátor polymerace a polymerace se potom provádí při reakční teplotě -10 až 250 °C. Například při polymeraci vinylchloridu je reakční teplota 30 až 80 °C a při polymeraci styrenu 50 až 150 °C.

Příklady

Tento vynález bude nyní podrobněji popsán pomocí příkladů. Výraz "díl(y)" bude v dalším znamenat "hmotnostní díl(y)". V tabulkách výraz "pomocné činidlo" znamená "pomocné činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad".

Výroba kondenzačních produktů.

V následujících výrobních příkladech se hmotnostně průměrná molekulová hmotnost každého získaného kondenzačního produktu měřila takto.

Měření hmotnostně průměrné molekulové hmotnosti

Hmotnostně průměrná molekulová hmotnost se v případě polystyrenu měřila gelovou permeační chromatografií (GPC) za následujících podmínek měření.

Kolony:

Ochranná (předřazená) kolona:

Obchodní označení: komerční výrobek "slim-pack" GPC-800DP
od firmy Shimadzu Corporation.

Analytické kolony:

Obchodní označení: komerční výrobek "slim-pack" GPC-803D,
802D od firmy Shimadzu Corporation.

Mobilní fáze: 10 mM LiBr/DMF

Průtoková rychlost: 1,0 ml/min

Detektor: RI

Teplota: 60 °C

Výrobní příklad 1

Výroba kondenzačního produktu č. 1

Do tlakové reakční nádoby se vsadí 30.000 molů (960 kg) methanolu, 100 molů (15,8 kg) 1,8-diaminonaftalenu, 50 molů (5,4 kg) p-benzochinonu a 250 molů (31,5 kg) pyrogallolu a teplota se za míchání zvýší na 70 °C. Reakce probíhá 10 hodin při 70 °C, pak se reakční směs ochladí a získá se methanolvý roztok kondenzačního produktu (kondenzační produkt č. 1). Kondenzační produkt č. 1 má hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 3.500.

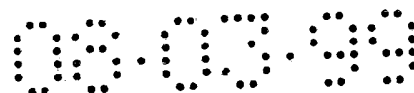
Výrobní příklad 2

Výroba kondenzačního produktu č. 2

Činidlo na ochranu proti úsadám polymerů bylo vyrobeno s odkazem na výrobní příklad 3 popsany v Japonské patentové přihlášce (kokoku) č. 6-62709.

Do tlakové reakční nádoby bylo vsazeno 30 molů (5,59 kg) 2,2'-dihydroxybifenyly, 30 molů (0,948 kg) paraformaldehydu čistoty 95 %, 0,19 kg para-toluensulfonové kyseliny a 10 litrů ethylenglykoldimethyletheru a teplota se za míchání zvýšila na 130 °C. Reakce probíhala 17 hodin při 130 °C, reakční směs se potom ochladila na 50 °C a vlila do 50 l vody. Pryskyřice vysrážená vlitím směsi do vody se sfiltrovala a promyla vodou, sušením se získalo 5,1 kg kondenzované 2,2'-dihydroxybifenylformaldehydové pryskyřice (kondenzační produkt č. 2). Kondenzační produkt č. 2 měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 5.400.

Výrobní příklad 3



Výroba kondenzačního produktu č. 3:

Činidlo na ochranu proti úsadám polymerů bylo vyrobeno s odkazem na výrobní příklad 1 popsany v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 57-164107.

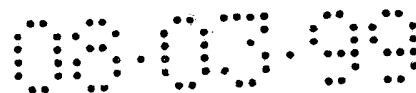
Do tlakové reakční nádoby bylo vsazeno 250 molů (36,0 kg) 1-naftolu a 180 litrů 1N vodného roztoku NaOH (obsahujícího 180 molů nebo 7,2 kg NaOH), a teplota se za míchání zvýšila na 70 °C. Potom se do reakční směsi po kapkách během 1,5 hodin přidal formaldehyd (19,75 litrů vodného roztoku koncentrace 38 hmot./obj. %, 250 molů). Během přidávání se kontrolovala vnitřní teplota reakční nádoby aby nepřekročila 80 °C. Potom se reakční směs za míchání během 3 hodin ochladila na 60 °C. Potom se teplota reakční směsi zvýšila na 98 °C, aby během 1,5 hodin při 98 °C proběhla reakce. Potom se reakční směs ochladila za vzniku kondenzačního produktu (kondenzační produkt č. 3). Kondenzační produkt č. 3 měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 2.400.

Výrobní příklad 4

Výroba kondenzačního produktu č. 4

Činidlo na ochranu proti úsadám polymerů bylo vyrobeno s odkazem na syntézu povlakové sloučeniny popsanou v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 57-192413.

Do tlakové reakční nádoby se vsadilo 100 molů (12,6 kg) pyrogallolu a 100 litrů vody a pyrogallol se rozpustil ve vodě. Potom se k získanému roztoku přidalo 200 molů (21,1 kg) benzaldehydu a 300 molů (29,4 kg) fosforečné kyseliny a tato směs 10 hodin reagovala při 95 °C. Výsledkem byl červenohnědý ve vodě nerozpustný produkt. Tento ve vodě nerozpustný produkt se promyl etherem, následovala extrakce



methanolem pro oddělení v methanolu rozpustné látky z produktu ve vodě nerozpustného. Potom se methanol z extraktu oddělil sušením a jako zbytek se získal kondenzační produkt č. 4 (kondenzát pyrogallol-benzaldehyd), který měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 4.500.

Výrobní příklad 5

Výroba kondenzačního produktu č. 5

Činidlo na ochranu proti úsadám polymerů bylo vyrobeno s odkazem na výrobní příklad 1 popsany v Japonské patentové přihlášce (kokoku) č. 59-16561.

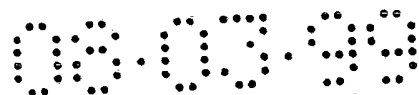
Do tlakové reakční nádoby se vsadilo 100 molů (10,8 kg) m-fenylendiaminu, 200 molů (22,0 kg) resorcinu a 1,04 kg 35% chlorovodíkové kyseliny (10 molů HCl) jako katalyzátoru a teplota se zvýšila na 305 °C. Hned po dosažení teploty 305 °C se směs v reakční nádobě ochladila. Vodní pára vzniklá zvýšením teploty se odstranila a vnitřní tlak se udržoval na 150 kPa a níže. Po ochlazení se vzniklý kondenzát m-fenylendiamin/resorcin v prášku promyl vodou, sfiltraval a sušil za vzniku kondenzačního produktu č. 5, který měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 4.000.

Výrobní příklad 6

Výroba kondenzačního produktu č. 6

Činidlo na ochranu proti úsadám polymerů bylo vyrobeno s odkazem na výrobní příklad VI popsany v Japonské patentové přihlášce (kokoku) č. 59-16561.

Do tlakové reaktivní nádoby se vsadilo 100 molů (10,9 kg) p-aminofenolu a 0,99 kg 30% chlorovodíkové kyseliny (9,5 molů jako HCl) a teplota se zvýšila na 169 °C. Jakmile teplota reakční směsi dosáhla 169 °C, přidalo se pomalu 18 litrů xylenu. Xylen byl přidán tak, aby se voda vzniklá



během kondenzační reakce odstranila jako azeotropní směs. Potom se zvýšila teplota reakční směsi na 222 °C a reakce probíhala 3 hodiny při 222 °C. Odstranila se směs par xylen-voda vyvinutá během reakce a vnitřní tlak se udržoval na 150 kPa a níže. Po třech hodinách probíhající reakce se reakční směs ochladila. Reakční produkt (kondenzační produkt č. 6) byl pevného skupenství. Potom se reakční produkt převedl do formy jemného prášku, a promyl vodou. Následovala filtrace a sušení za vzniku kondenzačního produktu č. 6, který měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 2.500.

Výrobní příklad 7

Výroba kondenzačního produktu č. 7:

Činidlo na ochranu proti úsadám polymerů bylo vyrobeno s odkazem na výrobní příklad 1 popsany v Japonské patentové přihlášce před průzkumem (kokai) č. 54-7487.

Do reakční nádoby se vsadilo 200 molů (22,0 kg) resorcinu a zahřívalo v dusíkové atmosféře. Teplota resorcinu se zvýšila na 300 °C a reakce probíhala 8 hodin při 300 °C, načež následovalo chlazení. Takto vnitřní kondenzací získaný resorcin se převedl na prášek a získal se kondenzační produkt č. 7 s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností 1.700.

Výrobní příklad 8

Výroba kondenzačního produktu č. 8:

Syntéza dimerní sloučeniny 2,3-dihydroxynaftalenu:

(1) Do baňky s vnitřní kapacitou 3 litry opatřené zpětným chladičem se vsadilo 1350 ml methanolu a v něm se potom rozpustilo 144 g (0,9 molů) 2,3-dihydroxynaftalenu. Po rozpuštění se teplota zvýšila na 65 °C a po kapkách se přidalo 243 g (0,9 molů) hydrátu chloridu železitého

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) rozpuštěného v 450 ml methanolu k roztoku získanému pod refluxem během 30 minut. Poté reakce pokračovala ještě 5 hodin pod zpětným chladičem. Potom se reakční roztok přenesl do 4,5 l zředěné kyseliny solné a výsledná směs se následně míchala 12 hodin za vzniku dimerní sloučeniny 2,3-dihydroxynaftalenu. Takto získaný reakční roztok se sfiltraval pro odstranění rozpouštědel a reziduální pevná fáze se dvě hodiny promývala ^{2 l} čist^{ou} vod^{ou}. Roztok se znovu filtroval pro odstranění hydrátu chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Získaná dimerní sloučenina 2,3-dihydroxynaftalenu se sušila v sušičce při 40 °C.

(2) Do třílitrové baňky opatřené zpětným chladičem se vsadil 1 litr čisté vody, potom 5 g hydroxidu sodného a 50 g dimerní sloučeniny 2,3-dihydroxynaftalenu získaného jak uvedeno výše. Potom, jakmile teplota dosáhla 70 °C, se během 30 minut po kapkách přidalo 12,75 g 37% vodného roztoku formaldehydu rozpuštěného v 237,3 g destilované vody. Poté reakce pokračovala při téže teplotě pět hodin, pak se teplota zvýšila na 95 °C a reakce pokračovala další dvě hodiny za vzniku kondenzačního produktu č. 8. Je třeba uvést, že všechny tyto reakce se prováděly v dusíkové atmosféře.

Po ukončení těchto reakcí se kondenzační produkt č. 8 ochladil na 25 °C a pak uchovával v dusíkové atmosféře. Hmotnostně průměrná molekulová hmotnost byla 22.000.

Výrobní příklad 9

Výroba kondenzačního produktu č. 9.

Do reakční nádoby s vnitřní kapacitou 2 litry opatřené zpětným chladičem se vsadilo smíšené rouzpouštědlo methanolu (450 g) s vodou (450 g) a následně 100 g α -naftochinonu a 10

g hydroxidu sodného. Potom se zvýšila vnitřní teplota v reakční nádobě na 50 °C a směs v reakční nádobě reagovala při 50 °C 24 hodin, načež následovalo její ochlazení na teplotu místnosti. Takto byl získán roztok kondenzačního produktu č. 9. Kondenzační produkt č. 9 má hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 3.000.

Výrobní příklad 10

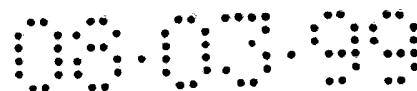
Výroba kondenzačního produktu č. 10:

Do reakční nádoby s vnitřním objemem 20 l opatřené zpětným chladičem se vsadilo 1,5 kg 1-naftolu a 7,5 l toluenu a získaná směs se za míchání zahřívala až došlo k refluxování toluenu. Při zahřívání pod zpětným chladičem při této teplotě se po kapkách během 6 hodin přidalo 930 ml chloridu sirného a získaná směs se potom udržovala 1 hodinu na této teplotě. Po ochlazení reakční směsi se za míchání přidalo 5 l hexanu, aby reakční produkt vysrážel. Potom se reakční produkt sfiltraval a sušil na kondenzační produkt č. 10. Kondenzační produkt č. 10 měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 1.200.

Výrobní příklad 11

Výroba kondenzačního produktu č. 11:

Do reakční nádoby s vnitřním objemem 20 l opatřené zpětným chladičem se vsadilo 6,7 l vody, 1,786 g (9,5 molů) 6-hydroxy-2-naftoové kyseliny, 55 g (0,5 molu) resorcinu a 620 g (15,5 molů) NaOH a získaná směs se potom za míchání zahřála na 50 °C. Po dosažení 50 °C se po kapkách během 1 hodiny přidal 1,0 l vodného roztoku 30 % hmot./obj. formaldehydu (10 molů formaldehydu). Při tomto přidávání se vnitřní teplota v reakční nádobě udržovala pod 55 °C. Pak se takto získaná reakční směs zahřála na 85 °C a při 85 °C se



nechala 3 hodiny reagovat. Potom se získaná reakční směs ochladila a získal se alkalický roztok kondenzačního produktu (kondenzační produkt 11). Kondenzační produkt č. 11 měl hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 2.200.

Příprava první povlakové kapaliny

Příprava prvních povlakových kapalin č. 101-126:

První vrstva tvořící první povlakovou kapalinu byla s použitím sloučeniny s konjugovanými π vazbami, chemikálie upravující pH a rozpouštědla uvedeného v tabulce 1 připravena tak, aby vyhověla podmínkám uvedeným v tabulce 1 (sloučenina s konjugovanou π vazbou (A), pomocné činidlo (B), chemikálie pro úpravu pH, hmotnostní poměr (A)/(B), celková koncentrace (A) + (B), složení rozpouštědla a pH.) Povlaková kapalina č. 102 v tabulce představuje srovnávací povlakovou kapalinu obsahující činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad v nízké koncentraci pro použití k povlékání nástřikem.

Pokud jde o povlakové kapaliny používající ve vodě rozpustnou polymerní sloučeninu, ve vodě rozpustná polymerní sloučenina (D) byla za teploty místnosti tak málo rozpustná, že se rozpouštědlo zahřálo na asi 70 °C aby rozpustilo tuto sloučeninu.

Příprava povlakových kapalin č. 127-131:

Jako sloučeniny s konjugovanou π vazbou byly použity následující sloučeniny I až V:

I: fenanthren-1,2-chinon

II: flavanol

III: fenothiazin

IV: 1,8-diaminonaftalen

V: antrachinonakrydon

První vrstva tvořící první povlakovou kapalinu byla s

použitím sloučeniny uvedené výše, chemikálií upravující pH a rozpouštědlem uvedenými v tabulce 1 připravena tak, aby vyhověla podmínkám uvedeným v tabulce 2 [sloučenina s konjugovanou π vazbou (A), pomocné činidlo (B), chemikálie pro úpravu pH, hmotnostní poměr (A)/(B), celková koncentrace (A) + (B), složení rozpouštědla a pH.] V následující tabulce je kondenzační produkt jednoduše označován "CP". Například "CP 9" nahrazuje "kondenzační produkt č. 9".

Příprava druhé povlakové kapaliny

Příprava druhých povlakových kapalin č. 201-218

Povlakové kapaliny obsahující pomocná činidla (druhé povlakové kapaliny) byly s použitím pomocného činidla (B), chemikálie upravující pH a rozpouštědla, uvedených v tabulkách 3 a 4 připraveny tak, aby vyhověly podmínkám uvedeným v tabulkách 3 a 4 [pomocná činidla (B), (1)/{(2), (3) nebo (4)} hmotnostní poměr, celková koncentrace (B), rozpouštědlo, chemikálie pro úpravu pH a pH.] Povlaková kapalina č. 202 v tabulce představuje srovnávací povlakovou kapalinu obsahující činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad v relativně nízké koncentraci pro použití k povlékání nástřikem.

Příklad 1

Obrázek 2 schematicky znázorňuje uspořádání polymeračního zařízení. Pokud jde o polymerační nádobu, tak segmenty označené v obrázku 1 jsou v obrázku 2 označeny týmiž čísly. Následující experimenty byly učiněny s použitím polymeračního zařízení znázorněného na obrázku 2. Na obrázku 2 je polymerační nádoba 1 s vnitřním obsahem 2 m^3 z antikorozi oceli SUS 316L, vybavená míchadlem 21 s lopatkami 20 (motor míchadla není znázorněn), pláštěm 2 pro chlazení a zahřívání, kontrolním otvorem 22, narážkou 23 a

dalšími fitinky (neznázorněnými) obvyklými u polymeračních nádob pro polymeraci vinylchloridu. Přívodní potrubí 24 napojené na svrchní část polymerační nádoby 1 je přívodní potrubí pro plnění materiálu. Na přívodní potrubí 24 jsou napojena postranní potrubí jako plnicí potrubí 24a pro vinylchloridový monomer (VCM), plnicí potrubí 24b pro roztok katalyzátoru, plnicí potrubí 24c pro suspenzní činidlo a plnicí potrubí 24d pro čistou vodu, jak je ukázáno v obrázku 2. Tato plnicí potrubí jsou opatřena ventily V1, V2, V3, V4 a V5 na místech v obrázku 2 znázorněných. Potrubí 25 rovněž napojené na svrchní část polymeračního zařízení 1 slouží k evakuaci obsahu polymerační nádoby 1 a recyklaci monomerů, a míří přes potrubí 26 odvětvené od potrubí 25 do plynojemu 27. Potrubí 28 pro recyklaci monomeru je vyvedeno z plynojemu 27 a potrubí 29 vyvedené z plynojemu 27 je napojeno na potrubí 25 a využívá se při tlakovém vyrovnání popsaném dále. Tato potrubí 25, 26, 28 a 29 jsou opatřena ventily V6, V7, V8, V9, V10, V11, V12 a V13. Potrubí 26 je rozvětveno jednak do potrubí 26a vybaveného vakuovým čerpadlem 30 umožňujícím recyklaci monomeru, jednak do potrubí 26b bez čerpadla. Tyto dvě větve se v dalším spojují do jediného potrubí vstupujícího do plynojemu 27. Na svrchní část polymerační nádoby se též napojuje potrubí 31 přivádějící do polymerační nádoby výplachovou vodu. Potrubí 31 je též opatřeno ventilem V14 v místě znázorněném v obrázku a tryskou 32 na vyústění potrubí do vnitřku nádoby. Na horní část polymerační nádoby 1 je napojeno potrubí 34 pro přívod první povlakové kapaliny a potrubí 35 pro přívod druhé povlakové kapaliny přes přívodní potrubí 33 pro povlakové kapaliny a na obrázku znázorněné ventily. Kromě

Tabulka 1

první povlaková kapalina č.	Sloučenina s konj. π vazbou (A)	Pomocné činitel (B)	Chemikálie pro úpravu pH	Hmotnostní poměr (A)/(B)	Koncentrace povlakové kapaliny, % hmot.	Rozpouštědlo	pH povlakové kapaliny
101	CP9	žádné	NaOH	-	5	voda	12,5
102	CP9	koloïdní SiO ₂	NaOH	100/100	0,5	voda	10,5
103	CP1	žádné	NaOH	-	3,5	H ₂ O/CH ₃ OH, 60:40	9,5
104	CP2	žádné	KOH	-	3,5	voda	13,0
105	CP3	žádné	NaOH	-	2,5	voda	12,5
106	CP4	žádné	ethylendiamin	-	5	H ₂ O/CH ₃ OH, 70:30	9,0
107	CP5	žádné	NaOH	-	4	voda	13,0
108	CP6	žádné	KOH	-	4	voda	12,0
109	CP7	žádné	kys. dusičná	-	4	voda	4,5
110	CP8	žádné	NaOH	-	4	voda	12,5
111	CP9	žádné	ethylendiamin	-	3,5	voda	12,0
112	CP10	žádné	NaOH	-	5	voda	12,0
113	CP11	žádné	NaOH	-	5	voda	12,5

114	CP10	žádné	žádná	-	5	N-methyl-2-pyrrolidon	-
-----	------	-------	-------	---	---	-----------------------	---

Tabulka 2

První povlaková kapalina č.	Sloučenina s konj. π vazbou (A)	Pomocné činidlo (B)	Chemikálie pro úpravu pH	Hmotnostní poměr (A)/(B)	Koncentrace povlakové kapaliny, % hmot.	Rozpouštědlo	pH povlakové kapaliny
115	I	žádné	ethylendiamin	-	5	voda	12,5
116	II	žádné	NaOH	-	5	voda	12,5
117	III	žádné	žádná	-	5	methanol	-
118	VI	žádné	žádná	-	5	methanol	-
119	V	žádné	žádná	-	5	N-methyl-2-pyrrolidon	-

00.00.99

Tabulka 3

Povlaková kapalina č.	Pomocná činidla (B)				Hmotnostní poměr (1)/[(2), (3)nebo (4)]	Koncen- trace povla- kové kapaliny % hmot. (B)	Rozpou- štědlo	Chemiká- lie pro úpravu pH	pH povla- kové kapaliny
	Polymerní sloučenina	Anorg. koloid (2)	Anorg. sůl (3)	Kyselina (4)					
	rozp. ve vodě (1)								
201	Polyvinyl- pyrrolidon	-	-	-	-	1,5	voda	žádná	7,5
202	Polyvinyl- pyrrolidon	koloid. SiO ₂	-	-	100/50	0,6	voda	žádná	8,5
203	-	koloid. SiO ₂	-	-	-	3,0	voda	žádná	9,5
204	-	-	vodní sklo	-	-	1,5	voda	žádná	12,5
205	-	-	-	kys. fytová	-	2,0	H ₂ O/CH ₃ OH, 70:30	žádná	1,3
206	polyvinyl- alkohol	-	-	-	-	2,0	voda	žádná	7,5

03.03.99

Pokračování:

207	želatina	-	-	-	-	1,0	voda	NaOH	8,5
208	pektová kyselina	-	-	-	-	1,5	voda	žádná	7,0
209	kasein	-	-	-	-	3,5	voda/etha- nol 90/10	KOH	7,5

Tabulka 4

Povlaková kapalina č.	Polymerní sloučenina	Anorg. koloid	Anorg. sůl	Kyselina (4)	Hmotnostní poměr (1)/[(2), (3)nebo (4)]	Koncen- trace povla- kové kapaliny % hmot. (B)	Rozpou- štědlo	Chemiká- lie pro úpravu pH	pH povla- kové kapaliny
301	polyvinyl- pyrrolidon	kol. SiO ₂	-	-	100/50	1,5	voda	ethylen- diamin	9,0

08.03.99

Pokračování:

302	polyvinyl- pyrrolidon	-	pyro- fosfát Ca	-	100/10	1,1	voda	žádná	7,0
303	polyvinyl- pyrrolidon	-	-	fytová kys.	100/100	2,0	voda	žádná	1,5
304	polyvinyl- pyrrolidon	-	-	sírová kys.	100/50	1,5	voda	žádná	1,0
305	želatina	kol. SiO ₂	-	-	100/100	1,0	voda	NaOH	9,0
306	želatina	-	-	fosforeč -ná kys.	100/50	1,5	voda	žádná	1,5
307	polyakry- lová kys.	-	pyro- fosfát Ca	-	100/20	1,2	voda	žádná	2,5
308	polyakry- lová kys.	-	-	kys. tříslová	100/100	2,0	voda	žádná	1,0
309	pektová kyselina	-	-	fosfo- molybde- nová kys	100/50	1,5	voda	žádná	1,0

toho je na potrubí 33 přes ventil napojeno přívodní potrubí 36 pro páru. Potrubí 33 je na svém konci ústícím uvnitř nádoby opatřeno povlakovým prstencem 4, na němž jsou umístěny povlakové trysky 3a a 3b. Tato potrubí jsou vybavena ventily V15, V16, V17 a V18 v místech zřejmých z obrázku. Potrubí 36 pro přívod páry je vybaveno ventilem V19 v místě znázorněném na obrázku. Na spodku polymerační nádoby 1 je napojeno potrubí 37, jež se rozvětňuje do potrubí 38a, jímž je suspenze monomeru odváděna do vyprazdňovací nádrže, a do potrubí 38b, jímž jsou vypouštěny povlakové kapaliny a výplachová voda. Na místech znázorněných na obrázku jsou potrubí 38, 38a a 38b opatřena ventily V20, V21 a V22.

Povlakové kapaliny použité v experimentech jsou ukázány podle čísel v tabulce 5. Povlakové kapaliny byly nejdříve nanášeny na povrchy vnitřních stěn a jiné povrchy polymerační nádoby způsobem níže popsáním, načež mohlo podle přání následovat sušení aby se vytvořil povlakový film. V polymerační nádobě se níže popsáním způsobem polymerovaly vinylchloridové monomery.

(1) Povlákání a sušení:

Povlakový film se vytvořil na površích vnitřních stěn a jiných površích polymerační nádoby polymeračního zařízení znázorněného na obrázku 2 níže uvedenými způsoby a), b), c) nebo d). Způsoby a), b) a c) jsou způsoby srovnávacích příkladů. V počátečním stádiu každého způsobu byly všechny ventily zavřené.

a) Jednostupňové povlákání nástřikem a sušení:

Horká voda prochází pláštěm 2, aby udržela povrchy vnitřních stěn polymerační nádoby na teplotě 70 °C (doba přehřívání pláštěm je 10 minut). Otevřou se ventily V17, V16, V15, V20 a V22 a první povlaková kapalina obsahující činidlo pro



prevenci tvorby polymerních úsad je 1,5 min. nastříkována průtokovou rychlostí 5 litrů/min. Uzavřou se ventily V17, V16, V15, V20 a V22 a pak se otevřou ventily V6, V8, V13 a V9, přičemž se uvede v chod vakuové čerpadlo 30 pro snížení tlaku uvnitř nádoby na -700 mm Hg a vysuší se vlhký povlak (sušení je nezbytné; doba sušení je 25 minut) za vzniku povlakového filmu. Potom se zastaví vakuové čerpadlo a uzavřou se ventily V8, V13 a V9. Potom se otevřou ventily V7 a V10, aby se vyrovnal vnitřní tlak polymerační nádoby 1 s vnitřním tlakem plynojemu 27. Potom se uzavřou ventily V6, V7 a V10. Zastaví se přívod horké vody do pláště 2.

b) Dvoustupňové povlékání nástřikem a sušení:

Horká voda prochází pláštěm 2, aby udržela povrchy vnitřních stěn polymerační nádoby na teplotě 70 °C (doba předehřívání pláštěm je 10 minut). Otevřou se ventily V17, V16, V15, V20 a V22 a povlaková kapalina obsahující činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad (pro spodní povlak) je 1,5 min. nastříkována průtokovou rychlostí 5 litrů/min. Uzavřou se ventily V17, V16, V15, V20 a V22 a pak se otevřou ventily V6, V8, V13 a V9, přičemž se uvede v chod vakuové čerpadlo 30 pro snížení tlaku uvnitř nádoby na -700 mm Hg a vysuší se vlhký povlak (sušení je nezbytné; doba sušení je 25 minut) za vzniku první vrstvy. Potom se zastaví vakuové čerpadlo a uzavřou se ventily V8, V13 a V9. Potom se otevřou ventily V7 a V10, aby se vyrovnal vnitřní tlak polymerační nádoby 1 s vnitřním tlakem plynojemu 27. Potom se uzavřou ventily V6, V7 a V10. V dalším se otevřou ventily V18, V16, V15, V20 a V22 a povlaková kapalina obsahující pomocné činidlo pro prevenci tvorby polymerních úsad (pro svrchní povlak) je 1,5 min. nastříkována průtokovou rychlostí 5 litrů/min na výše uvedenou první vrstvu. Uzavřou se ventily



V18, V16, V15, V20 a V22 a pak se otevřou ventily V6, V8, V13 a V9, přičemž se uvede v chod vakuové čerpadlo 30 pro snížení tlaku uvnitř nádoby na -700 mm Hg a vysuší se vlhký

povlak (sušení je nezbytné; doba sušení je 25 minut) za vzniku druhé vrstvy. Potom se zastaví vakuové čerpadlo a uzavřou se ventily V8, V13 a V9. Potom se otevřou ventily V7 a V10, aby se vyrovnal vnitřní tlak polymerační nádoby 1 s vnitřním tlakem plynojemu 27. Potom se uzavřou ventily V6, V7 a V10. Zastaví se přívod horké vody do pláště 2.

c) Jednostupňové parní povlékání (současné sušení):

Horká voda prochází pláštěm 2, aby udržela povrchy vnitřních stěn polymerační nádoby na teplotě 70 °C (doba předehřívání pláštěm je 10 minut). Otevřou se ventily V19, V22, V20, V15 a V16 a do polymerační nádoby se 3 minuty vhání při tlaku 4 kgf/cm² G pára (143 °C) průtokovou rychlostí 240 kg/hod. Když je vnitřek nádoby předehřát, otevře se ventil V17 a povlaková kapalina obsahující činidlo na ochranu proti tvorbě polymerních úsad se 2 minuty nanáší průtokovou rychlostí 0,2 l/min s použitím páry jako nosiče. Potom se uzavřou ventily V19, V22, V20, V15, V16 a V17. Zastaví se přívod horké vody do pláště 2.

d) Dvoustupňové parní povlékání (současné sušení):

(1) Povlékání a sušení

Horká voda prochází pláštěm 2, aby udržela povrchy vnitřních stěn polymerační nádoby na teplotě 70 °C (doba předehřívání pláštěm je 10 minut). Otevřou se ventily V19, V22, V20, V15 a V16 a do polymerační nádoby se 3 minuty vhání při tlaku 4 kgf/cm² G (143 °C) pára průtokovou rychlostí 240 kg/hod. Když je vnitřek nádoby předehřát,

otevře se ventil V17 a první povlaková kapalina obsahující činidlo na ochranu proti tvorbě polymerních úsad (pro spodní povlak) se 2 minuty nanáší a současně suší průtokovou rychlostí 0,2 l/min s použitím páry jako nosiče za vzniku první vrstvy. Potom se uzavře ventil V17. Potom se otevře ventil V18 a na první vrstvu se po dobu 1 minuty nanáší a současně suší povlaková kapalina obsahující pomocné činidlo (pro svrchní povlak) průtokovou rychlostí 0,2 l/min s použitím páry jako nosiče, za účelem vytvoření druhé vrstvy na první vrstvě. Potom se uzavřou ventily V19, V22, V20, V15, V16 a V18. Zastaví se přívod horké vody do pláště 2.

(2) Druhý výplach vnitřku nádoby vodou:

Ventily V14, V20, V22, V6, V7 a V10 se otevřou, tím se vypláchne vnitřek polymerační nádoby vodou a voda se vypustí do nádrže na odpadní vodu. Ventily V14, V20 a V22 se uzavřou. Při použití způsobu a) nebo b) je doba promývání vodou 4 minuty a po způsobech c) nebo d) je to jedna minuta.

(3) Plnění:

Ventily V1, V2 a V3 se otevřou a do polymerační nádoby 1 se plní 200 dílů hmotnostních čisté vody, 0,022 dílů hmotnostních částečně zmýdelněného polyvinylalkoholu a 0,028 hmotnostních dílů hydroxymethylcelulózy. Ventily V1, V2, V3, V6, V7 a V10 se uzavřou.

Potom se otevřou ventily V1 a V5 a vsadí se 100 hmotnostních dílů monomeru vinylchloridu (VCM). Ventil V5 se uzavře. Potom se za míchání vsazeného materiálu otevře ventil V4 a vsadí se 0,03 hmotnostních dílů terc.butylperoxyneodekanátu. Potom se zavřou ventily V1 a V4.

(4) Polymerace:

Horká voda prochází pláštěm 2 pro zvýšení teploty při trvalém míchání vsazeného materiálu. Jakmile vnitřní teplota dosáhne 52 °C, pláštěm 2 se nechá proudit studená voda aby se vnitřní teplota udržela na 52 °C, zatímco probíhá polymerace. Jakmile vnitřní tlak klesne na 5 kgf/cm², polymerace skončila.

(5) Vypuštění plynu:

Ventily V6, V8, V12 a V9 se udržují otevřené a plyn je vypouštěn do plynojemu 27, dokud se vnitřní tlak nevrátí na hodnotu přibližně atmosférického tlaku. Potom se uzavřou ventily V12, V8 a V9. Potom se otevřou ventily V11 a V10 a monomery obsažené v plynojemu 27 se odešlou do stupně recyklace VCM (monomerního vinylchloridu). Potom se uzavřou ventily V11 a V10.

(6) Vyrovnání tlaku:

Ventily V7 a V10 se otevřou a vnitřní tlak v polymerační nádobě 1 a vnitřní tlak v plynojemu ²⁷ se vyrovnají (vyrovnání tlaku).

(7) Odtážení suspenze:

Otevřou se ventily V20 a V21 a polymerační suspenze se odtáhne z nádoby do vyprazdňovací nádrže (není znázorněna). Polymerní suspenze odtážená do vyprazdňovací nádrže je potom dehydratována a sušena na produktový vinylový polymer.

(8) První výplach vnitřku nádrže:

Otevře se ventil V14. Vnitřek polymerační nádoby se vypláchne vodou a výplachová voda se pošle do vyprazdňovací nádrže. Potom se uzavřou ventily V14, V20, V21, V6, V7 a

V10. Během promývání vnitřku nádoby prochází pláštěm 2 horká voda, aby se teplota povrchů stěn polymerační nádoby udržela na 70 °C.

Sled operací od (1) povlékání a sušení až do 8) první výplach po ukončení polymerace představuje jednu vsázku. Takovéto operace se opakují v mnoha vsázkách jak ukazuje tabulka 6.

<HODNOCENÍ>

Doba potřebná pro vytvoření povlakových filmů

Tabulka 5 ukazuje čas potřebný pro vytvoření povlakových filmů v příkladech a srovnávacích příkladech.

Měření množství polymerních úsad

V každém experimentu se po ukončení poslední vsázky stanovilo množství vzniklých polymerních úsad na části vnitřního povrchu polymerační nádoby v kontaktu s kapalnou fází, na površích lopatek míchadla a na narážkách a v blízkosti rozhraní mezi částí v kontaktu s plynnou fází a částí v kontaktu s kapalnou fází, a to následujícím způsobem.

Polymerní úsady se seškrabaly stěrkou z měřené plochy o velikosti 10 cm x 10 cm tak pečlivě, jak to umožňuje kontrola pouhým okem a získané úsady se zvážily na váze. Výsledná hodnota se vynásobila 100 a získalo se množství úsad z plochy 1 m². Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Měření rybích ok

Rybí oka, vzniklá když je polymerní produkt získaný při poslední vsázce v každém experimentu tvarován do folie, byla měřena způsobem uvedeným níže. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Smísilo se sto (100) dílů hmotnostních získaného



polymeru, 50 hmotnostních dílů dioktylfthalátu (DOP), 1 díl hmotnostní dibutylcindilaurátu, 1 díl hmotnostní cetylalkoholu, 0,25 dílů hmotnostních oxidu titaničitého a 0,5 dílů karbonové černi. Výsledná směs se hnětla 7 minut při 150 °C šestipalcovými válci a potom tvarovala na film tloušťky 0,2 mm. Na základě propustnosti pro světlo se na získané folii zjišťoval počet rybích ok na 100 cm².

Měření indexu jasu (hodnota L)

Měření indexu jasu (L) folie vytvořené z polymeru získaného v každém experimentu se provádělo níže popsaným způsobem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

Sto (100) dílů hmotnostních získaného polymeru, 1 díl hmotnostní stabilizátoru laurátu cíničitého (TS-101, od firmy Akisima Chemical Co.) a 0,5 hmotnostních dílů stabilizátoru na bázi organického komplexu kadmia (C-100J od firmy Katsuka Kako Co.) a 50 hmotnostních dílů změkčovadla na bázi dioktylfthalátu se 5 minut hnětlo při 160 °C na dvojválnové válcovací stolici a potom se tvářelo na film tloušťky 1 mm. Potom se tato folie umístila v lisovacím rámu o rozměrech 4 x 4 x 1,5 cm a zahřívala na 160 °C při tlaku 65 až 70 kgf/cm² za vzniku zkušební vzorku. Tento zkušební vzorek byl následujícím způsobem měřen na index jasu L.

Nejdříve se stanovila hodnota buzení Y (stimulační) v barevném systému XYZ fotoelektrickou tříčočkovou kolorimetrií s použitím standardního světelného zdroje C fotoelektrickým kolorimetrem (dvoupaprskovým výchylkovým kolorimetrem) (přístrojem Color measuring color difference meter Model Z-1001DP od firmy Nippon Denshoku Kogyo K.K.) v souladu s JIS Z 8722. Pokud jde o geometrické podmínky osvětlení a detekci (recepce záření), použily se podmínky definované v sekci 4.3.1 JIS Z 8722. V dalším se ze získané

hodnoty buzení Y vypočítala hodnota L pomocí Hunterovy rovnice barevného rozdílu: $L = 10Y^{1/2}$, popsané v JIS Z 8730 (1980). Čím větší je hodnota L, zejména čím vyšší se vyhodnotí jasnost, tím menší je zjištěná počáteční změna zbarvení.

Zjišťování zbarvených částic

Směs 100 dílů hmotnostních polymeru získaného po dokončení poslední vsázky každého experimentu, 2 díly hmotnostní stabilizátoru TVS N-2000E firmy Nitto Kasei Co., Ltd. a 20 dílů změkčovadla dioktylfthalátu se důkladně hnětlo a potom vložilo do lisovacího rámu rozměrů 160 mm x 130 mm x 3 mm a následně se pod tlakem lisovalo při teplotě 175 °C a tlaku 35 kgf/cm² za vzniku zkušebního vzorku. Takto získané vzorky byly vizuálně zkoumány z hlediska počtu barevných částic. Výsledky jsou ukázány v tabulce 8.

Měření smáčecích úhlů s vodou po ponoření do vinylchloridového monomeru

Smáčecí úhly s vodou povrchu první vrstvy, jež vznikla nanesením první povlakové kapaliny, a povrchu druhé vrstvy, jež vznikla nanesením druhé povlakové vrstvy, byly rovněž stanoveny a to následujícím způsobem.

a-1) Příprava vzorků pro jednostupňové nanášení nástřikem

Šest zkušebních tělísek z nekorodující oceli (SUS 316L) rozměrů 20 mm x 20 mm x 1 mm (tloušťka) se nalepí v pravidelných rozestupech obvodově na povrch vnitřní stěny polymerační nádoby v blízkosti rozhraní kapalná fáze - plynná fáze. Potom se vytvoří povlakový film jednostupňovým nástřikovým povlečením jak je výše popsáno jako způsob povlékání a). Potom se zkušební tělíska vyjmou z polymerační nádoby. Použijí se jako zkušební vzorky jednostupňového

nástřikového povlakového filmu.

a-2) Příprava vzorků pro dvoustupňové povlékání nástřikem:

i) Příprava vzorků pro testování první vrstvy při dvoustupňovém povlékání nástřikem

Zkušební vzorky se přilepí v šesti místech na povrch vnitřní stěny polymerační nádoby stejným způsobem jako v a-1). Potom následuje způsob povlékání b), ale v polymerační nádobě se vytvoří jen první vrstva. Potom se zkušební tělíska vyjmou z polymerační nádoby. Použijí se jako zkušební vzorky první vrstvy při dvoustupňovém nástřikovém povlékání.

ii) Příprava vzorků pro testování druhého povlakového filmu při dvoustupňovém povlékání nástřikem

Zkušební vzorky se přilepí v šesti místech na povrch vnitřní stěny polymerační nádoby stejným způsobem jako v a-1). Potom následuje způsob povlékání b), v polymerační nádobě se vytvoří první vrstva a potom se v polymerační nádobě vytvoří druhá vrstva. Potom se zkušební tělíska vyjmou z polymerační nádoby. Použijí se jako zkušební vzorky filmu z dvoustupňového nástřikového povlékání.

a-3) Příprava vzorků pro jednostupňové parní povlékání:

Zkušební vzorky se přilepí v šesti místech na povrch vnitřní stěny polymerační nádoby stejným způsobem jako v a-1). Potom se v polymerační nádobě se vytvoří povlakový film způsobem povlékání c). Potom se zkušební tělíska vyjmou z polymerační nádoby. Použijí se jako zkušební vzorky filmu z jednostupňového parního povlékání.

a-4) Příprava vzorků pro dvoustupňové parní povlékání:

i) Příprava vzorků pro testování první vrstvy při dvoustupňovém parním povlékání

Zkušební vzorky se přilepí v šesti místech na povrch vnitřní stěny polymerační nádoby stejným způsobem jako v a-

1). Potom následuje způsob povlékání d), ale v polymerační nádobě se vytvoří jen první vrstva. Potom se zkušební tělíska vyjmou z polymerační nádoby. Použijí se jako zkušební vzorky první vrstvy při dvoustupňovém parním povlékání.

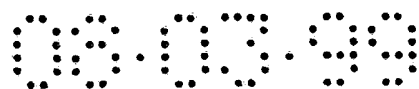
ii) Příprava vzorků pro testování druhého povlakového filmu při dvoustupňovém parním povlékání

Zkušební vzorky se přilepí v šesti místech na povrch vnitřní stěny polymerační nádoby stejným způsobem jako v a-1). Potom následuje způsob povlékání d), v polymerační nádobě se vytvoří první vrstva a po ní druhá vrstva. Potom se zkušební tělíska vyjmou z polymerační nádoby. Použijí se jako zkušební vzorky povlakového filmu při dvoustupňovém parním povlékání.

Ponoření povlečených zkušebních tělísek ve vinylchloridovém monomeru:

Používá se dvoulitrová tlaková nádoba opatřená míchadlem a na povrchu vnitřní stěny drážkami, k nimž lze připevnit zkušební tělíska. Zkušební tělíska, na kterých byly vytvořeny povlakové filmy výše popsáním způsobem, jsou tvarově přizpůsobeny drážkám v tlakové nádobě tak, aby je bylo možno upevnit na povrch vnitřní stěny nádoby s povlečenými povrchy směřujícími dovnitř nádoby (viditelně na povrchu vnitřní stěny).

Do tlakové nádoby, na povrchy jejíž vnitřní stěny se tímto způsobem připevnila zkušební tělíska, se plní 600 g vody a 600 g vinylchloridového monomeru, v nichž jsou zkušební tělíska ponořena. V dalším se látky obsažené v tlakové nádobě za míchání zahřejí na 50 °C a míchají se další 1 hodinu při teplotě 50 °C. Potom se obsah ochladí na teplotu místnosti. Současně začne separace vinylchloridového monomeru obsaženého v tlakové nádobě. Po jejím dokončení se



z tlakové nádoby odtáhne voda. Potom se sejmou zkušební tělíska z povrchu vnitřní stěny tlakové nádoby a suší se ve vakuové sušičce při teplotě 50 plus minus 1 °C po dobu 2 hodin.

Po vysušení se zkušební tělíska přemístí do desikátoru, kde se přechovávají 24 hodiny při 20 °C. Tím se získají zkušební vzorky pro měření smáčecích úhlů s vodou.

Měření smáčecích úhlů s vodou

Smáčecí úhly s vodou byly na takto získaných zkušebních vzorcích měřeny na vzduchu v místnosti s teplotou 20 °C kapkovou methodou s použitím měřiče smáčecího úhlu (model CA-A od firmy Kyowa Kaimen Kagaku K.K.). Smáčecí úhly byly měřeny na pěti místech každého zkušební vzorku a byla určena průměrná hodnota z měření na šesti zkušebních vzorcích, jež byla považována za smáčecí úhel s vodou povlakových filmů získaných v experimentu.

Tabulka 5

	Povlákání nástřikem		Parní povlákání	
	a) jeden stupeň	b) dva stupně	c) jeden stupeň	d) dva stupně
Doba předehřívání pláště, (min.)	10,0	10,0	10,0	10,0
Parní předehřívání, doba	0	0	3,0	3,0
První etapa povlákání, doba (min.)	1,5	1,5	2,0	2,0
První etapa, doba sušení (min.)	25,0	25,0	0	0
Druhá etapa povlákání, doba (min.)	0	1,5	0	1,0
Druhá etapa, doba sušení (min.)	0	25,0	0	0
Výplach vodou, doba (min.) (druhý výplach)	4,0	4,0	1,0	1,0

Celková doba (min.)	40,5	67,0	16,0	17,0
---------------------	------	------	------	------

Tabulka 6

Exp. číslo	Podmínky vzniku povlakového filmu	První etapa		Druhá etapa	
		Povlak. kapalina č.	Smáčecí úhel po povlákání*	Povlak. kapa- lina č.	Smáčecí úhel po povlákání*
101	d) pára, 2 etapy	101	100	201	45
102*	c) pára, 1 etapa	101	100	žádná	-
103*	a) nástřik, 1 etapa	102	40	žádná	-
104*	a) nástřik, 1 etapa	žádná	-	201	40
105*	b) pára, 2 etapy	102	40	202	35
106	d) pára, 2 etapy	101	100	203	50
107	d) pára, 2 etapy	101	100	204	55
108	d) pára, 2 etapy	101	100	205	55
109	d) pára, 2 etapy	101	100	206	50
110	d) pára, 2 etapy	101	100	207	45
111	d) pára, 2 etapy	101	100	208	45
112	d) pára, 2 etapy	101	100	209	50
113	d) pára, 2 etapy	103	115	301	45
114	d) pára, 2 etapy	104	95	302	45
115	d) pára, 2 etapy	105	90	303	40
116	d) pára, 2 etapy	106	85	304	55
117	d) pára, 2 etapy	107	110	305	40
118	d) pára, 2 etapy	108	125	306	40
119	d) pára, 2 etapy	109	90	307	45
120	d) pára, 2 etapy	110	85	308	40
121	d) pára, 2 etapy	111	100	309	40
122	d) pára, 2 etapy	112	100	302	45
123	d) pára, 2 etapy	113	105	302	45
124	d) pára, 2 etapy	114	100	302	45
125	d) pára, 2 etapy	115	100	302	50

pokračování:

126	d) pára, 2 etapy	116	105	302	50
127	d) pára, 2 etapy	117	130	302	55
128	d) pára, 2 etapy	118	125	302	55
129	d) pára, 2 etapy	119	110	302	50

*: srovnávací příklady

Tabulka 7

Exp. č.	Počet vsázek	Tvorba úsad (g/m ²)			
		Kapalná fáze	Povrch blízko roz- hraní plyn-kapal.	Lopatky míchadla	Narážky
101	200	0	0	0	1
102*	200	0	15	2	5
103*	200	0	0	8	13
104*	10	7	125	250	240
105*	200	0	0	7	10
106	200	0	1	2	1
107	200	0	1	2	3
108	200	0	1	2	2
109	200	0	0	1	2
110	200	0	0	1	1
111	200	0	0	1	1
112	200	0	0	1	2
113	200	0	0	0	0
114	200	0	0	0	0
115	200	0	0	0	0
116	200	0	0	0	0
117	200	0	0	0	0
118	200	0	0	0	0
119	200	0	1	3	3
120	200	0	0	0	0
121	200	0	0	0	0

pokračování:

122	200	0	0	0	0
123	200	0	0	0	0
124	200	0	0	0	0
125	200	0	2	1	3
126	200	0	2	1	2
127	200	0	2	1	2
128	200	0	2	1	2
129	200	0	2	1	2

*: Srovnávací příklady

Tabulka 8

Tvorba úsad a kvalita produktu

Experiment č.	Rybí oka (počet)	Jasnost index jasu (L)	Zbarvené částice (počet)
101	1	73,0	1
102*	7	72,0	48
103*	6	72,0	58
104*	85	71,0	86
105*	4	72,0	15
106	3	73,0	6
107	3	73,0	5
108	3	73,0	10
109	1	73,0	1
110	1	73,0	1
111	1	73,0	2
112	1	73,0	2
113	2	73,0	2
114	2	73,0	1
115	2	73,0	1
116	2	73,0	1
117	2	73,0	5

pokračování:

118	2	73,0	5
119	3	73,0	6
120	2	73,0	2
121	1	73,0	1
122	1	73,0	1
123	1	73,0	1
124	1	73,0	1
125	3	73,0	6
126	4	73,0	7
127	3	73,0	7
128	3	73,0	8
129	4	73,0	7

*: Srovnávací příklady

Příklad 2

V pokusech č. 201 až 207 se polymerace opakovala až do 250. vsázky za těchže podmínek jako v experimentech č. 101, 103*, 105*, 107, 111, 113 a 128. I zde se řada operací od (1) povlékání a sušení až po (8) první výplach po dokončení polymerace považovala za jednu vsázku. Stejně operace se opakovaly do 250. vsázky. Charakteristiky jako množství úsad, rybí oka, index jasu a počet zbarvených částic se potom měřily stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.

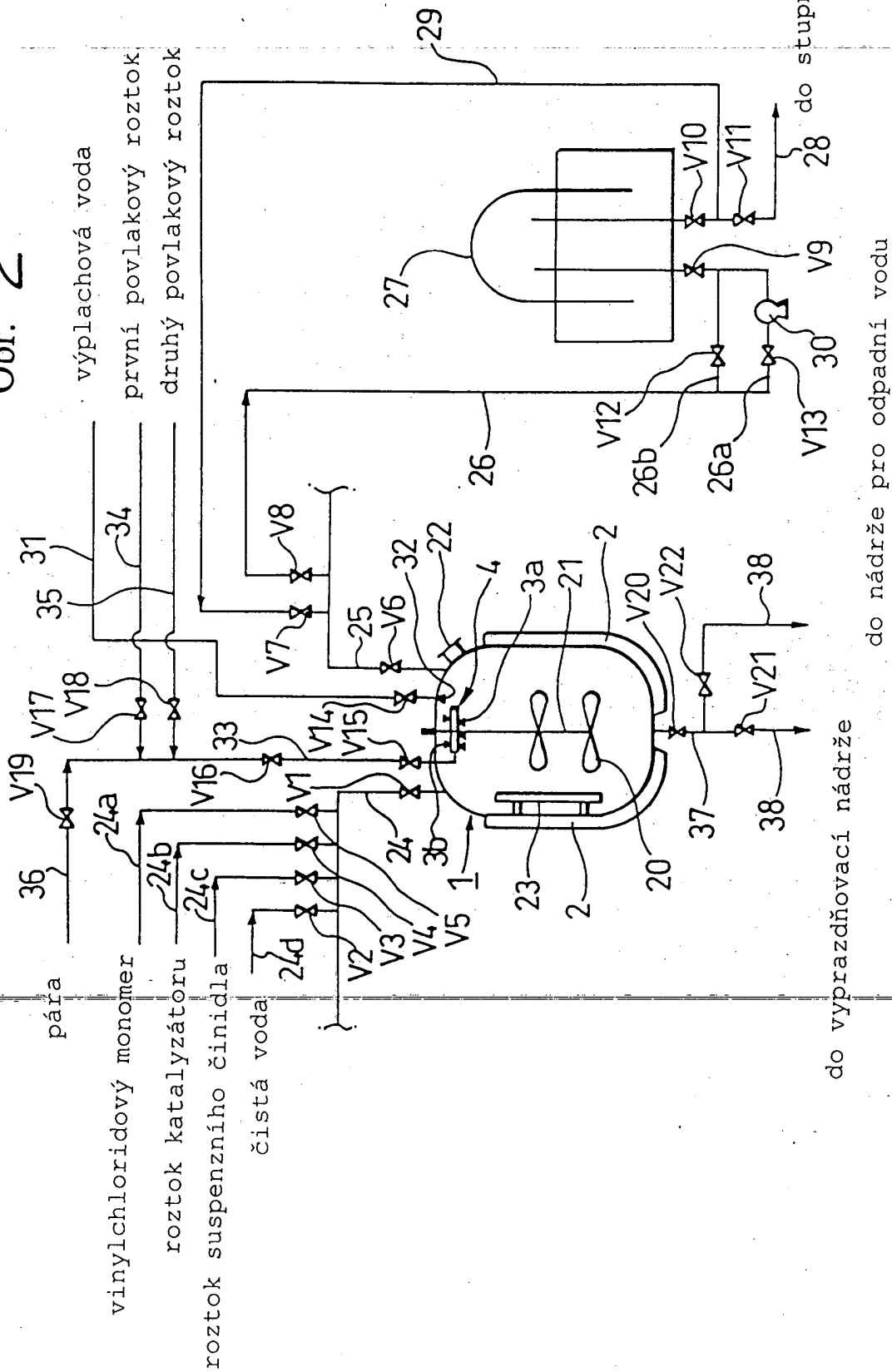
Tabulka 9

Exp.	Zákl.	Tvorba úsad (g/m^2)				Rybí	Index	Zbarve- né
č.	exp. č.	Kapal. fáze	Rozhr. plyn/ kapa- lina	Lo- patky mí- chadla	Na- rážky	oka (počet)	jasu (L)	částice (počet)
201	101	0	0	0	2	1	73,0	2
202*	103*	0	0	85	120	32	72,0	76
203*	105*	0	0	51	65	15	72,0	31
204	107	0	1	3	4	4	73,0	7
205	111	0	0	2	3	2	73,0	4
206	113	0	0	0	1	2	73,0	8
207	128	0	2	4	7	6	73,0	12

*: Srovnávací příklady

08.03.99 VCM

Obr. 2



Kováč

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby polymeru polymerací monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou v polymerační nádobě, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená polymerační nádoba má povlakový film na ochranu proti polymerním úsadám na površích vnitřní stěny a jiných površích, s nimiž monomer při polymeraci přichází do styku, přičemž

uvedený povlakový film zahrnuje první vrstvu vytvořenou na uvedených površích vnitřní stěny a ostatních površích a druhou vrstvu vytvořenou na první vrstvě;

uvedená první vrstva se vytvoří nanesením první povlakové kapaliny obsahující sloučeninu s konjugovanou π vazbou vybranou ze skupiny, kterou tvoří aromatická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami a heterocyklická sloučenina s 5 nebo více konjugovanými π vazbami, a to pomocí páry jako nosiče, a

uvedená druhá vrstva má povrch vykazující smáčecí úhel s vodou méně než 60° , poté co se tento povrch uvedl při teplotě 50°C na 1 hodinu do styku se směsí vody a monomeru vinylchloridu v hmotnostním poměru 1:1.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený smáčecí úhel s vodou je v rozsahu 10 až 55° .

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první vytvořená vrstva vykazuje smáčecí úhel s vodou 60° nebo více, poté co se při 50°C na dobu 1 hodiny přivede do styku s roztokem směsi vody a monomeru

vinylchloridu v hmotnostním poměru 1:1.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená sloučenina obsahující konjugovanou π vazbu obsažená v první povlakové kapalině je kondenzační produkt aromatické sloučeniny s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností 500 nebo více.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený kondenzační produkt aromatické sloučeniny má hmotnostně průměrnou molekulovou hmotnost 500 až 70.000.

6. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený kondenzační produkt aromatické sloučeniny se vybere ze skupiny sestávající z kondenzačních produktů aldehydová sloučenina/aromatická hydroxysloučenina, kondenzačních produktů pyrogallol/aceton, produktů vnitřní kondenzace vícemocného fenolu, produktů vnitřní kondenzace vícemocného naftolu, kondenzačních produktů aromatických aminosloučenin, kondenzačních produktů chinonu a sulfidových sloučenin aromatických hydroxysloučenin.

7. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený kondenzační produkt aromatické sloučeniny je kondenzační produkt aldehydové sloučeniny a aromatické hydroxysloučeniny, nebo kondenzační produkt chinonu.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první povlaková kapalina je roztok obsahující sloučeninu vybranou ze skupiny, kterou tvoří kondenzační

produkty pyrogallol/aceton, produkty vnitřní kondenzace vícemocných fenolů a produkty vnitřní kondenzace vícemocných naftolů ve vodě nebo ve smíšeném rozpouštědle z vody s hydrofilním organickým rozpouštědlem mísitelným s vodou a s pH 2,0 až 6,5.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první povlaková kapalina je roztok obsahující sloučeninu vybranou ze skupiny, kterou tvoří kondenzační produkty aldehydová sloučenina/aromatická hydroxysloučenina, kondenzační produkty aromatických aminů a kondenzační produkty sloučenin chinonu ve vodě nebo ve smíšeném rozpouštědle z vody s hydrofilním organickým rozpouštědlem mísitelným s vodou a s pH 7,5 až 13,5.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v něm uvedená první povlaková kapalina obsahuje sloučeninu s konjugovanou π vazbou v koncentraci v rozmezí 1,0 až 25,0 % hmotnostních.

11. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v něm uvedená druhá povlaková vrstva obsahuje hydrofilní sloučeninu vybranou ze skupiny sestávající z polymerní sloučeniny ve vodě rozpustné, anorganických koloidů, anorganických solí a kyselin, přičemž výsledná druhá vrstva obsahuje totéž.

12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že druhá povlaková kapalina obsahuje polymerní sloučeninu rozpustnou ve vodě vybranou ze skupiny, kterou tvoří ve vodě rozpustné polymerní sloučeniny obsahující hydroxylovou skupinu, ve vodě rozpustné amfoterní polymerní

sloučeniny, ve vodě rozpustné anionaktivní polymerní sloučeniny a ve vodě rozpustné kationaktivní polymerní sloučeniny, přičemž výsledná druhá vrstva obsahuje totéž.

13. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že druhá povlaková kapalina obsahuje sloučeninu vybranou ze skupiny, kterou tvoří křemičitany alkalických kovů a anorganické soli kovů alkalických zemín, přičemž výsledná druhá vrstva obsahuje totéž.

14. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že druhá povlaková vrstva obsahuje methylcelulózu, hydroxyethylcelulózu, polyvinylalkohol, částečně zmýdelněný polyvinylalkohol, klíh, kasein, želatinu, chitosan, polyakrylovou kyselinu, alginovou kyselinu, polymethakrylovou kyselinu, pektovou kyselinu, karaginin, hyaluronovou kyselinu, karboxymethylcelulózu, polyvinylpyrrolidon nebo kopolymer styrenu a maleinanhydridu; nebo koloid oxidů nebo hydroxidů kovů vybraných ze skupiny hliníku, titanu, zirkonu, cínu a železa nebo koloidního oxidu křemičitého; nebo uhličitanu hořečnatého, uhličitanu vápenatého, fosforečnanu hořečnatého, fosforečnanu vápenatého, pyrofosforečnanu vápenatého, dihydrogenpyrofosforečnanu vápenatého, fosforečnanu barnatého, síranu vápenatého, boritanu vápenatého, hydroxidu hořečnatého, hydroxidu vápenatého, hydroxidu barnatého, chloridu hořečnatého nebo chloridu vápenatého; nebo kombinace dvou nebo více členů této skupiny, přičemž výsledná druhá vrstva obsahuje totéž.

15. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že druhá povlaková kapalina obsahuje uvedenou

hydrofilní sloučeninu v koncentraci od 0,01 do 20 %
hmotnostních ve vodě nebo ve smíšeném rozpouštědle vody a
hydrofilního rozpouštědla mísitelného s vodou.

16. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedená pára použitá při nanášení uvedené první
povlakové kapaliny má stejně jako pára použitá při nanášení
uvedené druhé povlakové kapaliny teplotu v rozmezí 120 až
260 °C při tlaku v rozmezí 2 do 35 kgf/cm² G.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedená pára má v obou případech teplotu od 130
do 200 °C a tlak 2,8 až 20 kgf/cm² G.

18. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že při nanášení první povlakové kapaliny se stejně
jako při nanášení druhé povlakové kapaliny povlaková
kapalina (L) a pára (G) smísí v poměru (L/G) v rozmezí 0,01
až 1,0 (poměr průtokových rychlostí) na hmotnostní bázi.

19. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedený poměr (L/G) je v rozmezí 0,03 až 0,2.