



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **232 711 A5**

4(51) C 08 F 2/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 F / 267 755 8	(22)	28.09.84	(44)	05.02.86
(31)	58-182587	(32)	30.09.83	(33)	JP

(71) siehe (73)
 (72) Shimizu, Toshihide; Kaneko, Ichiro; Shimakura, Yoshiteru, JP
 (73) Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, JP

(54) **Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten bei der Polymerisation von äthyl-
 enisch ungesättigten Monomeren und Beschichtungszusammensetzung zur Durchführung dieses Verfah-
 rens**

(57) Es wird eine Beschichtungszusammensetzung beschrieben, die auf die Wände eines Reaktionsgefäßes aufgebracht wird, um die Abscheidung einer Polymerkruste bei der Polymerisation zu verhindern. Des weiteren werden Polymerisationsverfahren beschrieben, bei denen vor der Einbringung des zu polymerisierenden Gemisches in das Reaktionsgefäß die Innenwände desselben und diejenigen Oberflächen, die mit der zu polymerisierenden Mischung später in Berührung kommen, mit der fraglichen Zusammensetzung beschichtet werden und anschließend die Zusammensetzung getrocknet wird. Die durchzuführende Polymerisation kann beispielsweise eine Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid sein. Die Beschichtungszusammensetzung enthält als wesentliche Bestandteile (a) ein Kondensationsprodukt aus einer aromatischen Aminverbindung, beispielsweise Anilin oder einem Derivat desselben und einer aromatischen Nitroverbindung, beispielsweise Nitrobenzol oder einem Derivat davon und ferner (b) ein Sulfonierungsprodukt des Kondensationsproduktes aus der aromatischen Aminverbindung und der aromatischen Nitroverbindung in Form eines Salzes mit einem Alkalimetall oder Ammonium, gelöst in einem Lösungsmittel.

Erfindungsanspruch:

1. Beschichtungszusammensetzung zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines Reaktionsgefäßes zur Polymerisation bei der Polymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie:
 - (a) ein Kondensationsprodukt einer aromatischen Aminverbindung und einer aromatischen Nitroverbindung und
 - (b) ein Alkalimetallsalz oder ein Ammoniumsalz eines Sulfonierungsproduktes eines Kondensationsproduktes einer aromatischen Aminverbindung und einer aromatischen Nitroverbindung, aufgelöst in einem Lösungsmittel enthält.
2. Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines Reaktionsgefäßes zur Durchführung einer Polymerisation bei der Polymerisation eines äthylenisch ungesättigten Monomeren, **gekennzeichnet dadurch**, daß man
 - (I) die Wände des Reaktionsgefäßes zur Durchführung der Polymerisation vor der Einbringung der Polymerisationsmischung mit einer Beschichtungszusammensetzung beschichtet, welche
 - (a) ein Kondensationsprodukt aus einer aromatischen Aminverbindung und einer aromatischen Nitroverbindung und
 - (b) ein Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz eines Sulfonierungsproduktes eines Kondensationsproduktes aus einer aromatischen Aminverbindung und einer aromatischen Nitroverbindung, gelöst in einem Lösungsmittel enthält und daß man
 - (II) die so beschichteten Wände des Reaktionsgefäßes zur Durchführung der Polymerisation trocknet.
3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der Beschichtungszusammensetzung das Gewichtsverhältnis der Komponente (a) zu der Komponente (b) im Bereich von 95:5 bis 5:95 Gewichtsteilen liegt.
4. Verfahren nach Punkt 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aromatische Aminverbindung ein Anilin oder ein im aromatischen Kern substituiertes Anilin ist, welches ein oder zwei Substituenten aufweist, wobei eine der Substituentengruppen an dem Benzolkern aus der Klasse von Substituenten ausgewählt ist, die Gruppen der Formeln $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ sind und ferner Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfaßt, und die andere Substituentengruppe am Benzolkern, falls eine solche vorhanden ist, aus der Klasse von Gruppierungen ausgewählt ist, die Gruppen der Formeln $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ und $-\text{CH}_3$ umfaßt.
5. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aromatische Nitroverbindung Nitrobenzol oder ein im aromatischen Kern substituiertes Nitrobenzol ist, welches einen Substituenten aufweist, der aus der Gruppe von Substituenten ausgewählt ist, welche die folgenden Gruppierungen umfaßt: $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{Cl}$, NH_2 , $-\text{COOH}$ und $-\text{SO}_3\text{H}$.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten. Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen werden angewandt in einem Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten auf den Wänden eines Reaktionsgefäßes bei der Polymerisation vom äthylenisch ungesättigten Monomeren, wie zum Beispiel Vinylchlorid und Styrol.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Äthylenisch ungesättigte Monomermaterialien werden nach verschiedenen Arten der Polymerisationsverfahren polymerisiert, und dazu gehören eine Suspensionspolymerisation, eine Emulsionspolymerisation, eine Lösungspolymerisation, eine Polymerisation in der Gasphase und eine Polymerisation in der Masse oder Blockpolymerisation. Eines der schwerwiegenden Probleme, das bei allen diesen in der Literatur beschriebenen Polymerisationsverfahren auftritt, ist die Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden des Reaktionsgefäßes und den Oberflächen anderer Gegenstände, die mit dem in Polymerisation befindlichen Monomeren in Berührung kommen, wie zum Beispiel dem Rührer und ähnlichem. Dies bedeutet, daß dann, wenn ein ungesättigtes Monomermaterial nach irgendeinem der oben beschriebenen Polymerisationsverfahren polymerisiert wird, das Polymere in größerem oder geringerem Ausmaß an den Wänden des Reaktionsgefäßes und den Oberflächen des Rührers und anderer Gegenstände oder Bestandteile, die mit dem Monomeren in Berührung kommen, abgeschieden wird, wobei sich eine Kruste auf diesen Oberflächen bildet. Dadurch sind verschiedene Nachteile unvermeidbar, wie zum Beispiel ein Absinken in der Ausbeute an dem gewünschten Polymermaterial und eine verringerte Kühlfähigkeit des Reaktionsgefäßes zur Durchführung der Polymerisation und ferner auch eine verschlechterte Qualität des Polymerproduktes aufgrund der Tatsache, daß Polymerabscheidung eventuell dann, wenn sie von den Wänden des Gefäßes zur Durchführung der Polymerisation abbrechen, in das Polymerprodukt einverleibt werden können.

Außerdem müssen derartige Polymerabscheidungen von den Wänden entfernt werden, um das Gefäß zur Durchführung der Polymerisation für den nächsten Polymerisationsansatz bereit zu machen und diese Entfernung benötigt viel Arbeitsaufwand und Zeit. Außerdem bringt die Entfernung von Krusten durch Arbeitskräfte sehr schwere Probleme bezüglich der Sicherheit mit sich, weil die Polymerkrusten üblicherweise beträchtlich große Mengen an unumgesetztem Monomermaterial darin absorbiert enthalten. Diese unumgesetzten Monomermaterialien sind manchmal toxisch, und in den jüngsten Jahren hat man festgestellt, daß dieses Problem besonders ernst ist, wenn das zu polymerisierende Material Vinylchlorid ist.

Eine Anzahl an Arbeitsmethoden wurde bisher vorgeschlagen, um die Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden des Reaktionsgefäßes zu verhindern. Typische Beispiele für derartige Methoden, die insbesondere bei der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid angewandt werden, sind ein Verfahren, bei welchem die Wände des Reaktionsgefäßes und die Oberflächen des Rührers und ähnlicher Teile vor der Polymerisation mit einer polaren organischen Verbindung beschichtet werden, wie zum Beispiel Aminverbindungen, Chinon-Verbindungen, Aldehydverbindungen und ähnlichem oder mit einem Farbstoff oder einem Pigment. Es sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die JP-OS Nr. 45-30343 und Nr. 45-30835 verwiesen. Ein Verfahren, bei welchem die Wände und Oberflächen mit einer polaren organischen Verbindung oder einem Farbstoff, der mit einem Metallsalz behandelt worden war, beschichtet werden, ist in der JP-OS Nr. 52-24953 beschrieben. Ein Verfahren, bei dem das Beschichtungsmaterial eine Mischung aus einer Elektronendonator-Verbindung und einer Elektronenakzeptor-Verbindung ist, ist in der JP-OS Nr. 53-28347 erläutert. Ein Verfahren, bei welchem das Beschichtungsmaterial ein anorganisches Salz oder eine anorganische Komplexverbindung ist, ist in der JP-OS Nr. 52-24070

Diese in der Literatur beschriebenen Verfahren, bei denen eine Beschichtungsschicht auf den Wänden des Reaktors abgeschieden wird, sind tatsächlich zumindest in einem gewissen Ausmaß wirksam, aber die Wirksamkeit einer einzigen Beschichtungsbehandlung ist nicht so lange anhaltend, daß die Wirksamkeit eine Abscheidung von Krusten zu verhindern, dieser Beschichtung rasch verlorengeht, wenn die Polymerisationsansätze fünf- oder sechsmal oder noch öfter wiederholt werden, nachdem die Beschichtungsbehandlung stattgefunden hat. Aus diesem Grunde ist man sehr stark daran interessiert, in der Industrie ein geeignetes Verfahren zur Verhinderung der Polymerabscheidung an den Wänden des Reaktionsgefäßes zu entwickeln, bei welchem die Wirkung einer einzigen Beschichtungsbehandlung während mehrmals wiederholter Polymerisationsansätze fort dauert.

Außerdem sind die oben beschriebenen Beschichtungsbehandlungen nur bei solchen Polymerisationsansätzen wirksam, bei welchen der Polymerisationsinitiator eine Azo-Verbindung oder ein genaues Peroxid ist, das eine lange Alkylgruppe besitzt und das in Wasser unlöslich oder schwer löslich ist. Im Gegensatz dazu wird der gewünschte Effekt dort nicht erreicht oder ist dort stark vermindert, wenn in der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid der Polymerisationsinitiator ein organisches Peroxid ist, das in dem Monomeren löslich ist und gleichzeitig eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser besitzt, beispielsweise eine Wasserlöslichkeit, die größer als 0,2 Gew.-% bei einer Temperatur von 20°C ist. Beispiele für derartige zuletzt genannte Initiatoren sind das Di-2-äthoxyäthylperoxy-dicarbonat, das Bis-3-methoxy-butylperoxy-dicarbonat, das Di (butoxyäthylperoxy) - dicarbonat und ähnliche. Dieses Problem verhindert im Grunde genommen die industrielle Verwertung des organischen Peroxides eines derartigen Typs als Polymerisationsinitiator trotz der Tatsache, daß durch ihre Verwendung Vorteile bezüglich der Qualität der Polyvinylchloridharzprodukte erzielbar wären. Zu diesen Vorteilen, die erzielbar wären, gehört die Abwesenheit des sonst auftretenden Phänomens einer beginnenden Färbung des Kunstharzes beim Verfahren der Formgebung, beispielsweise Gießverfahren, und auch eine gute Wärmebeständigkeit des Kunstharzes.

Aus diesen Gründen wäre es sehr vorteilhaft, ein Verfahren zur wirksamen Verhinderung der Polymerabscheidung auf den Wänden des Reaktionsgefäßes bei der Polymerisation von Vinylchlorid zur Verfügung zu haben, das auch dann wirksam ist, wenn man ein Peroxid des oben beschriebenen Typs als Polymerisationsinitiator verwendet.

Außerdem wird, im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid, die üblicherweise in einem Reaktionsgefäß zur Polymerisation durchgeführt wird, das aus rostfreiem Stahl besteht, die Emulsionspolymerisation oder Copolymerisation oder Latexpolymerisation oder Copolymerisation von Styrol oder einer Mischung aus Styrol und Butadien und in manchen Fällen zu dem Acrylnitril üblicherweise in einem mit Glas ausgekleideten Reaktionsgefäß zur Polymerisation durchgeführt, und zwar ausschließlich aufgrund des Problems, daß keine wirksame Methode bekannt ist, um die Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines aus rostfreiem Stahl hergestellten Polymerisationsreaktors bei der Polymerisation eines derartigen Monomeren oder einer Mischung von derartigen Monomeren zu verhindern. Es braucht nicht näher darauf hingewiesen werden, daß mit Glas ausgekleidete Reaktionsgefäße wesentlich weniger wünschenswert sind bei der Durchführung einer Polymerisation in der Industrie, und zwar nicht nur wegen der hohen Kosten im Vergleich zu solchen Reaktionsgefäßen, die aus rostfreiem Stahl bestehen, sondern auch wegen der schlechten Wärmeübertragung, die bei mit Glas ausgekleideten Wänden des Reaktionsgefäßes anzutreffen ist. Ferner sind natürlich die Glasauskleidungen empfindlich gegenüber mechanischer Beschädigung und außerdem sind mit Glas ausgekleidete Reaktionsgefäße von großer Kapazität nicht oder nur schwierig erhältlich.

Aus diesem Grunde wäre es sehr wünschenswert, ein wirksames Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Abscheidung von Polymerkrusten bei der Polymerisation von Styrol und den oben erwähnten Monomermaterialien in einem aus Stahl angefertigten Reaktionsgefäß zur Durchführung der Polymerisation verhindert.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines Reaktionsgefäßes bei der Polymerisation eines äthylenisch ungesättigten Monomeren zur Verfügung zu stellen, wobei dies mit Hilfe einer Beschichtung auf den Wänden des Reaktionsgefäßes erzielt werden soll, und wobei eine sehr lang andauernde Wirksamkeit durch eine einzige Beschichtungsbehandlung erreicht werden soll. Dies würde es möglich machen, viele Male Polymeransätze nacheinander in dem Polymerisationsgefäß durchzuführen, bei dem die Innenwände nur ein einziges Mal mit einer derartigen Beschichtung versehen worden waren.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden des Reaktionsgefäßes bei der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid zur Verfügung zu stellen, und zwar auch dann, wenn die Polymerisation durchgeführt wird, indem man ein in dem Monomermaterial lösliches organisches Peroxid als Polymerisationsinitiator verwendet, wobei dieses Peroxid eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser aufweist, die bei einer Temperatur von 20°C mindestens 0,2 Gew.-% beträgt.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur wirksamen Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines aus rostfreiem Stahl hergestellten Reaktionsgefäßes zur Verfügung zu stellen, das zur Emulsionspolymerisation oder Copolymerisation oder Latexpolymerisation von Styrol oder einer Monomermischung aus Styrol und Butadien und, in gewissen Fällen, ferner Acrylnitril eingesetzt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Beschichtungszusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die unabhängig von den Arten der Polymerisation und der Formulierung der Polymerisationsmischung eine Abscheidung von Polymerkrusten im Reaktionsgefäß verhindert.

Dementsprechend wurde als Ergebnis intensiver Untersuchungen eine neue Beschichtungszusammensetzung entwickelt, die bei den oben erwähnten Arbeitsverfahren eingesetzt werden kann, um die Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines Reaktionsgefäßes bei den verschiedenen Arten der Polymerisation, die oben beschrieben wurden, zu verhindern.

Diese erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie (a) ein Kondensationsprodukt aus einer aromatischen Aminverbindung und einer (b) ein Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz eines Sulfonierungsproduktes eines Kondensationsproduktes aus einer aromatischen Aminverbindung und einer aromatischen Nitroverbindung enthält, wobei die Komponenten (a) und (b) vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten an den Wänden eines Gefäßes zur Durchführung einer Polymerisationsreaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß man (1) die Innenwände des Gefäßes zur

Durchführung der Polymerisationsreaktion vor der Einbringung der Polymerisationsmischung mit der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung beschichtet und (II) die so beschichteten Innenwände des Gefäßes zur Durchführung der Polymerisationsreaktion trocknet.

In der Folge werden bevorzugte Ausführungsarten der Erfindung näher erläutert.

Wie oben beschrieben wurde, enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, als wesentliche Komponenten eine Mischung aus den Komponenten (a) und (b). Sobald die Beschichtungszusammensetzung auf den Wänden des Reaktionsgefäßes getrocknet ist, ist die auf diesen Wänden gebildete Beschichtungsschicht nicht mehr in Wasser löslich oder schwer in Wasser löslich, und sie haftet fest an der Oberfläche und übt dort eine bedeutende Wirkung bezüglich der Verhinderung der Abscheidung von Polymerkrusten aus. Diese Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gezeigt werden, unabhängig von den Arten der Polymerisation und der Formulierung der Polymerisationsmischung, und zwar vermutlich deshalb, weil die als Beschichtung aufgebrachte Oberfläche eine stark elektrisch anionische Natur aufweist. Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß diese Beschichtung spezifisch die Adsorption der Molekülararten in der Polymerisationsmischung hemmt. Dies steht im Unterschied zu bisher üblichen Verbindungen, die zur Beschichtung eingesetzt wurden, wie zum Beispiel Aminverbindungen, Chinonverbindungen, Aldehydverbindungen und ähnlichem. Die wesentliche Komponente (a) in den erfindungsgemäßen

Beschichtungszusammensetzungen ist ein Kondensationsprodukt aus einer aromatischen Aminverbindung und einer aromatischen Nitroverbindung, während die wesentliche Komponente (b) ein Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz eines Sulfonierungsproduktes eines derartigen Kondensationsproduktes ist. Die aromatische Aminverbindung kann Anilin oder ein im aromatischen Kern substituiertes Anilin sein, das ein oder zwei Substituentengruppen aufweist.

Eine der Substituentengruppen, die in dem Benzolkern vorliegen, ist aus der Klasse von Substituenten ausgewählt, welche Gruppen der folgenden Formeln $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ und ferner Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassen, während die andere Substituentengruppe, falls sie überhaupt vorhanden ist, eine der folgenden Gruppierungen sein kann:

$-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{CH}_3$.

Typische Beispiele für aromatische Aminverbindungen, die geeignet sind, um bei der Herstellung des Kondensationsproduktes mit einer aromatischen Nitroverbindung als Anilinkomponente eingesetzt zu werden, sind Anilin 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylendiamin, 2-, 3- und 4-Aminophenole, 2-, 3- und 4-Chloranilin, 4-Aminoazobenzol, 2,4-Diaminoazobenzol.

4-Aminoacetanilid, 2-, 3- und 4-Methylanilin, 2- und 4-Aminodiphenylamine, 4,4'-Diamino-diphenylamin, N,N-Dimethyl-1,4-phenylene-diamin, 4-Amino-3'-methoxy-diphenyl-amin, 4-Amino-4'-hydroxy-diphenylamin, 4-Chlor-1,2-phenylenediamin, 4-Methoxy-1,2-phenylenediamin, 2-Amino-4-chlorphenol, 2,3-Diaminotoluol und ähnliche.

Die aromatische Nitroverbindung, die mit den oben genannten aromatischen Aminverbindungen kondensiert werden soll, ist Nitrobenzol oder ein im aromatischen Kern substituiertes Nitrobenzol, das als Substituentengruppe vorzugsweise eine solche aufweist, die aus der Klasse ausgewählt ist, welche die folgenden Substituenten umfaßt:

$-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ und $-\text{SO}_3\text{H}$.

Typische Beispiele für aromatische Nitroverbindungen, die zur Verwendung bei der Herstellung des Kondensationsproduktes mit der aromatischen Aminverbindung geeignet sind, sind die folgenden: Nitrobenzol, 2-, 3- und 4-Nitrophenole, 2-, 3- und 4-Nitroanisole, 2-, 3- und 4-Nitrophenetole, 2-, 3- und 4-Chlornitrobenzenole, 2-, 3- und 4-Aminonitrobenzenole, 2-, 3- und 4-Nitrobenzoesäuren, 2-, 3- und 4-Nitrobenzolsulfonsäuren und ähnliche Verbindungen.

Die Kondensationsreaktion des aromatischen Amines und der Nitroverbindungen wird vorzugsweise in Anwesenheit einer anorganischen Säure und eines Kondensationskatalysators durchgeführt. Geeignete anorganische Säuren sind beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäuren und geeignete Kondensationskatalysatoren sind beispielsweise Permangansäure und Salze dieser Säure, wie zum Beispiel Kaliumpermanganat, sowie ferner Chromsäure und verwandte Verbindungen, wie zum Beispiel Chromtrioxid, Kaliumdichromat, Natriumchlorchromat, und ferner Salze der Salpetersäure, wie zum Beispiel Silbernitrat und Bleinitrat, Halogene, wie zum Beispiel Iod, Brom, Chlor und Fluor, Peroxidverbindungen, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Benzolperoxid, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Peressigsäure, Cumolhydroperoxid, Perbenzoesäure, p-Mentanhydroperoxid und ferner sogenannte Oxyssäuren, wie zum Beispiel Chlorsäure und Iodsäure, sowie Salze derselben, wie zum Beispiel Natriumchlorat, Kaliumiodat, Metallsalze, wie zum Beispiel Eisen-(II) und (III)-Chlorid, Kupfersulfat, Kupfer-(I) und (II)-Chlorid, Bleiacetat, molekularer Sauerstoff, sowie Ozon, Metalloxide, wie zum Beispiel Kupferoxid, Quecksilberoxid, Ceroxid, Manganoxid und Osmiumsäure und ähnliche Verbindungen.

Die Kondensationsreaktion des aromatischen Amines mit den Nitroverbindungen kann durchgeführt werden, indem man die oben beschriebene anorganische Säure und den Kondensationskatalysator zu einer Mischung dieser Ausgangsmaterialien zusetzt und die Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 300°C während 10 bis 30 Stunden unter Rühren erhitzt. Das Mischungsverhältnis der Ausgangsmaterialien ist vorzugsweise so, daß die Menge an aromatischer Nitroverbindung im Bereich von 0,15 Molen bis 0,50 Molen pro Mol der aromatischen Aminverbindung liegt. Obwohl die Wirkungsweise der Beschichtungszusammensetzung von verschiedenen Faktoren abhängig ist, kann sie häufig dann unbefriedigend sein, wenn das Mischungsverhältnis der Ausgangsmaterialien außerhalb der oben angegebenen Bereiche liegt.

Die Mengen an organischer Säure und Kondensationskatalysator, die in der Reaktionsmischung vorliegen, sind vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,50 Mol, beziehungsweise im Bereich von 0,03 Mol bis 0,50 Mol, jeweils bezogen auf ein Mol der aromatischen Aminverbindung einzuhalten.

Die Herstellung des Kondensationsproduktes kann gegebenenfalls durchgeführt werden, indem man zuerst die aromatische Aminverbindung allein der Kondensationsreaktion in Anwesenheit der anorganischen Säure und des Kondensationskatalysators unterwirft, worauf dann die Zugabe der aromatischen Nitroverbindung in die Reaktionsmischung erfolgt, damit die Kondensationsreaktion derselben mit dem Kondensationsprodukt aus der aromatischen Aminverbindung alleine bewirkt wird.

Die Komponente (b) dient als anderer wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung. Sie wird hergestellt, indem man das oben erwähnte Kondensationsprodukt aus dem aromatischen Amin und den Nitroverbindungen sulfoniert und anschließend eine Neutralisation der Sulfonsäuregruppierungen vornimmt, um diese in die Salzform überzuführen. Die Bedingungen, unter denen die Sulfonierungsreaktion durchgeführt wird, können solche sein, wie sie

üblicherweise zur Durchführung dieser Reaktion angewandt werden. Beispielsweise kann man die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 35 bis 90°C durchführen, indem man konzentrierte Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure als Sulfonierungsmittel verwendet, und zwar in Mengen, die, bezogen auf das Gewicht, dem 2 bis 15fachen des Kondensationsproduktes entsprechen.

Das so erhaltene Sulfonierungsprodukt wird dann in einem wässrigen Medium dispergiert und durch die Zugabe einer alkalisch reagierenden Verbindung neutralisiert. Als Beispiele für alkalisch reagierende Verbindungen seien Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, wässriger Ammoniak, Ammoniumcarbonat und ähnliches genannt. Die alkalisch reagierende Verbindung wird in der vorausgerechneten Menge zugesetzt, so daß sich das erwünschte Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz des sulfonierten Kondensationsproduktes in Form einer wässrigen Lösung bildet, dann das so neutralisierte Salz ist üblicherweise wasserlöslich.

Diese wässrige Lösung kann als solche verwendet werden, indem man sie mit der Komponente (a) verwendet. Manchmal ist jedoch vorteilhaft, daß das Wasser in der wässrigen Lösung bis zur Trockene abgedampft wird, wobei das Salz in fester Form zurückbleibt und dieses kann dann, falls dies erwünscht ist, anschließend pulverisiert werden, falls dies für die Lagerung oder den Transport erwünscht ist.

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt wird, dann soll zweckmäßigerweise eine Beschichtungslösung hergestellt werden, welche die oben beschriebenen Komponenten (a) und (b) darin gelöst enthält, und zwar jede in einer solchen Konzentration, die zur Durchführung der Beschichtungsarbeit geeignet ist und in einem solchen Mengenanteil, daß die volle Wirksamkeit bezüglich der Verhinderung der Abscheidung einer Polymerkruste erreicht wird. Die Konzentration der Komponente (a) in der Beschichtungslösung beträgt vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-%, weil eine Beschichtungslösung, die diese Komponente in einer tiefen Konzentration enthält, bei der Beschichtung keine aufgetragene Schicht liefern kann, die eine ausreichende Dicke aufweist, wenn man die Beschichtung nur ein einziges Mal auf die Wände des Reaktionsgefäßes aufbringt. Es besteht keine spezielle Obergrenze für die Konzentration der Komponente (a) in der Beschichtungslösung. Im allgemeinen jedoch beträgt ihre Konzentration 5 Gew.-% oder weniger, und zwar unter Berücksichtigung des Gesichtspunktes der Wirtschaftlichkeit und der Wirksamkeit des Arbeitsvorganges bei der Aufbringung der Beschichtung.

Der Anteil an Komponente (a) zu Komponente (b) in der Beschichtungslösung soll so sein, daß die Lösung 5 bis 95 Gewichtsteile an der Komponente (a) und 95 bis 5 Gewichtsteile an der Komponente (b) enthält.

Das Lösungsmittel, das zur Herstellung der Beschichtungslösung verwendet wird, ist keinen speziellen Einschränkungen unterworfen, unter der Voraussetzung, daß das Lösungsmittel eine gute Lösungsfähigkeit bezüglich der Auflösung der Komponenten (a) und (b) zeigt. Dieses Lösungsmittel kann Wasser oder ein organisches Lösungsmittel sein, wie zum Beispiel ein alkoholisches Lösungsmittel, ein Ester-Lösungsmittel, ein Keton-Lösungsmittel, ein Lösungsmittel auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, ein Lösungsmittel auf Basis von halogenierten Kohlenwasserstoffen oder eine Mischung aus derartigen Lösungsmitteln.

Die so hergestellte Beschichtungslösung wird dann auf die Oberfläche der Wände des Reaktionsgefäßes und andere Teile aufgetragen, die mit dem Monomermaterial während der Polymerisation in Berührung kommen, und zwar bevor die zu polymerisierende Mischung in das Reaktionsgefäß eingebracht wird, worauf dann, nach der Aufbringung ein Trocknungsvorgang durchgeführt wird, und wünschenswerterweise nachher gründlich mit Wasser gewaschen wird. Das Trocknen der beschichteten Oberfläche kann durchgeführt werden, indem man entweder heiße Luft auf die Oberfläche aufbläst, die von der Beschichtungslösung benetzt ist oder indem man die Beschichtung auf eine Oberfläche aufträgt, die vorher erhitzt wurde, so daß das Lösungsmittel aus der Beschichtungslösung rasch abgedampft wird, sobald die Lösung aufgetragen wird. Der getrocknete Film der Beschichtung, welcher die Komponenten (a) und (b) enthält, ist in Wasser nicht mehr löslich, so daß die getrocknete beschichtete Schicht bei irgendwelchen mit Wasser durchgeführten Waschvorgängen niemals weggeschwemmt wird.

Die Menge an Beschichtung, die mit der Beschichtungslösung auf die Wände des Reaktionsgefäßes aufgebracht wird, soll mindestens 0,001 g/m² in getrocknetem Zustand betragen, damit die erwünschte Wirkung bezüglich einer Verhinderung der Abscheidung einer Polymerkruste vollständig erreicht wird.

Wenn das zur Durchführung der Polymerisation herangezogene Reaktionsgefäß mit der beschichteten Schicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung versehen wurde und wenn diese an den Innenwänden getrocknet ist, dann werden die Materialien, die zur Durchführung der Polymerisationsreaktion benötigt werden, in das Reaktionsgefäß eingebracht, wobei sich eine Polymerisationsmischung nach üblichen Arbeitsverfahren bildet. Diese üblichen Polymerisationsmedien können ein wässriges Medium für die Polymerisation enthalten und ferner das Monomermaterial, oder die Mischung an Monomeren, den Polymerisationsinitiator, ein Suspendiermittel oder Emulgiermittel oder andere Zusätze, je nachdem, was gerade erforderlich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf die Polymerisation beliebiger äthylenisch ungesättigter Monomermaterialien anwendbar, und als Beispiele für Monomermaterialien seien Vinyl-Halogenide, wie zum Beispiel Vinylchlorid, genannt, sowie ferner Vinylester, beispielsweise Vinylacetat und Vinylpropionat, Acrylsäure und Methacrylsäure, sowie Ester und Salze dieser Säuren, Maleinsäure und Fumarsäure, sowie Ester dieser Säuren, Maleinsäureanhydrid, Dienmonomermaterialien, wie zum Beispiel Butadien, Chloropren und Isopren, Styrol, Acrylsäurenitril, Vinylidenhalogenide, Vinyläther und ähnliches. Die fraglichen Monomermaterialien können einzeln eingesetzt werden und homopolymerisiert werden oder es kann eine Mischung aus zwei oder mehr Arten der Monomermaterialien je nach Bedürfnis copolymerisiert werden.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch die Arten der Polymerisation oder die Formulierungen der Polymerisationsmischung nicht eingeschränkt, obwohl die erstaunlichsten Resultate dann erhalten werden, wenn eine Polymerisation in einem wässrigen Medium durchgeführt wird, wie zum Beispiel eine Suspensionspolymerisation oder eine Emulsionspolymerisation.

Beispielsweise wird die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation niemals dadurch verhindert, daß bekannte Zusätze anwesend sind, die üblicherweise zu Polymerisationsmischungen zugesetzt werden, und zwar einschließlich von Suspendiermitteln und als Beispiele für verwendbare Suspendiermittel seien teilweise verseiften Polyvinylalkohol und wasserlösliche Cellulosederivate, wie zum Beispiel Methylcellulose, sowie ferner anionische oberflächenaktive Mittel, wie zum Beispiel Natrium-laurylsulfat, Natrium-dodecylbenzolsulfonat und Natrium-dioctylsulfosuccinat. Als weitere Beispiele sind nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, wie

zum Beispiel Sorbitan-monolaurate und Polyoxyäthylen-alkyläther zu nennen. Weitere Komponenten, die in der Polymerisationsmischung anwesend sein können, sind Füllstoffe, wie zum Beispiel Kalziumcarbonat und Titan-dioxid, Stabilisatoren, wie zum Beispiel dreibasisches Bleisulfat, Calcium-stearat, Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinmercaptid, Schmiermittel oder gleitfähig machende Mittel, wie zum Beispiel Reiswachs und Stearinsäure, Weichmacher, wie zum Beispiel Dioctylphthalat und Dibutyl-phthalat, Kettenübertragungsmittel, wie zum Beispiel Trichloräthylen und Mercaptane, den pH-Wert einstellende Mittel und andere Zusätze.

Außerdem wird die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens niemals durch die Art des Polymerisationsinitiators beeinflusst, der zur Durchführung der Polymerisation eingesetzt wird. Wie es für den Fachmann bekannt ist, wird eine große Vielzahl an Polymerisationsinitiatoren bei der Polymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt, und die Auswahl hängt vom jeweiligen Fall ab. Einige Beispiele für Polymerisationsinitiatoren sind die folgenden: Lauroyl-peroxid, Cumol-hydroperoxid, p-Menthan-hydroperoxid, 3,5,5-Trimethylhexanoyl-peroxid, Diisopropylperoxy-dicarbonat, Di-2-äthylhexylperoxy-dicarbonat, Di-2-äthoxyäthylperoxy-dicarbonat, Bis(3-methoxybutylmethylperoxy)-dicarbonat, Di(butoxyäthylperoxy)-dicarbonat, tert-Butylperoxy-pivalat, α -Cumylperoxy-neodecanoat, Acetyl-cyclohexylsulfonylperoxid, Azobisisobutteräurenitril, Azo-bis-2,4-dimethylvaleriansäurenitril, Kaliumpersulfat und ähnliche.

Bei der Suspensionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid oder Vinylchlorid und anderen Comonomeren ist es insbesondere bekannt, daß diejenigen Peroxidinitiatoren extrem niedrige Wasserlöslichkeit besitzen, die in den oben genannten Monomeren löslich sind. Dies trifft zu für das Di-2-äthylhexylperoxy-dicarbonat, das 3,5,5-Trimethylhexanoyl-peroxid, das α -Cumylperoxyneodecanoat und ähnliche. Diese sind nicht bevorzugt, weil sie eine schlechte Qualität des Polyvinylharzproduktes liefern, wie zum Beispiel ein Beginnen der Anfärbung im Verlauf des Formungsvorganges oder Gießvorganges und eine schlechte thermische Stabilität der entsprechenden Formkörper. Andererseits sind diejenigen in Monomermaterial löslichen Peroxidinitiatoren, die relativ geringe oleophile Eigenschaften und damit relativ hohe Löslichkeit in Wasser besitzen, beispielsweise eine Löslichkeit von 0,2% oder eine noch höhere Löslichkeit, bevorzugt, weil bei ihrer Verwendung die oben erwähnten Probleme nicht auftauchen. Als Beispiele für derartige Initiatoren seien das Di-2-äthoxyäthylperoxy-dicarbonat, das Bis(3-methoxybutylperoxy)-dicarbonat, das Di(butoxyäthylperoxy)-dicarbonat und ähnliche erwähnt. Diese Masse an Initiatoren weist jedoch bei ihrer Verwendung das andere schwerwiegende Problem auf, daß sich nämlich relativ große Mengen an Polymermaterial als Kruste auf den Wänden des Reaktionsgefäßes abscheiden. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können gerade diese weniger stark oleophilen Peroxidinitiatoren in sehr befriedigender Weise zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid eingesetzt werden, ohne daß das Problem der Abscheidung einer Polymerkruste auf den Wänden des Reaktionsgefäßes auftritt.

Dies heißt, daß das erfindungsgemäße Verfahren ziemlich befriedigend anwendbar ist, und zwar nicht nur auf die Suspensionspolymerisation oder Emulsionpolymerisation beziehungsweise entsprechende Copolymerisationen von Vinylhalogeniden, beispielsweise Vinylchlorid allein oder als Mischung mit anderen Comonomeren, zum Beispiel Vinylacetat, sondern auch bei der Herstellung von Kügelchen und Latizes aus Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und ähnlichem und ferner auch aus Mischungen dieser Monomermaterialien, wenn die entsprechende Polymerisation in einem Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl durchgeführt wird. Des weiteren ist das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil anwendbar, wenn die Herstellung von Latizes aus synthetischem Kautschuk durchgeführt wird, wie zum Beispiel synthetischem Kautschuk der Abkürzung SBR, NBR, IR, IIR und ähnlichem.

Ausführungsbeispiel

In der Folge werden erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen, das erfindungsgemäße Verfahren zu Verhinderung einer Abscheidung von Krusten anhand von Präparationen und Beispielen näher erläutert.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden verschiedene in Monomeren lösliche Initiatoren verwendet, und in der nachfolgenden Tabelle wird sowohl der Name der entsprechenden Peroxy-Verbindungen angegeben als auch die Abkürzung, die in der Folge für diesen Namen verwendet wird und ferner auch die Löslichkeit der jeweiligen Peroxy-Verbindungen in Wasser von 20°C. Die Löslichkeit der genannten Peroxide in Wasser wurde dabei iodometrisch unter Verwendung einer wäßrigen Lösung bestimmt, die erhalten wurde, indem man eine wäßrige Dispersion der entsprechenden Peroxid-Verbindung in Wasser bei 20°C abzentrifugierte und dann diese Lösung untersuchte.

Peroxid Verbindung	Abkürzung	Löslichkeit in Wasser in %
Di-2-äthylhexylperoxy-dicarbonat	OPP	0,04
Lauroyl-peroxid	LPO	0,003
3,5,5-Trimethylhexanoyl-peroxid	L-355	0,05
α -Cumylperoxy-neodecanoat	L-188	0,01
Di-2-äthoxyäthylperoxy-dicarbonat	EEP	0,41
Bis(3-methoxybutylperoxy)-dicarbonat	MPC	0,24
Di(butoxyäthylperoxy)-dicarbonat	BEP	0,21

Präparation 1

In ein Reaktionsgefäß gab man 200,0g (2,148 Mole) an Anilin, 200,0g (1,849 Mole) an 1,2-Phenylen-diamin, 120,0g (0,863 Mole) an 2-nitrophenol und 138,8g (1,332 Mole, ausgedrückt als HCl) an einer 35%-igen Chlorwasserstoffsäure, indem man die Temperatur der Mischung bei 10°C oder tiefer beließ. Anschließend setzte man dieser Mischung 200g einer 40 Gew.-%-igen wässrigen Lösung an Ammoniumpersulfat (0,351 Mole an Ammoniumpersulfat) tropfenweise zu und ließ dann die Temperatur auf 60°C steigen. Dabei wurde die Mischung ständig gerührt und man beließ weitere sechs Stunden unter Rühren bei dieser Temperatur. Anschließend erhitze man weiter auf eine Temperatur von 185°C, und bei dieser Temperatur wurde die Mischung ständig während 15 Stunden gerührt, während das destillierende Wasser, einschließlich des Kondensationswassers, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, entfernt wurde. Das Anilin destillierte zusammen mit dem Wasserdessillat ab und es wurde vom

Wasser abgetrennt und in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Anschließend wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiter auf 210°C erhöht und das Erhitzen wurde fünf Stunden lang fortgesetzt, bis die Reaktion vollständig war. Die so erhaltene Reaktionsmischung lag in geschmolzenem Zustand vor und sie wurde in ein großes Volumen an verdünnter Chlorwasserstoffsäure eingegossen und die Mischung drei Stunden lang auf 60°C erhitzt. Anschließend filtrierte man, während die Mischung noch immer heiß war, um das feste Material von dem unumgesetzten Anil und 1,2-Phenylenediamin abzutrennen. Dann wurde das feste Material, das sich auf dem Filterpapier befand, sechs mal mit Wasser gewaschen, um die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen und man trocknete dann, wobei man ein Kondensationsprodukt erhielt, das 235,2g wog. Dieses Kondensationsprodukt wurde Kondensationsprodukt Nr. 1 genannt.

Präparation 2

Die Kondensationsprodukte, die mit Nr. 2 bis Nr. 20 bezeichnet werden, wurden im wesentlichen in der gleichen Weise hergestellt, wie dies in Präparation 1 beschrieben ist. Zu ihrer Herstellung verwendete man die aromatische Aminverbindung, die in der zweiten Spalte der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben ist, in den dort in Klammer angeführten Molmengen. Ferner verwendete man zu ihrer Herstellung die aromatische Nitroverbindung, die in der dritten Spalte der Tabelle 1 angeführt ist, wobei auch hier wieder in Klammer die eingesetzten Mole angegeben sind. In der vierten und fünften Spalte der Tabelle 1 sind die eingesetzten Kondensationskatalysatoren und die eingesetzten anorganischen Säuren genannt und wieder in Klammer die jeweilig eingesetzten Molmengen.

Tabelle 1

Kondensationsprodukt Nr.	Aromatische Aminverbindung (Mole)	Aromatische Nitroverbindung (Mole)	Kondensationskatalysator (Mole)	Anorganische Säure (Mole)
2	4-Methylanilin (1,000)	Nitrobenzol (0,262)	Ammonium-persulfat (0,118)	Chlorwasserstoffsäure (0,358)
3	Anilin (0,349) + 1,4-Phenylenediamid (0,651)	Nitrobenzol (0,407)	Ammonium-persulfat (0,088)	Chlorwasserstoffsäure (0,334)
4	4-Methylanilin (0,630) + 4-Aminodiphenylamin (0,370)	Nitrobenzol (0,330)	Ammonium-persulfat (0,089)	Chlorwasserstoffsäure (0,452)
5	Anilin (0,664) + 4-Aminodiphenylamin (0,336)	Nitrobenzol (0,402)	Ammonium-persulfat (0,098)	Chlorwasserstoffsäure (0,297)
6	Anilin (0,605) + 4-Chloro-1,2-phenylenediamin (0,395)	2-Nitrophenol (0,162)	Ammonium-persulfat (0,074)	Chlorwasserstoffsäure (0,270)
7	Anilin (0,540) + 2-Aminophenol (0,460)	4-Nitrophenol (0,217)	Ammonium-persulfat (0,044)	Chlorwasserstoffsäure (0,496)
8	Anilin (0,500) + 3-Aminophenol (0,500)	4-Nitrophenol (0,241)	Wasserstoffperoxid (0,296) + Eisen(II)-chlorid (0,004)	Chlorwasserstoffsäure (0,496)
9	Anilin (0,809) + 4-Aminophenol (0,191)	2-Nitrophenol (0,116)	Wasserstoffperoxid (0,443) + Eisen(II)-chlorid (0,006)	Schwefelsäure (0,498)
10	Anilin (1,000)	2-Nitroanilin (0,222)	p-Methanhydroperoxid (0,162)	Schwefelsäure (0,462)
11	Anilin (0,682) + 4-Amino-4'-hydroxydiphenylamin (0,318)	3-Nitroanisol (0,290)	Natriumiodat (0,118)	Chlorwasserstoffsäure (0,296)
12	Anilin (0,607) + 2-Amino-4-chlorphenol (0,393)	2-Chlornitrobenzol (0,215)	Natriumchlorat (0,239)	Chlorwasserstoffsäure (0,263)

Kondensations- produkt Nr.	Aromatische Aminver- bindung (Mole)	Aromatische Nitro- verbindung (Mole)	Kondensationska- talyator (Mole)	Anorganische Säure (Mole)
Tabelle 1 (Fortsetzung)				
13	Anilin + Chloranilin (0,578) (0,422)	4-Nitrobenzoesäure (0,148)	Benzoylperoxid (0,107)	Chlorwasser- stoffsäure (0,310)
14	Anilin + 4-Methylani- (0,278) lin (0,722)	3-Nitrophenol (0,335)	Kupfer-II-chlorid (0,126)	Chlorwasser- stoffsäure (0,298)
15	4-Amino- + 1,3-Pheny- diphenyl- lendiamin amin (0,630) (0,370)	4-Nitrobenzolsul- fonsäure (0,243)	Mangan-dioxid (0,330)	Chlorwasser- stoffsäure (0,393)
16	4-Amino- + 1,2-Pheny- diphenyl- lendiamin amin (0,600) (0,400)	4-Nitroanilin (0,296)	Eisen-III-chlorid (0,096)	Chlorwasser- stoffsäure- (0,393)
17	Anilin + 1,2-Pheny- (0,538) lenediamin (0,462)	4-Chlornitrobenzol (0,203)	Ammoniumpersul- fat (0,132)	Chlorwasser- stoffsäure- (0,286)
18	Anilin (1,000)	Nitrobenzol (0,227)	Eisen-II-chlorid (0,141)	Chlorwasser- stoffsäure (0,310)
19	Anilin (1,000)	Nitrobenzol (0,060)	Eisen-III-chlorid (0,103)	Chlorwasser- stoffsäure (0,310)
20	Anilin (1,000)	Nitrobenzol (0,755)	Eisen-III-chlorid (0,103)	Chlorwasser- stoffsäure (0,310)

Präparation 3

Eine Mischung, die aus 50 g des Kondensationsproduktes Nr. 1 und 300 g konzentrierter Schwefelsäure bei 30°C oder einer tiefer liegenden Temperatur hergestellt wurde, wurde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, damit die Sulfonierungsreaktion durchgeführt werden konnte. Diese wurde fortgesetzt, bis die Reaktionsmischung leicht und vollständig in Wasser löslich war, welches verdünnten Ammoniak enthielt.

Anschließend goß man die Reaktionsmischung in 1000 ml Wasser ein und das ausgefällte Sulfonierungsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und erneut in 1000 ml Wasser dispergiert. Das in der wäßrigen Dispersion befindliche Sulfonierungsprodukt wurde aufgelöst, indem man 11,3 g einer 40 Gew.-%igen wäßrigen Lösung an Natriumhydroxid bei 90°C zugab. Dann wurde die Lösung zur Trockene eingedampft, wobei man 52,0 g eines festen Rückstandes als Natriumsalz des sulfonierten Kondensationsproduktes erhielt. Dieser Rückstand konnte pulverisiert werden.

Dieses pulverisierte Produkt wird als sulfoniertes Kondensationsprodukt Nr. 21 bezeichnet.

In ähnlicher Weise wurden unter Einhaltung der oben beschriebenen Arbeitsverfahren unter im wesentlichen den gleichen Temperaturbedingungen und Reaktionszeiten die sulfonierten Kondensationsprodukte Nr. 22 bis 40 hergestellt, und zwar indem man als Ausgangsmaterial die Kondensationsprodukte Nr. 2 bis 20 verwendete, die in der Tabelle 1 eingesetzt sind und indem man ferner diejenigen Sulfonierungsmittel verwendete, die in der dritten Spalte der Tabelle II angeführt sind und außerdem die Alkaliverbindungen, die in der letzten Spalte der Tabelle II angeführt sind.

Tabelle II

Sulfo- niertes Kondensa- tionspro- dukt Nr.	Ausgangs- material, Konden- sations- produkt Nr.	Sulfonierungs- mittel	Gewichts- verhältnis Kondensa- tionspro- dukt zu Sul- fonierungs- mittel	Reaktions- temperatur in °C	Reaktions- zeit in Stunden	Alkali- sche Ver- bindung
22	2	Schwefelsäure	100/200	90	10	LiOH
23	3	Schwefelsäure	100/400	60	13	LiOH
24	4	Schwefelsäure	100/300	70	15	LiOH
25	5	30%ige rau- chende Schwefel- säure	100/600	65	10	LiOH
26	6	30%ige rau- chende Schwefel- säure	100/1 000	50	9	KOH
27	7	30%ige rau- chende Schwefel- säure	100/800	75	5	KOH
28	8	30%ige rau- chende Schwefel- säure	100/700	40	8	KOH
29	9	Schwefelsäure	100/300	80	40	Na ₂ CO ₃
30	10	Schwefelsäure	100/250	80	20	Na ₂ CO ₃
31	11	Schwefelsäure	100/1 200	35	30	Na ₂ CO ₃
32	12	Schwefelsäure	100/300	60	25	NH ₄ OH
33	13	Schwefelsäure	100/450	90	30	NH ₄ OH
34	14	Chlorsulfon- säure	100/750	70	10	NH ₄ OH
35	15	Chlorsulfon- säure	100/400	60	15	(NH ₄) ₂ CO ₃
36	16	Chlorsulfon- säure	100/600	55	20	(NH ₄) ₂ CO ₃
37	17	Schwefelsäure	100/250	90	25	NaOH
38	18	Schwefelsäure	100/600	40	20	NaOH
39	19	30%ige rau- chende Schwefel- säure	100/800	35	10	NaOH
40	20	30%ige rau- chende Schwefel- säure	100/800	40	20	NaOH

Beispiel 1

Bei jedem der Polymerisationsansätze Nr. 1 bis Nr. 21 wurden die Innenwände von einem aus rostfreiem Stahl hergestellten Polymerisationsbehälter eines Fassungsvermögens von 1 000 l und die Oberfläche des Rührers, die mit dem Monomeren während der Polymerisation in Berührung kam, mit einer Beschichtungszusammensetzung beschichtet. Die Zusammensetzung der entsprechenden Beschichtungszusammensetzungen ist weiter unten angegeben, und es sei darauf hingewiesen, daß die Polymerisationsansätze Nr. 1 bis einschließlich Nr. 14 zu Vergleichszwecken durchgeführt wurden, während die übrigen Polymerisationsansätze Polymerisationen erläutern sollen, die nach den erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungszusammensetzungen hergestellt wurden.

In jedem Falle wurden nach der Aufbringung der Beschichtung die Oberflächen getrocknet, indem man sie zehn Minuten lang auf 50 °C erhitzte und anschließend wurde dann mit Wasser gewaschen.

Bei den Versuchen Nr. 1 bis einschließlich Nr. 7 wurde eine 0,5 Gew.-%ige Lösung des Kondensationsproduktes Nr. 8 in Methylalkohol verwendet.

Bei den Versuchen Nr. 8 bis einschließlich Nr. 14 wurde eine 0,5 Gew.-%ige Lösung des sulfonierten Kondensationsproduktes Nr. 38 in Methylalkohol verwendet.

Daraus sieht man, daß die Versuche Nr. 1 bis einschließlich Nr. 14 Versuche zu Vergleichszwecken sind.

Bei den Versuchen Nr. 15 bis Nr. 21 wurde eine Lösung in Methylalkohol verwendet, die 0,35 Gew.-% des Kondensationsproduktes Nr. 18 und 0,15 Gew.-% des sulfonierten Kondensationsproduktes Nr. 38 enthielt. Die Versuche Nr. 15 bis 21 wurden also unter Verwendung erfindungsgemäßer Beschichtungslösungen durchgeführt.

In das Reaktionsgefäß zur Durchführung der Polymerisation, dessen innere Wände, wie oben beschrieben, beschichtet worden waren, führte man 500 kg einer wäßrigen Lösung ein, die 150 g eines teilweise verseiften Polyvinylalkohols und 50 g Hydroxymethylcellulose, gelöst in dieser wäßrigen Lösung, enthielt, sowie ferner 250 kg Vinylchloridmonomeres und dem Polymerisationsinitiator, der in der Tabelle III angeführt ist, in derjenigen Menge, die ebenfalls in der Tabelle III angegeben ist. Man erhielt so die Polymerisationsmischung. Die Polymerisationsreaktion wurde durchgeführt, indem man die Mischung zehn Stunden lang auf 50°C unter Rühren erhitze.

Nachdem die Polymerisationsreaktion vollständig war, wurde der Polymerisatbrei aus dem Reaktionsgefäß abgezogen und die Menge an Polymerkruste, die sich an den Wänden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, wurde bestimmt, und man erhielt dabei die entsprechenden Ergebnisse, die ebenso in Tabelle III angeführt sind.

Außerdem wurden die so als Produkt erhaltenen Polyvinylchlorharze auf ihren Gehalt an Einschlüssen, die als „Fischaugen“ bezeichnet werden und die thermische Beständigkeit der Harze geprüft. Diese Prüfverfahren werden nachfolgend beschrieben, und die Ergebnisse dieser Tests sind ebenfalls in der Tabelle III angeführt.

Bestimmung der Anzahl der „Fischaugen“

Eine Mischung, die aus 100 Gewichtsteilen des zu testenden Vinylchloridharzes, 50 Gewichtsteilen Dioctyl-phthalat, einem Gewichtsteil Dibutyl-zinn-dilaurat, einem Gewichtsteil Cetyl-alkohol, 0,25 Gewichtsteilen Titandioxid und 0,05 Gewichtsteilen Ruß zusammengesetzt ist, wurde sieben Minuten lang auf einer zwei Walzen aufweisenden Mühle zermahlen und dann auf 150°C erhitzt. Anschließend wurde diese Mischung zu einem Kunstharzblatt der Dicke von 0,2 mm verarbeitet, und die Anzahl Fischaugen pro 100 cm² Fläche wurden gezählt. Bei der Zählung wurde das Blatt unter durchstrahlendem Licht mit freiem Auge betrachtet.

Bestimmung der Wärmebeständigkeit

Eine Mischung, die aus 100 Gewichtsteilen des zu testenden Kunstharzes, einem Gewichtsteil Dibutyl-zinn-maleat und einem Gewichtsteil Stearinsäure zusammengesetzt war, wurde zehn Minuten lang auf einer zwei Walzen aufweisenden Mühle vermahlen. Die Mühle wies einen Walzenspalt von 0,7 mm auf. Anschließend erhitze man auf 170°C und verarbeitete die Masse zu Kunstharzblättern, die eine Dicke von 0,7 mm aufwiesen. Diese Blätter wurden in einem Heizschrank mit der Bezeichnung Geer's oven bei einer Temperatur von 180°C belassen, um die Zeit in Minuten zu bestimmen, die verstreicht, ehe ein Schwarzwerden der Kunstharzblätter auftritt.

Tabelle III

Versuch Nr.	Polymerisations- initiator		Eigenschaften des Polymer		Menge an Krusten- abschei- dung in g/m ²
	Verbin- dung	zugege- bene Menge in g	Wärmebe- ständig- keit in Minuten	Anzahl an Fisch- augen	
1	OPP	100	100	5	1
2	LPO	500	100	5	2
3	L-355	300	100	5	1
4	L-188	200	100	5	4
5	EEP	100	130	40	500
6	MPC	100	130	40	450
7	BEP	100	130	35	350
8	OPP	100	100	30	6
9	LPO	500	100	31	2
10	L-355	300	100	30	0
11	L-188	200	100	32	0
12	EEP	100	130	42	500
13	MPC	100	130	42	450
14	BEP	100	130	37	350
15	OPP	100	100	5	0
16	LPO	500	100	5	0
17	L-355	300	100	5	0
18	L-188	200	100	5	0
19	EEP	100	130	5	2
20	MPC	100	130	5	0
21	BEP	100	130	5	1

Man sieht aus der in Tabelle III angegebenen Ergebnissen, daß die Menge an verschiedenen Polymerkrusten stark von der Art des Polymerisationsinitiators abhängt. Beispielsweise ist diese Menge ziemlich groß bei den Polymerisationsversuchen Nr. 5, 6 und 7, sowie ferner bei den Polymerisationsversuchen Nr. 12, 13 und 14, bei denen als Polymerisationsinitiator die Verbindung mit der Abkürzung EEP, beziehungsweise die Verbindung mit der Abkürzung MPC, beziehungsweise die Verbindung mit der Abkürzung BEP verwendet wurde. Bei diesen Versuchen zu Vergleichszwecken biegen sich beträchtliche Mengen an Polymerkrusten ab. Wie man aus den Versuchen Nr. 19 bis 21 sieht, kann die Abscheidung der Polymerkrusten drastisch reduziert werden, bis sie nahezu nicht mehr vorhanden ist, indem man die Polymerisation in einem Reaktionsgefäß durchführt, dessen innere Wände mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung beschichtet worden waren.

Beispiel 2

Die Innenwände eines Reaktionsgefäßes zur Durchführung der Polymerisation, das aus rostfreiem Stahl besteht und ein Fassungsvermögen von 100 Litern aufweist, sowie diejenige Oberfläche des Rührers, die mit dem Monomermaterial während der Polymerisation in Berührung kommt, wurde mit einer Methylalkohollösung behandelt, die (a) das Kondensationsprodukt und (b) das sulfonierte Kondensationsprodukt enthält. Die entsprechenden Kondensationsprodukte und sulfonierten Kondensationsprodukte sind in der nachfolgenden Tabelle IV angeführt und ferner auch die Mengenverhältnisse, in welchen diese eingesetzt wurden. In allen Fällen betrug die Summe aus dem Kondensationsprodukt (a) plus dem sulfonierten Kondensationsprodukt (b) 0,5 Gew.-% und die beschichtete Oberfläche wurde getrocknet, indem man sie zehn Minuten lang auf 90°C erhitze, und anschließend wurde mit Wasser gewaschen.

In dem Reaktionsgefäß zur Durchführung der Polymerisation, dessen innere Wände in der beschriebenen Weise beschichtet worden waren, gab man 40 kg Wasser, 17 kg Vinylchloridmonomeres, 3 kg Vinylacetatmonomeres, 12 g teilweise verseiften Polyvinylalkohol, 4 g an Hydroxypropyl-methylcellulose, 6 g an dem Polymerisationsinitiator mit der Abkürzung MPC und 200 g Trichloräthylen. Die Mischung war die zu polymerisierende Mischung, die zunächst 15 Minuten lang gerührt wurde und dann wurde sie der Polymerisationsreaktion unterworfen, indem man die Mischung auf 58°C erhitze und bei dieser Temperatur 12 Stunden lang weiterührte. Sobald die Polymerisationsreaktion vollständig abgelaufen war, wurde der Polymerisatbrei aus dem Reaktionsgefäß entfernt und die Menge an Polymerkruste, die sich an den Wänden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, wurde bestimmt. Man erhielt dabei die in der Tabelle IV angegebenen Werte.

Tabelle IV

Versuch Nr.	Beschichtungszusammensetzung			Menge an Krusten- abschei- dung in g/m ²
	(a) Konden- sations- produkt Nr.	(b) Sulfoniertes Kondensa- tionsprodukt Nr.	Gewichts- verhält- nis a/b	
22	keines	keines	—	1800
23	2	—	100/0	1500
24	13	—	100/0	1500
25	18	—	100/0	1300
26	5	—	100/0	1700
27	12	—	100/0	1600
28	—	21	0/100	1500
29	—	28	0/100	1700
30	—	36	0/100	1600
31	—	25	0/100	1700
32	—	30	0/100	1550
33	18	38	28/72	0
34	18	38	90/10	0
35	13	26	75/25	1
36	5	25	82/18	4
37	12	32	75/25	3
38	4	27	67/33	1
39	8	33	5/95	2
40	11	36	10/90	0
41	15	22	20/80	2
42	17	38	30/70	1
43	19	38	30/70	150
44	20	38	30/70	180

Wie man aus den Ergebnissen sieht, die in der vorangegangenen Tabelle IV zusammengestellt sind, ist die Menge an abgeschiedener Polymerkruste ziemlich groß bei den Polymerisationsversuchen Nr. 43 und 44. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß ein ungeeignetes molares Verhältnis von Anilin und Nitrobenzol bei der Herstellung des Kondensationsproduktes verwendet wurde.

Beispiel 3

Die Innenwände eines Reaktionsgefäßes zur Polymerisation, das aus rostfreiem Stahl gemacht war und ein Fassungsvermögen von 500 l besaß und ferner diejenigen Oberflächen des Rührers, die mit dem Monomermaterial während der Polymerisation in Berührung kommen, wurden mit einer Methylalkohollösung beschichtet, welche (a) des Kondensationsprodukt und (b) das sulfonierte Kondensationsprodukt enthielt. Die jeweils eingesetzten Kondensationsprodukte (a) und (b) und auch ihre Mengenverhältnisse sind in der Tabelle V angegeben. Bei den in der Tabelle V angegebenen Beschichtungslösungen betrug die Gesamtmenge an Komponente (a) plus Komponente (b) jeweils 1,0 Gew.-%. Die beschichtete Oberfläche wurde getrocknet, indem man sie zehn Minuten lang auf 90°C erhitze und anschließend erfolgte ein Waschen mit Wasser.

In das Reaktionsgefäß, dessen Innenwände in der beschriebenen Weise beschichtet worden waren, füllte man 200 kg Wasser, 100 kg Styrolmonomeres, 1 kg Calciumphosphat, 10 g Natrium-dodecylbenzol-sulfonat und 50 g des Polymerisationsinitiators mit der Bezeichnung BEP, wodurch man die Polymerisationsmischung erhielt. Die Polymerisationsreaktion wurde durchgeführt, indem man diese Mischung unter Rühren fünf Stunden lang auf 60°C erhitze.

Nachdem die Polymerisationsreaktion vollständig war, wurde der Polymerisatbrei aus dem Reaktionsgefäß entfernt und die Menge an Polymerkruste, die sich an den Wänden des Reaktionsgefäßes gebildet hatte, wurde bestimmt. Man erhielt dabei die in Tabelle V angegebenen Ergebnisse.

Tabelle V

Versuch. Nr.	Beschichtungszusammensetzung			Menge an abgeschie- dener Kruste in g/m ²
	(a) Konden- sations- produkt Nr.	(b) Sulfoniertes Kondensa- tionsprodukt Nr.	Gewichts- verhält- nis a/b	
45	keines	keines	—	280
46	18	—	100/0	250
47	—	38	0/100	180
48	18	38	28/72	3
49	18	38	90/10	5
50	1	21	30/70	7
51	2	28	15/85	6
52	3	24	20/80	5
53	6	35	10/90	3
54	7	31	5/95	2
55	9	23	93/7	10
56	10	30	85/15	12
57	12	32	18/82	7
58	14	34	80/20	15
59	16	21	90/10	9