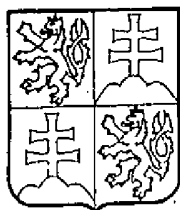


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 04744-89.N

(13) A2

5 (51) C 08 F 2/16

(22) 09.08.1989

(32) 10.08.88, 10.08.88

(31) 88/199119, 88/199120

(33) JP, JP

(40) 15.01.91

(71) SHIN-ETSU CHEMICAL Co., Ltd., Tokyo, JP

(72) Shimizu Toshihide, Urayasu-shi, JP
Kaneko Ichiro, Hazaki-machi, JP
Watanabe Mikio, Kamisu-machi, JP

(54) Způsob předcházení vytváření polymerních inkrustací

(57)

Způsob předcházení vytváření inkrustací v polymerační nádobě v průběhu polymerace monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou, přičemž se polymerace provádí v polymerační nádobě, jejíž vnitřní povrch je předem povlečen vodným povlakovým roztokem obsahujícím /A/ ve vodě rozpustné aniontové barvivo a /B/ alespoň jednu látku ze souboru zahrnujícího ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a ve vodě nerozpustnou, dusík obsahující organickou sloučeninu, přičemž povlakový roztok má hodnotu pH 7 nebo menší a přičemž se povlakový roztok potom vysuší za vzniku povlaku. Tímto způsobem se účinně předchází vzniku inkrustací při polymeraci monomerů majících ethylenickou dvojnou vazbu.

Vynález se týká způsobu účinného předcházení polymerních inkrustací, především způsobu účinného předcházení polymerních inkrustací na nádobách v průběhu polymerace monomerů s ethylenickou dvojnou vazbou.

Při způsobu výroby polymerů polymerací monomerů v polymerační nádobě je známým problémem ulpívání polymeru na vnitřním povrchu polymeračních nádob ve formě inkrustací. Jakmile jednou polymerní inkrustace ulpí na vnitřním povrchu a na částech polymeračních nádob, je zapotřebí dlouhé doby a značné práce k odstranění takových inkrustací polymerů. Důsledkem vzniku inkrustací mohou být snížené výtěžky polymerů a snížená chladicí kapacita polymeračních nádob; ulpělé inkrustované polymery se mohou z napadených povrchů odlupovat a vmísit se do produkovaného polymeru, čímž se přirozeně kvalita vyrobených polymerů zhoršuje.

Byly již navrženy způsoby k předcházení ulpívání polymerů na vnitřním povrchu polymeračních nádob za vzniku inkrustací. Je to například způsob, při kterém se vnitřní povrch nádob povléká polárními sloučeninami, barvivy, pigmenty a pod. /jepon-

ský patentový spis /KOKOKU/ číslo 30343/1970 a 30835/1970/. Způsob, při kterém se vnitřní povrchy povlékají sloučeninou aromatického aminu je znám z japonské přihlášky vynálezu zveřejněné před průzkumem /KOKAI/ číslo 50887/1976/ a způsob, při kterém se vnitřní povrch povléká reakčním produktem fenolové sloučeniny s aromatickým aldehydem je znám z japonské přihlášky vynálezu zveřejněné před průzkumem číslo 54317 /1980/ /KOKAI/.

Shora uvedené způsoby jsou účinné při předcházení vzniku polymerních inkrustací, když se polymerují vinylhalogenidové monomery, jako je vinylchlorid, nebo monomerní směsi obsahující hlavně uvedené monomery a obsahující malé množství s nimi kopolymerizovatelných monomerů.

Avšak v případech, kdy polymerované monomery obsahují jiné monomery mající ethylenickou dvojnou vazbu, jako například styren, α -methylstyren, akrylát a akrylonitril, mají tyto monomery tak velikou schopnost rozpouštět vytvořené ochranné povlaky, že se část povlaku nebo celý povlak odstraní rozpouštěním, takže je již nemožná účinná ochrana proti narůstání inkrustací polymerů na vnitřním povrchu nádob a zařízení používaných při polymeraci. Ulpívání inkrustací je zvlášť výrazné, jestliže se při polymeraci používá nádob a zařízení z nerezavějící oceli.

Úkolem vynálezu je proto vyvinout způsob, kterým by se účinně předcházelo ulpívání polymerních inkrustací na vnitřním povrchu polymeračních nádob a zařízení při polymeraci nejen vinylhalogenidových monomerů ale také dalších monomerů majících ethylenickou dvojnou vazbu.

Tento úkol řeší způsob podle vynálezu. Předmětem vynálezu je ~~tudíž~~ způsob pro předcházení vytváření inkrustací v polymerační nádobě v průběhu polymerace monomeru majícího ethylenickou dvojnou vazbu, přičemž se tato polymerace provádí v polymerační nádobě, jejíž vnitřní stěny jsou povlečeny povlakovým roztokem na vodné bázi obsahujícím /A/ ve vodě rozpustné aniontové barvivo a /B/ alespoň jednu látku ze souboru zahrnujícího ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a ve vodě nerozpustnou organickou sloučeninu obsahující dusík a majícím hodnotu pH 7 nebo nižší a následně vysušeny k vytvoření povlaku.

Způsobem podle vynálezu je možné účinně předcházet ulpívání polymerních inkrustací na vnitřním povrchu nádob a zařízení pro polymeraci monomerů s ethylenickou dvojnou vazbou. Zvláště je možné předcházet vzniku polymerních ~~inkrustací~~ při polymeraci polymeračních systémů obsahujících monomery mající vysokou rozpouštěcí schopnost, jako je příkladně styren, α -methylstyren, akrylát a akrylonitril. Povlak na vnitřním povrchu polymeračních nádob a zařízení se může vytvářet pro každou jednotlivou dávku nebo pro několik polymeračních dávek, takže se polymeračních nádob může opakovaně používat bez ulpívání polymerních inkrustací na vnitřním povrchu nádob a zařízení. Povlakový roztok je vodným roztokem obsahujícím pouze malé množství rozpouštědla organického, takže je méně toxický než povlakové prostředky obsahující organická rozpouštědla a je při práci bezpečný ve vysoké míře.

Podstatou způsobu podle vynálezu je použití /A/ ve vodě

rozpustného aniontového barviva a /B/ alespoň jedné látky ze souboru zahrnujícího ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a ve vodě nerozpustnou organickou sloučeninu obsahující dusík ve vzájemné směsi k dosažení žádané ochrany před ulpíváním inkrustací.

Jakožto ve vodě rozpustné aniontové barvivo /A/ používané při způsobu podle vynálezu se příkladně uvádějí sulfonová kyselá barviva, karboxylová kyselá barviva a barviva mající vlastnosti jak sulfonových kyselin, tak karboxylových kyselin.

Jakožto sulfonová kyselá barviva se příkladně uvádějí: C.I. kyselá žluť 38, C.I. potravinářská žluť 3, C.I. reaktivní žluť 3, C.I. přímá oranž 2, 10, 26, C.I. kyselá červen 18, 52, 73, 80, C.I. přímá červen 31, 186, 92, C.I. přímá violeť 1, 22, C.I. kyselá violeť 11, 78, C.I. mořidlová violeť 5, C.I. přímá modř 1, 6, 71, 86, 106, C. I. reaktivní modř 2, 4, 18, C.I. kyselá modř 1, 40, 59, 113, 116, 158, C.I. kyselá čern 1, 2, 124, C.I. přímá čern 19, 32, 38, 77, C.I. solubilizovaná kypová čern 1, C.I. fluorescentní zjasňovací činidlo 30, 32, C.I. kyselá oranž 3, 7, C.I. přímá zelen 1.

Kyselá barviva a barviva mající jak skupinu sulfonové kyseliny, tak skupinu karboxylové kyseliny jsou například: C.I. přímá žluť 1, C.I. přímá červen 1, C.I. mořidlová čern 5, C.I. azová hněd 2, C.I. přímá hněd 1, 37, 101, C.I. přímá zelen 26, C.I. kyselá červen 87, C.I. mořidlová žluť 26 a C.I. přímá oranž 97.

Jakožto Shore uvedené ve vodě rozpustná výhodná aniontová barviva se uvádějí: C.I. kyselá čern 2, C.I. kyselá žluť 38,

C.I. kyselá violeť 11, C.I. kyselá modř 158, C.I. přímá čern 38, C.I. přímá modř 1, C.I. přímá zeleň 1, C.I. kyselá červen 52, C.I. přímá hněd 37, C.I. kyselá čern 1, C.I. přímá žlut 1, C.I. přímá oranž 97, C.I. reaktivní žlut 3, C.I. přímá červen 92, C.I. solubilizovaná kypová čern 1, C.I. kyselá modř 40, C.I. kyselá modř 113, C.I. potravinářská žlut 3, C.I. přímá oranž 2, C.I. kyselá červen 73, C.I. kyselá modř 116, C.I. kyselá čern 1, C.I. kyselá modř 1, C.I. kyselá červen 92, C.I. přímá čern 32, C.I. přímá hněd 101, C.I. kyselá červen 87, C.I. kyselá violeť 78, C.I. přímá oranž 97, C.I. přímá zeleň 1, C.I. kyselá oranž 3, C.I. mořidlová žlut 26, C.I. kyselá čern 124, C.I. přímá modř 6, C.I. kyselá modř 158, C.I. přímá violeť 78 a C.I. kyselá červen 18. Jako^{to} obzvláště výhodná barviva se uvádějí C.I. kyselá čern 2, C.I. kyselá žlut 38, C.I. kyselá modř 158, C.I. přímá čern 38, C.I. přímá zeleň 1, C.I. přímá hněd 37, C.I. potravinářská žlut 3, C.I. kyselá červen 18, C.I. kyselá červen 73, C.I. kyselá modř 1, C.I. kyselá červen 87 a C.I. kyselá oranž 3.

Tato^a ~~pěchta~~ ve vodě rozpustných^a aniontových^a barviv^a se^a může^a používat jednotlivě^e nebo ve formě kombinací dvou nebo několika barviv.

Jako^{to} shora uvedené složky /B/ se používá alespoň^a jedno^a sloučenin^a ze souboru ve vodě^{ne} rozpustného kationtového barviva a ve vodě nerozpustné sloučeniny organické obsahující atom dusíku.

Jako^{to} ve vodě nerozpustná kationtová barviva se příkladně uvádějí: C.I. rozpouštědlová žlut 2, 6, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 61, 80; C.I. rozpouštědlová oranž 1, 2, 14, 37, 40, 44, 45; C.I. rozpouštědlová červen 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82,

84, 100, 121; C.I. rozpouštědlová violeť 8, 13, 14, 21, 27;
C. I. rozpouštědlová modř 2, 11, 12, 25, 35, 36, 55, 73;
C.I. rozpouštědlová zeleň 3; C.I. rozpouštědlová hněd 2, 5, 29, 37;
C.I. rozpouštědlová čern 3, 5, 7, 22, 23; C.I. kyselá čern
123; C.I. disperzní žluť 1, 3, 4, 5, 7, 23, 31, 33, 42, 49, 50,
51, 54, 56, 60, 61, 64, 66, 71, 72, 76, 78, 79; C.I. disperzní
oranž 1, 3, 5, 11, 13, 20, 21, 30, 32, 41, 43, 45, 46, 49, 50,
51; C.I. disperzní červen 1, 4, 5, 7, 11, 12, 13, 15, 17, 43,
52, 53, 54, 55, 56, 58, 59, 60, 65, 72, 73, 74, 75, 76, 80, 82,
84, 88, 90, 91, 92, 97, 99, 100, 101, 104, 103, 113, 116, 117,
122, 125, 126, 127, 128, 129; C.I. disperzní violeť 1, 4, 8,
10, 18, 23, 24, 26, 28, 30, 33, 38, 37; C.I. disperzní modř
1, 3, 5, 6, 7, 20, 26, 27, 43, 44, 52, ⁵⁴55, 56, 58, 60, 61, 62,
64, 72, 73, 75, 79, 81, 85, 87, 88, 90, 92, 94, 97, 98, 99,
103, 104, 105, 106, 108; C.I. disperzní hněd 3, 5; C.I. dis-
perzní čern 1, 2, 10, 26, 27, 28, 29, 30, 31; a C.I. fluorescent-
ní zjasňovací činidlo 170, 135, 162, 163, 164, 121, 172, 91.

Těchto ve vodě nerozpustných kationtových barviv se může
použít jednotlivě nebo se může použít společně dvou nebo něko-
lika těchto ve vodě nerozpustných kationtových barviv.

Ze shora uvedených ve vodě nerozpustných kationtových bar-
viv se jako ~~ste~~ výhodná barviva uvádějí C.I. rozpouštědlová čern
22, C.I. rozpouštědlová čern 3, C.I. rozpouštědlová čern 5;
C.I. rozpouštědlová žluť 2, C.I. rozpouštědlová violeť 8, C.I.
rozpouštědlová hněd 3, C.I. rozpouštědlová čern 7, C.I. rozpouš-
tědlová červen 24, C.I. rozpouštědlová modř 2, C.I. rozpouštědlová

modř 25, C.I. disperzní červen 56, C.I. disperzní oranž 5, C.I. rozpouštědlová oranž 45, C.I. disperzní čern 1, C.I. disperzní čern 26, C.I. rozpouštědlová oranž 14, C.I. rozpouštědlová oranž 100, C.I. disperzní čern 30, C.I. rozpouštědlová žlut 56, C.I. rozpouštědlová modř 35, C.I. rozpouštědlová modř 55, C.I. disperzní červen 100, C.I. disperzní červen 128 a C.I. rozpouštědlová čern 23. Jakožto obzvláště výhodné se uvádějí C.I. rozpouštědlová čern 3, C.I. rozpouštědlová čern 5, C.I. rozpouštědlová violet 8, C.I. rozpouštědlová hněd 3, C.I. rozpouštědlová čern 7, C.I. rozpouštědlová červen 24, C.I. rozpouštědlová modř 25, C.I. disperzní oranž 5, C.I. disperzní oranž 45, C.I. rozpouštědlová oranž 100 a C.I. disperzní čern 30.

Jakožto ve vodě nerozpustné organické sloučeniny obsahující atom dusíku, kterých se může použít jakožto složky B, se příkladně uvádějí dusík obsahující organické sloučeniny prosté karboxylové skupiny a prosté skupiny sulfonové kyseliny a mající 5 nebo několik konjugovaných vazeb v molekule, přičemž se zvláště uvádějí tyto sloučeniny:

Benzenové deriváty jako 4,4'-diaminobifenyl, 3,3'-diaminobifenyl, 2,2'-diaminobifenyl, 4,4'-bisdimethylaminodifenylmethan, difenylamin, trifenylamin, ~~trifenylamin~~, 4-aminodifenylamin, p,p'-tetraethyldiaminodifenylmethan, 4,4'-diaminotrifenylymethan, a 4,4',4"-triaminotrifenylymethan; naftalénové deriváty jako alfa-naftylamin, 1,8-dieminonaftalén, 1,5-dieminonaftalén, N-methylnaftalymin, N-ethylnaftylamin, N,N-dimethylnaftelamin, N,N-diethylnaftylamin, N-methyl-N-ethyl-

$\beta = \text{beta}$

naftylamin, N-fenylnaftylamin, 1,2'-dinaftylamin, 2,2'-dinaftylamin, N-benzylnaftylamin, thioacetaminonaftalen, N-benzoylnaftylamin, 1,4-diamino-2-methylnaftalen, alfa-naftylhydrazin, 1,2:7,8-dibenzokarbazol, 3,4:5,6-dibenzokarbazol, 4,4'-diamino-1,1'-binaftyl, 2,2'-diamino-1,1'-binaftyl, N'-fenyl-N- α -naftylhydrazin, 4-/p-aminofenyl/-1-naftylamin, 1- α -naftylthiosemikarbazid, 1,2:5,6-dibenzofenazin, nafto-2',3':4,5-triazol, 2,3-dihydrazinonaftalen, N-acetyl- α -naftylnitrosemim, N-ethyl- α -naftylnitrosemim, N-fenyl- α -naftylnitrosemim, α , α' -dinaftylnitrosemim, 1-aminomethylnaftalen, N-methyl/naftylmethyl/amin, N,N'-dimethyl/naftylmethyl/amin, N-fenyl/naftylmethyl/amin, N-benzyl/naftylmethyl/amin a tri/naftylmethyl/amin; chinony jako například 2-anilino-1,4-naftochinon, 2-anilino-1,4-naftochinon-4-anyl, 2-anilino-1,4-naftochinondianyl, 2-anilino-1,4-naftochinon-4-/p-dimethylaminoanyl/, α -aminoanthrachinon a β -aminoanthrachinon; a heterocyklické sloučeniny jako například 2-fenylhydrazinthiszol, chinolin, 2-methylchinolin, 3-methylchinolin, 4-methylchinolin, 2-fenylchinolin, 3-fenylchinolin, 4-fenylchinolin, 2,3'-bichinolin, 2,5'-bichinolin, 2,7'-bichonolin, 2-aminochinolin, 3-aminochinolin, 4-aminochinolin, 5-aminochinolin, 2-dimethyleminochinolin, 6-dimethyleminochinolin, 7-dimethyleminochinolin, 4-anilinochinolin, isochinolin, 1-fenylaminochinolin, 3-fenylisochinolin, 1,1'-biisochinolin, 3,3'-biisochinolin, 5,5'-biisochinolin, 6,7-methylenedioxyisochinolin, 1-aminoisochinolin, 3-aminoisochinolin, 4-aminoisochinolin,

5-aminoisochinolin, akridin, 1-aminoakridin, 2-aminoakridin, 3-aminoakridin, 4-aminoakridin, fenantridin, 6-methylfenantridin, 6-chlorfenantridin, 6-bromfenantridin, 6-fenylfenantridin, 1,5-antrazolin, 1,10-fenantrolin, naftylidin, fenoxazin, fenothiazin, ftalazin, 2-chlorchinazolin, 4-chlorchinazolin, chinoxalin, ~~o~~-chlorchinoxalin, 2,3-dichlorchinoxalin, 2,3-diaminochinoxalin, 2-aminochinoxalin, fenazin, fenazin-5-oxid, 1-amino-fenazin, 2-aminofenazin, 2,3-diaminofenazin, 5,10-dihydrofenazin, 5-methyl-5,10-dihydrofenazin, 2,4-diamino-6-fenyl-sym-triazin, 2-methyl-2,4,6-trifenyl-1,2-dihydro-sym-triazin, 5,6-difenyl-as-triazin, 2,6-difenyl-2,3,4,5-tetrahydro-as-triazin, 5,6-difenyl-as-triazin-3-ol, 3-amino-5-fenyl-as-triazin, 1,3,4-benzotriazin, 1,2,4-benzotriazin-3-ol, 2,3-difenylosotetrazin, 5,6-dimethyl-2,3-difenylosotetrazin, 1,3-difenyl-1,4,5,6-tetrahydro-sym-tetrazin, 3,6-difenyl-1,2-dihydro-sym-tetrazin, nikotyrin, nikotellin, galipin, kusparin, galipolin, diktamnin, gamma-fagarin, cinchonin, evoxantidin, xanthoxolin, evoxanthin, xanthoevodin, melikopin, melikopidin, akronycin, laudanosin, laudanin, kodamin, koklaurin, d-izokoklaurin, korpaverin, bikukullin, adlumin, adluminidin, korlumin, korluminidin, kapnoidin, korykavamin, korykavidin, ochrobirin, nitidin, oxynitidin, tetramethoxy-N-methyldihydro-~~o~~-naftafenantridin, xanguinarin, chelidonin, oxychelidonin, methoxychelidonin, oxysanguinarin, rubremetin, psychotrin, o-methylpsychotrin, cefaelin, emetamin, bulbokapnin, laurotetanin, morfothebain, kryptopleurin, thyrofrin, harmin, harmelin, herman, evodiamin, rutek~~ap~~pin,

$\alpha = \text{alfa}$
 $\beta = \text{beta}$

reserpín, sempervirin, reserpinin, ajmalicin, reserpilin, serpentín, kalycanin, 6-oxokanthin, erypticin a kryptolepin.

Ze shora uvedených ve vodě nerozpustných dusík obsahujících organických sloučenin se jakožto výhodné uvádějí: 1,8-diaminonafthalen, α -naftylamin, chinolin, 2-aminoisochinolin, 1,10-fenantrolin, 1,5-diaminonafthalen, α -aminoantrachinon, 4-/p-aminofenyl/-1-naftylamin, 1- α -naftylthiosemikarbazid, fenoxazin, 1,1'-biisochinolin, fenantridin, 2,3-diaminofenazin, oxychelidonin- 2-aminochinolin, 3-aminochinolin, 1-aminoakridin, fenoxazin, 2-anilino-1,4-naftochinon, β -aminoantrachinon, 1,4-diamino-2-methylnafthalen, α , α' -dinaftylnitroamin, nikotyrin a 1,1'-dinaftylamin. Jakožto ~~od~~ ^{zvlášť} výhodné ~~se~~ ^{pro} uvádějí 1,8-diaminonafthalen, α -naftylamin, chinolin, 1,10-fenantrolin, 1,5-diaminonafthalen, 1- α -naftylthiosemikarbazid, 2,3-diaminofenazin, 1-aminoakridin, 2-anilino-1,4-naftochinon a β -aminoantrachinon.

^{Tyto} ~~Těchto~~ ve vodě nerozpustných, dusík obsahujících organických sloučenin se ~~může~~ ^{mohou} používat jednotlivě nebo se může používat směsí dvou nebo několika těchto sloučenin.

Jakožto složky B se používá buď jedné sloučeniny ze skupiny ve vodě nerozpustných kationtových barviv a ve vodě nerozpustných dusík obsahujících organických sloučenin, nebo se používá obou těchto sloučenin /označovaných zde obecně jako "ve vodě nerozpustná sloučenina"/.

Povlakový roztok musí mít hodnotu pH 7 nebo nižší, s výhodou musí mít hodnotu pH 1,5 až 6,0; tato hodnota pH umožňuje,

že shora uvedené ve vodě rozpustné aniontové barvivo A a shora uvedená ve vodě nerozpustná sloučenina B podléhají rychle aniontové reakci po nanesení povlakového roztoku a po jeho vysušení za vzniku ve vodě nerozpustného a stabilního povlaku.

Vodný povlakový roztok se může připravit smíšením ve vodě rozpustného aniontového barviva ve formě vodného roztoku a roztoku v organickém rozpouštědle získaného rozpouštěním ve vodě nerozpustné organické sloučeniny ve vhodném organickém rozpouštědle.

Při způsobu podle vynálezu se povlak pro předcházení ulpívání polymerních inkrustací na vnitřních stěnách a na dalším zařízení polymerační nádoby vytváří nanášením vodného povlakového roztoku na vnitřní stěny polymerační nádoby a popřípadě na další části, se kterými monomer přichází do styku v průběhu polymerace, jako například na povrch hřídele míchadla, na listy míchadla, na vyhřívač, na přepážky, na vnitřní povrch kondenzátoru a na další stěny vybavení. V případě, kdy složkou B je jakožto ve vodě nerozpustná sloučenina hlavně ve vodě nerozpustné kationtové barvivo, má povlakový roztok s výhodou hodnotu pH 1,5 až 3,5. Používaným rozpouštědlem, používaným pro rozpouštění složky B ve vodě nerozpustné, je s výhodou organické rozpouštědlo vysoce slučitelné s vodou, jako například jsou alkoholy, například methanol, ethanol, propanol, butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-butanol, 2-methyl-2-propanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol a 2-pentanol; ketony, jako například aceton, methylethylketon, a methylisobutylketon; ethery, jako například 4-methyldioxolan a ethylenglykoldiethylether; estery, jako je

například methylformát, ethylformát, methylacetát a methylacetoacetát; furany, ~~jako~~ například tetrahydrofuran, furfural, furfurylalkohol a tetrahydrofurfurylalkohol; a neprotonická rozpouštědla, ~~jako~~ například acetonitril, formamid, dimethylformamid, dimethylsulfoxid a N-methylpyrrolidon. ^{Tato} ~~Těchto~~ rozpouštědel se používá jednotlivě nebo ve formě směsí dvou nebo několika rozpouštědel.

Nejsou žádná zvláštní omezení se zřetelem na koncentraci shora uvedené složky A jakožto ve vodě rozpustného aniontového barviva a složky B jakožto ve vodě nerozpustné sloučeniny v povlakové směsi. ~~v povlakové směsi~~ jako celku, zpravidla se jich však používá v celkové koncentraci hmotnostně 0,01 až 5 % a především v celkové koncentraci hmotnostně 0,05 až 2 %. Hmotnostní poměr ve vodě rozpustného aniontového barviva /složky A/ k ve vodě nerozpustné sloučenině /složce B/ ve vodném povlakovém roztoku je zpravidla 100/0,1 až 100/1000 a především 100/3 až 100/100. Jestliže je hmotnostní poměr příliš malý, je barvivo vázatelné ve formě aglomerátů a sraženin, takže je nemožné získat rovnoměrný povlak. Jestliže je hmotnostní poměr příliš velký, vzniklý povlak má sklon rozpouštět se ve vodě vypíracím působením vody i v případech, kdy byl povlak nanesen a vysušen na vnitřním povrchu a na vnitřních částech polymeračních nádob.

Hodnota pH vodného povlakového roztoku se může upravovat následujícími způsoby:

1% Například se vodný roztok ve vodě rozpustného aniontového barviva, jehož hodnota pH byla nastavena k vytvoření vodného povlakového systému o hodnotě pH 7 nebo nižší, mísí s roztokem ve vodě nerozpustné sloučeniny v organickém rozpouštědle.

2% Nebo se například roztok ve vodě nerozpustné sloučeniny v organickém rozpouštědle, do kterého se přidá prostředek k úpravě hodnoty pH v takovém množství, aby hodnota pH vodného povlakového roztoku byla 7 nebo nižší, mísí s vodným roztokem ve vodě rozpustného aniontového barviva.

3% Nebo se například roztok ve vodě nerozpustné sloučeniny v rozpouštědle smísí s vodným roztokem ve vodě rozpustného aniontového barviva a do tohoto směsného roztoku se přidá činidlo k úpravě hodnoty pH na žádanou výši.

Jako~~ž~~ prostředky k úpravě hodnoty pH se uvádějí příkladně kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina uhličitá, kyselina chloristá, kyselina molybdenová, kyselina wolframová, kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina šťavelová, kyselina mléčná, kyselina maleinová, kyselina glykolová, kyselina thioglykolová a kyselina fytová. Kyselině fytové se dává přednost. Může se předem z ní připravit vodný roztok, takže se ^{potom} ~~pří~~ pak může běžně používat pro účely nastavení hodnoty pH.

Při jednom zvlášť výhodném způsobu podle vynálezu je ve vodě rozpustným aniontovým barvivem jako~~ž~~ složce A C.I. kyselá čern 2, ve vodě nerozpustnou sloučeninou, jako~~ž~~ složkou B C.I. rozpouštědlová čern 3, 5, nebo 7 a upravovačem hodnoty

pH fytové kyselina nebo kyselina chloristá, přičemž hodnota pH povlakového roztoku je 1,5 až 6,0.

Nejsou žádná zvláštní omezení se zřetelem na hmotnostní poměr voda/organické rozpouštědlo ve vodném povlakovém systému, pokud se získá jednotný vodný povlakový roztok, avšak jakožto výhodný hmotnostní poměr se uvádí 100/1 až 100/1000 a především 100/3 až 100/100. V případě, kdy jakožto ve vodě nerozpustná složka B je obsaženo hlavně ve vodě nerozpustné kationtové barvivo, je shora uvedený hmotnostní poměr voda/organické rozpouštědlo s výhodou 100/1 až 100/30 a především 100/3 až 100/10.

Při způsobu podle vynálezu se vodný povlakový roztok nanáší na vnitřní povrch a na zařízení polymerační nádoby, načež se provede sušení k získání povlaku. Pro nanášení a sušení vodného povlakového roztoku na vnitřní stěny a na zařízení polymerační nádoby se může použít jakýkoliv způsob. Například je možné nanést roztok, vysušit ho na vzduchu za vhodné teploty dmycháním vzduchu na povlečený povrch až do vysušení, nebo je možné nejdříve vnitřní povrch polymerační nádoby a jiné části polymerační nádoby, se kterými monomer přichází do styku, předem zahřát na teplotu přibližně 30 až 90 °C a ^{potom} pak přímo nanášet vodný povlakový roztok, který ^{potom} pak na vyhřátých površích a na vyhřátých částech polymeračního zařízení vyschne. Po vysušení se povlečené povrchy popřípadě omyjí vodou.

Způsob nanášení povlakového systému není nijak zvláště vymezen; povlak se může nanášet štětcem, nastříkáním, vyplněním

povlékané nádoby polymerační vodným roztokem povlakového systému a jeho následným vypuštěním a jinými automatickými povlékacími způsoby, jak jsou uvedeny například v japonském patentovém spise zveřejněném před průzkumem /KOKAI/ číslo 61,001/1982, 36,288/1980 a 11,303/1984, v japonském patentovém spise zveřejněném před průzkumem /KOHYO/ číslo 501,116/1981 a 501,117/1981.

S výhodou se roztok povlakového systému vodného nanáší na části výrobního systému nezreagovaného monomeru, se kterými nezreagovaný monomer může přicházet do styku, například na vnitřní povrch destilační kolony pro monomer, kondenzátorů, na vnitřní povrch zásobních nádrží pro monomer a na podobná zařízení. Na všech povlečených zařízeních a dílech se tak účinně předchází vytváření inkrustací.

Vodný povlakový roztok se může nanášet v množství zpravidla přibližně 0,001 až 5 g/m² po vysušení na vnitřní stěny nádob, na míchadla a na další zařízení polymeračních nádob.

Po vytvoření povlaku nanesením vodného povlakového systému na vnitřní povrch polymerační nádoby a na části polymerační nádoby, se kterými monomer přichází do styku v průběhu polymerace, se může do polymerační nádoby vnášet monomer s ethylenickou dvojnou vazbou, iniciátor polymerace a další nutné přísady, načež se provádí polymerace o sobě známými způsoby.

Jako ~~sta~~ monomery s ethylenickou vazbou, které přicházejí v úvahu při způsobu podle vynálezu, se příkladně uvádějí: vinylhalogenidy, ~~jako je~~ například vinylchlorid; vinylestery, ~~tako~~

alfa je například vinylacetát a vinylpropionát; akrylová kyselina a metakrylová kyselina nebo jejich estery nebo soli; maleinová kyselina nebo fumarová kyselina a jejich estery a anhydridy; dienové monomery, ~~jako je~~ například butadien, chloropren a isopren; aromatické vinylové sloučeniny, ~~jako je~~ například styren a *a*-methylstyren; jakož také akryláty, akrylonitril, halogenované vinylideny a vinylethery.

Způsob podle vynálezu je účinný bez zřetele na materiál, který tvoří vnitřní stěny a zařízení polymeračních nádob. Způsob podle vynálezu je účinný pro vnitřní stěny a zařízení vyrobené z jakéhokoliv materiálu jako příkladně pro nerezavějící ocel a pro skleněná obložení.

Nejsou nijaká zvláštní omezení na polymerační způsob, při kterém se způsob ~~podle vynálezu používá~~ ^{*a*} ~~způsob podle vynálezu~~ je účinný pro jakýkoliv způsob polymerace: příkladně se uvádí suspenzní polymerace, emulzní polymerace, rozpouštědlová polymerace a polymerace v bloku.

Rovněž ~~tak~~ bez jakéhokoliv omezení se může používat jakýchkoliv přísad do polymeračního systému. Především je způsob podle vynálezu účinný pro předcházení ulpívání polymerních inkrustací v případě polymerizačních systémů, které jako ~~žádné~~ přísady příkladně obsahují suspenzační činidla, zvláště částečně zmydelněný polyvinylalkohol, methylcelulózu a polyakrylát; pevné dispergační přísady, ~~jako~~ například fosforečen vápenatý a hydroxyapatit; aniontové emulgační prostředky, ~~jako~~ například

natriumlaurylsulfát, natriumdodecylbenzensulfonát a natriumdioktylsulfosukcinát; neiontové emulgační prostředky, ~~jako je~~ například sorbitanmonolaurát a polyoxyethylenalkylether; plnidla, ~~jako je~~ například uhličitan vápenatý a oxid titaničitý; stabilizátory, ~~jako je~~ například tribazický síran olovnatý, stearát vápenatý, dibutylcindilaurát a dibutylcínmerkaptid; mazadla, ~~jako je~~ například rýžový vosk a kyselina stearová; změkčovadla, ~~jako je~~ například DOP a DBP; činidla pro přenášení řetězce, ~~jako je~~ například trichlorethylen a ~~jako jsou~~ merkaptany; nastavovače hodnoty pH; a polymerační katalyzátory, ~~jako je~~ například diisopropylperoxydikarbonát, *d, d*-azobis-2,4-dimethylvaleronitril, lauroylperoxid, persíran draselný, kumenhydroperoxid a p-menthanhydroperoxid.

Jakozto polymerace, pro kterou je způsob podle vynálezu obzvláště vhodný, se příkladně uvádí suspenzní polymerace nebo emulzní polymerace vinylhalogenidů, ~~jako~~ například vinylchloridu nebo vinylidenhalogenidů nebo monomerní směsi obsahující hlavně kterýkoliv z uvedených monomerů. Způsob je také vhodný pro polymeraci prováděnou v polymeračních nádobách vyrobených hlavně z nerezavějící ocele, například pro polymeraci pro výrobu kuliček nebo latexů polymerů, jako jsou příkladně polystyren, polymethylmetakrylát a polyakrylonitril, pro přípravu syntetických kaučuků, jako jsou příkladně SBR, NBR, CR, IR a IIR /příčemž se tyto syntetické kaučuky připravují zpravidla emulzní polymerací/ a pro přípravu ABS pryskyřic.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn v následujících

příkladech praktického provedení doplněných srovnávacími příklady. V každé následující tabulce znamenají čísla pokusů s křížkem ~~chem~~ srovnávací pokusy a další čísla znamenají pokusy podle vynálezu.

Příklad 1

Podle každého pokusu se mísí vodný roztok /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva a organický rozpouštědlový roztok /b/ ve vodě nerozpustného kationtového barviva tak, že celkový obsah /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva a /b/ ve vodě nerozpustného ~~aniontového barviva~~ ^{kationtového barviva} ~~dušík obsahující organické sloučeniny~~ má být hmotnostně 0,1 %. Hodnota pH se ~~přes~~ ^{přes} nastaví přidáním fytové kyseliny a tím je připraven vodný povlakový roztok. Tento vodný povlakový roztok se nanáší na vnitřní povrch, na míchadlo a na další části, které přicházejí v průběhu polymerace do styku s monomerm; polymerační nádoba je vyrobena z nerezačející oceli a má vnitřní kapacitu 100 litrů a je vybavena míchadlem; po povlečení se vysušuje po dobu 15 minut při 50 °C, načež se promyje vodou. Pokusy číslo 1 až 6 jsou srovnávací pokusy, to znamená, že není nanesen žádný vodný povlakový roztok nebo vodný povlakový roztok, použitý k úpravě vnitřku polymerační nádoby, neobsahuje ani ve vodě rozpustné aniontové barvivo /a/ ani ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a má hodnotu pH vyšší než 7. Hmotnostní poměr ve vodě rozpustného aniontového barviva /a/ a ve vodě nerozpustného kationtového barviva /b/, tedy a/b vodného povlakového roztoku, druh organického rozpouštědla, ve kterém je ve vodě nerozpustné

kationtové barvivo /b/ rozpuštěno, hmotnostní poměr voda/orga-
nické rozpouštědlo ve vodném povlakovém roztoku a hodnota pH
vodného povlakového roztoku jsou uvedeny v tabulce 1.

~~Pak~~ ^{Potom} se do takto povlečené polymerační nádoby vnese 26 kg
vinylchloridu, 52 kg čisté vody, 26 g částečně zmydelněného
polyvinylalkoholu a ^{α, α}-dimethylvaleronitrilu
~~8 g dimethylvaleronitrilu~~ a polymerace se
~~pak~~ ^{dále} provádí při teplotě 58 °C po dobu 10 hodin za míchání.

Když je polymerace ukončena, měří se množství ulpělých po-
lymerních inkrustací na vnitřním povrchu stěn polymerační ná-
doby. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P o v l a k o v ý r o z t o k

Tabulka 1
/a/ Ve vodě rozpustné
aniontové barvivo

Ulpělé
inkrustace
g/m²

pl

Voda/orga-
nické roz-
pouštědlo

hmotnostní poměr

Organický roztok ve vodě nerozpustného.
kationtového barviva /a///b/
ve vodě nerozpustné rozpouštědlo
kationtové barvivo

n e p o v l e č e n o

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

C.I. kyselá čern 2

Tabulka 1 - pokračování

P o v l a k o v ý r o z t o k
 Polus /a/ Ve vodě rozpustné Organický roztok ve vodě nerozpustného
 číslo aniontové barvivo kationtové barvivo /b/ ve vodě nerozpustné rozpouštědlo
 kationtové barvivo

			/a///b/	Voda/orga- nické roz- pouštědlo	pH	Ulpělé inkrustace
			hmotnostní poměr			g/m ²
18	C.I. přímá modř 1	C.I. rozpouštědlová čern 7	100/50	100/5	2,5	3
19	C.I. kyselá čern 2	"	100/51	100/10	3,0	0
20	"	"	100/30	100/10	2,5	0
	"	"	100/20	100/3	3,0	0
22	C.I. přímá zeleň 1	C.I. rozpouštědlová červen 24	100/30	100/10	2,0	1
23	C.I. kyselá červen 52	C.I. rozpouštědlová modř 2	100/50	100/7	2,5	2
24	C.I. přímá hněd 37	C.I. rozpouštědlová modř 25	100/30	100/8	3,0	1
25	C.I. kyselá číř 1	C.I. disperzní červen 56	100/40	100/5	2,5	5
26	C.I. kyselá čern 2	C.I. disperzní oranž 5	100/45	100/4	2,0	0
27	"	C.I. disperzní čern 1	100/70	100/8	3,0	1
28	C.I. přímá žlut 1	C.I. disperzní čern 26	100/25	100/10	3,5	6
29	C.I. přímá oranž 97	"	100/60	100/10	2,5	4

Příklad 2

Podle každého pokusu se smísí vodný roztok ve vodě rozpustného aniontového barviva /a/ v 95 dílech vody a roztok /b/ ve vodě nerozpustného kationtového barviva v 5 dílech methanolu /díly jsou míněny hmotnostně/ a hodnota pH se nastaví přidáním kyseliny na 2,5; tím je připraven vodný povlakový roztok. Při přípravě tohoto vodného povlakového roztoku je hmotnostní poměr /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva k /b/ ve vodě nerozpustnému kationtovému barvivu uvedený v tabulce 2. Používané barvivo a prostředek k úpravě hodnoty pH jsou uvedeny v tabulce 2. Tento vodný povlakový roztok se nanáší na vnitřní povrch stěn polymerační nádoby, na míchadlo a na další součásti zařízení, které přicházejí do styku s monomermem při polymeraci; polymerační nádoba je vyrobena z nerezavějící oceli, má vnitřní kapacitu 100 litrů a je vybavena míchadlem; povlak se suší při teplotě 70 °C po dobu 10 minut, načež se polymerační nádoba vypláchne vodou. Podle pokusu 30 se nepoužívá žádného povlaku.

Když je polymerační nádoba povlečena tímto způsobem, vnese se do ní 24 kg styrenu, 8 kg akrylonitrilu, 40 kg čisté vody, 0,8 kg hydroxyapatitu, 16 g natriumdodecylbenzensulfonátu, 160 g t-dodecylmerkaptanu a 160 g benzoylperoxidu a polymerace se ~~pak~~^{dále} provádí při teplotě 80 °C po dobu 10 hodin za míchání, čímž se získá polymer.

Jakmile je polymerace ukončena, měří se množství ulpělých polymerních inkrustací na vnitřní stěně polymerační nádoby. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

P o v l a k o v ý r o z t o k

Pokus číslo	/a/ Ve vodě rozpustné, aniontové barvivo	/b/ Ve vodě nerozpustné, kationtové barvivo	/a///b/ hmotnostní poměr	Upravovač hodnoty pH	Ulpělé inkrustace g/m ²
30 ⁺	n e p o v l e č e n o				
31	C.I. kyselá čern 2	C.I. rozpouštědlová čern 3	100/40	kyselina fosforečná	1000
32	"	"	5	kyselina fyková	0
33	"	"	7	"	0
34	"	C.I. rozpouštědlová oranž 14	100/20	kyselina chlorovodíková	3
35	"	"	100	kyselina sírová	0
36	"	C.I. disperzní čern 30	100/60	kyselina chloristá	1
37	"	C.I. fluorescentní zjasňovací činidlo 122	100/50	"	10
38	C.I. reaktivní žluť 3	C.I. rozpouštědlová žluť 56	100/30	kyselina fyková	7
39	C.I. přímá červen 92	C.I. rozpouštědlová modř 36	100/20	"	5
40	C.I. přímá violet 78	"	55	"	6
41	C.I. solubilizovaná kypová čern 1	C.I. disperzní červen 100	100/70	"	5
42	C.I. kyselá modř 40	"	128	"	8
43	C.I. " 113	C.I. rozpouštědlová čern 23	100/50	chlorovodíková kyselina	3
44	C.I. přímá čern 19	C.I. rozpouštědlová hněd 20	100/25	"	10
45	C.I. kyselá oranž 3	C.I. rozpouštědlová oranž 30	100/30	"	13
46	C.I. kyselá čern 124	"	40	"	19
47	C.I. kyselá červen 1	C.I. rozpouštědlová violet 21	100/20	"	20

Labulka 2 /petračování/

P o v l a k o v ý r o z t o k

číslo	Bokus /a/ Ve vodě rozpustné		/b/ Ve vodě nerozpustné		/a///b/ hmot- nostní poměr	Upravovaná hodnoty pH	Ulpělé inkrustace
	aniontové barvivo		kationtové barvivo				
48	C.I. mořidlová černá 5		C.I. disperzní žlutá 50		100/100	kyselina octová	19
49	C.I. mořidlová žlutá 26		C.I. rozpouštědlová modř 73		100/50	"	15
50	C.I. fluorescenční žasn. činidlo 30		"	11	100/20	"	20
51	C.I. mořidlová violeť 5		"	2	100/50	kyselina fytová	13
52	C.I. přímá oranž 26		C.I. rozpouštědlová hnědá 5		100/50	"	15
53	C.I. kyslá modř 1		C.I. rozpouštědlová červená 81		100/30	kyselina fosforečná	15
54	C.I. azoová hnědá 2		C.I. rozpouštědlová oranž 44		100/5	"	17

Příklad 3

Podle každého pokusu se nanáší vodný povlakový roztok na vnitřní povrch, na míchedlo a na další části, se kterými monomer přichází do styku v průběhu polymerace; polymerační nádoba je z nerezavějící ocele a má vnitřní kapacitu 100 litrů a je vybavena míchadlem; nanesený povlak je vysušen za stejných podmínek uvedených v tabulce 3; po nanesení povlaku je polymerační nádoba vypláchnuta vodou. Podle pokusu číslo 55 se však nenanáší žádný vodný povlakový systém. Povlakový roztok, použitý při jednotlivých pokusech, je stejný jako podle odpovídajícího čísla pokusu podle příkladu 2 a 1, jak je uvedeno v tabulce 3.

Do upravené polymerační nádoby se vnese 27 kg polybutadienového latexu /obsah sušiny :50 % hmotnostních/, 40 kg čisté vody, 7 kg styrenu, 3 kg akrylonitrilu, 62,5 g t-dodecylmercaptanu a 70 g persíranu draselného a polymerace se pak provádí po dobu 10 hodin při teplotě 50 °C za míchání, čímž se získá polymer.

Když je polymerace ukončena, změří se množství polymerních inkrustací ulpělých na vnitřním povrchu stěn polymerační nádoby. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Pokus číslo	Povlakový roztok podle pokusu číslo	Podmínky sušení a zahřívání	Množství ulpělých inkrustací /g/m ² /
55 ⁺	nenanesen		180
56	8	50 °C x 15 min	5
57	10	50 °C x 20 min	0
58	12	60 °C x 10 min	0
59	14	70 °C x 10 min	3

~~Tabulka 3 /pokračování/~~

Pokus: číslo	Povlakový roztok podle pokusu číslo	Podmínky sušení a zahřívání	Množství ulpělých inkrustací g/m ²
60	20	40 °C x 15 min	2
61	22	80 °C x 5 min	7
62	32	50 °C x 15 min	0
63	39	50 °C x 20 min	10
64	43	40 °C x 30 min	15
65	45	60 °C x 10 min	17

Příklad 4

Podle každého pokusu se nanáší vodný povlakový roztok na vnitřní povrch a na díly, se kterými přichází do styku monomer v průběhu polymerace v polymerační nádobě vyrobené z ne-rezavějící ocele a mající vnitřní kapacitu 100 litrů, přičemž je nádoba vybavena míchadlem a vysušena při 50 °C po dobu 15 minut; po povlečení a vysušení se nádoba ^a vypláchne vodou. Povlakový roztok podle každého pokusu je stejný jako podle pokusu příslušného čísla podle tabulky 1 a 2 a je uveden v tabulce 4.

~~Pak~~ ^{potom} se takto povlečená polymerační nádoba naplní 3,7 kg 1,3-butadienu, 4,3 kg styrenu, 9 kg čisté vody, 225 g natrium-dodecylbenzensulfonátu, 14 g t-dodecylmerkaptanu a 15 g persíranu dreselného a polymerace se provádí při teplotě 50 °C po dobu 10 hodin za míchání, čímž se získá žádaný polymer.

Jakmile je polymerace ukončena, měří se polymerní inkrustace usezené na vnitřním povrchu polymerační nádoby. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Pokus číslo	Povlakový roztok podle pokusu	Množství ulpělých inkrustací g/m ²
66 ⁺	nepoužít	430
67	10	0
68	12	0
69	16	2
70	21	0
71	27	3
72	31	0
73	33	0
74	36	5

Příklad 5

Při každém pokusu se opakuje postup podle příkladu 1 se zřetelem na polymeraci, toliko se používá vodného povlakového roztoku podle tabulky 4 a provádí se zahřívání a sušení po nanesení vodného povlakového roztoku za podmínek uvedených v tabulce 5. Po ukončení polymerace se vyrobený polymer vyjme a vnitřek polymerační nádoby se omyje vodou. Opakuje se postup nanášení povlakového roztoku a polymerace stejným způsobem, jak shora uvedeno, a zkoumá se počet polymerací opakovaných tak dlouho /počet operací k předcházení inkrustací/, až ulpělé inkrustace překročí množství 1 g/m². Pokus číslo 84 je však srovnávací, podle něho se tedy nenanáší žádný povlakový systém; použité povlakové systémy mají stejná čísla jako jsou čísla pokusů prováděných podle příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Pokus číslo	Povlakový roztok podle pokusu číslo	Podmínky sušení a zahřívání	Počet operací k před- cházení vzniku in- krustací
75	10	50 °C x 15 min	50
76	11	60 °C x 10 min	60
77	12	70 °C x 5 min	70
78	13	40 °C x 20 min	85
79	19	80 °C x 5 min	40
80	20	50 °C x 20 min	30
81	21	60 °C x 10 min	20
82	26	50 °C x 15 min	20
83	32	50 °C x 20 min	150
84	neaplikován	-	0

Příklad 6

Při každém pokusu se mísí vodný roztok /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva a roztok v organickém rozpouštědle /b/ ve vodě nerozpustné dusík obsahující organické sloučeniny, takže celkový obsah /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva a /b/ ve vodě nerozpustné, dusík obsahující organické sloučeniny je hmotnostně 0,1 %. Hodnota pH se pak nastaví přidáním fytové kyseliny, čímž se získá vodný povlakový systém. Tento vodný povlakový systém se nanáší na vnitřní povrch, na míchadlo a na další části, se kterými monomer přichází do styku v průběhu polymerace, polymerační nádoby vyrobené z nerezevějící oceli a mající vnitřní kapacitu 100 litrů; tato polymerační nádoba je vybavena míchadlem a nanesený povlak se suší.

při teplotě 50 °C po dobu 15 minut, ^{ne}nečež se nádoba vypláchne vodou. Pokusy číslo 85 až 90 jsou ^{rovnávací}rovnávací, to znamená, že se nenanesl žádný vodný povlakový systém nebo vodný povlakový systém neobsahoval /a/ ve vodě rozpustné aniontové barvivo a /b/ ve vodě nerozpustnou dusík obsahující organickou sloučeninu a neměl hodnotu pH pod 7, nýbrž měl hodnotu pH vyšší než 7. Hmotnostní poměr /a///b/ /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva ^va /b/ ve vodě nerozpustné dusík obsahující organické sloučeniny ve vodném povlakovém systému, druh organického rozpouštědla, ve kterém je rozpuštěna /b/ ve vodě nerozpustná dusík obsahující organická sloučenina, hmotnostní poměr voda/organické rozpouštědlo ve vodném povlakovém roztoku a hodnota pH vodného povlakového roztoku jsou uvedeny v tabulce 6.

Takto povlečená polymerační nádoba se pak plní 26 kg vinylchloridu, 52 kg čisté vody, 26 g částečně zmydlněného polyvinylalkoholu a 8 g α, α' -dimethylvalerolnitrilu a ^{pak}~~potom~~ se provádí polymerace při teplotě 58 °C po dobu 10 hodin za míchání.

Po ukončení polymerace se měří množství ulpělých polymerních inkrustací na vnitřním povrchu polymerační nádoby. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

P o v l a k o v ý r o z t o k

Roztok v organickém rozpouštědle
ve vodě nerozpustné dusík obsa-

hující sloučeniny

/b/ Ve vodě nerozpustná
dusík obsahující or-

ganická sloučenina

Pokus /a/ Ve vodě roz-
pustné anion-
tové barvivoUlpělé
inkrustace

pH

Voda/orga-
nické roz-
pouštědlo

/a///b/

hmotnostní poměr

g/m²

n e p o u ž i t o

C.I. kyselá černá 2

methanol

1,8-diaminohaftalen

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

C.I. kyselá černá 2

"

"

P o v l a k o v ý r o z t o k

Roztok v organickém rozpouštědle
ve vodě nerozpustné dusík obsa-
hující sloučeniny

Pokus číslo	/a/ Ve vodě roz- pustné anion- tové barvivo	/b/ Ve vodě nerozpustná dusík obsahující or- ganická sloučenina	Organické rozpouštědlo	/a///b/ hmotnostní poměr	V _o da/organ- ické roz- pouštědlo	pH	Ulpělé inkrustace g/m ²
104	C.I. přímá hnědá 101	fenantridin	ethanol	100/40	100/5	3,0	5
105	C.I. kyselá červená 87	2,3-diaminofenazin	formamid	100/30	100/10	2,5	1
106	C.I. mořidlová violeť 5	cinchonidin	methanol	100/50	100/6	2,5	10
107	C.I. reaktivní modř 18	akronidin	"	100/40	100/5	3,0	15
108	C.I. kyselá violeť 78	<i>oxychelinidin</i>	ethanol	100/20	100/7	2,5	8
109	C.I. přímá oranž 97	2,3-aminochinolin	dimethylformamid	100/15	100/8	2,0	2
110	C.I. přímá zelená 1	burbokapnin	methanol	100/30	100/10	4,0	10
111	C.I. kyselá modř 40	morifotebain	ethanol	100/15	100/4	3,0	15
112	C.I. kyselá oranž 3	1-aminoakridin	dimethylsulfoxid	100/10	100/10	2,5	1

Příklad 7

Při každém pokusu se mísí vodný roztok /a/ ve vodě rozpustného aniontového barviva v 95 hmotnostních dílech vody a roztok /b/ ve vodě nerozpustné dusík obsahující organické sloučeniny v organickém rozpouštědle obsahující organickou sloučeninu v 5 hmotnostních dílech methanolu, ^{načež} ~~a pak~~ se přidá prostředek upravující hodnotu pH na 2,5; tak je připraven vodný povlakový systém. Při přípravě tohoto roztoku je hmotnostní poměr barviva /a/ k organické sloučenině /b/ uveden v následující tabulce 7. Použitý prostředek pro nastavení hodnoty pH je rovněž pro každý pokus uveden v následující tabulce 7.

Tento vodný povlakový roztok se nanáší na vnitřní povrch, na míchadlo a na jiné části, které při polymeraci přicházejí do styku s monomerem, polymerační nádoby vyrobené z nerezavějící ocele a mající vnitřní obsah 100 litrů; tato nádoba je vybavena míchadlem a je vysušena při teplotě 70 °C, působící po dobu 10 minut. Po povlečení se provádí promytí vodou. Pokus číslo 113 je srovnávací, v tomto případě nebylo použito povlakového systému jako při způsobu podle vynálezu.

Jakmile je polymerační nádoba povlečena, plní se 24 kg styrenu, 8 kg akrylonitrilu, 40 kg čisté vody, 0,8 kg hydroxyapatitu, 16 g natriumdodecylbenzensulfonátu, 160 g t-dodecylmerkaptanu a 160 g benzoylperoxidu a polymerace se ^{potom} ~~pak~~ provádí při teplotě 80 °C po dobu 10 hodin za míchání, čímž se získá žádaný polymer. Po ukončení polymerace se měří množství ulpělých inkrustací na vnitřním povrchu polymerační nádoby. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 7.

Tabulka 7

Pokus číslo	a/ Aniontové barvivo	b/ Ve vodě nerozpustná dušík obsahující organická sloučenina	/a///b/ hmotnost- ní poměr	Upravovač pH	Ulpělé inkrustace g/m ²
113 ⁺	neupraveno				1000
114 C.I.	kyselá čern 2	fenoxazin	100/20	kyselina chlorovodíková	3
115	"	2-anilin-1,4-naftochinon	100/40	kyselina chloristá	1
116	"	β -aminoantrachinon	100/5	kyselina fytová	0
117 C.I.	reaktivní modř 4	N-benzoylnaftylylamin	100/10	"	10
118 C.I.	mořidlová žluť 26	1,4-diamino-2-methylnaftalen	100/15	kyselina fosforečná	5
119 C.I.	kyselá čern 124	α, α' -dinaftylnitrosamin	100/10	kyselina sírová	7
120 C.I.	přímá violeť 1	4-anilinochinolin	100/20	kyselina dusičná	15
121 C.I.	fluorescentní zjas. činidlo	5-aminoakridin	100/5	kyselina chlorovodíková	20
122 C.I.	kyselá čern 2	1,8-diaminonaftalen	100/10	kyselina chloristá	0
123 C.I.	přímá červen 31	4-fenylchinolin	100/20	"	10
124 C.I.	přímá modř 6	nikotyrin	100/80	kyselina fytová	5
125 C.I.	kyselá modř 158	1,1'-dinaftylylamin	100/25	"	5
126 C.I.	kyselá modř 59	N-fénylnaftylylamin	100/15	kyselina chloristá	15

Příklad 8

Při každém pokusu se nanáší vodný povlakový systém na vnitřní povrch stěn, na míchadlo a na jiné části, které při polymeraci přicházejí do přímého styku s monomermem, na polymerační nádobu z nerezavějící oceli, která má vnitřní obsah 100 litrů a je vybavena míchadlem; povlak se ^{dále} pak suší při teplotě 50 °C po dobu 15 minut, načež se opláchne vodou. Pokus číslo 127 je srovnávací, to znamená, že se pro vnitřní povrch polymerační nádoby nepoužilo povlakového roztoku jako podle vynálezu. Povlakový roztok, použitý podle jednotlivých pokusů, je stejný jako podle odpovídajících pokusů podle příkladu 6 nebo 7, jak je uvedeno v následující tabulce 8.

Takto povlečená polymerační nádoba se ^{potom} pak plní 27 kg polybutadienového latexu /obsah sušiny hmotnostně 50 %/, 40 kg čisté vody, 7 kg styrenu, 3 kg akrylonitrilu, 62,5 g t-dodecylmerkaptanu a 70 g persíranu draselného a polymerace se ^{dále} pak provádí při teplotě 50 °C po dobu 10 hodin za míchání, čímž se získá žádaný polymer.

Když je polymerace ukončena, měří se množství ulpělých inkrustací na vnitřním povrchu stěn polymerační nádoby. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 8.

Tabulka 8

Pokus číslo Povlakový roztok podle pokusu číslo Ulpělé inkrustace, g/m²

127 ⁺	nenanesen	180
128	91	0
129	93	0
130	101	5
131	104	5
132	116	0
133	122	0

Příklad 9

Při každém pokusu se opakuje způsob podle příkladu 6 pro provádění polymerace, toliko se používá vodného povlakového roztoku podle tabulky 9 a zahřívání a sušení vodného povlakového roztoku se po jeho nanesení provádí za podmínek uvedených v tabulce 9. Když je polymerace ukončena, vyrobený polymer se vyjme a vnitřek polymerační nádoby se promyje vodou. Operace nanášení povlakového roztoku a polymerace stejným způsobem, jak uvedeno, se opakují a zkoumá se počet polymerací /počet operací k předejití ulpívání inkrustací/ až do dosažení ulpělých inkrustací více než 1 g/m^2 . Povlakové systémy jsou stejné jako při odpovídajících pokusech dřívějších, jak je uvedeno v tabulce 9.

Tabulka 9

Pokus číslo	Povlakový roztok podle pokusu	Podmínky sušení a zahřívání	Počet operací k před- cházení vzniku in- krustací
134 ⁺	nepoužít	-	0
135	91	50 °C x 15 min	40
136	93	60 °C x 15 min	50
137	97	40 °C x 20 min	45
138	116	70 °C x 10 min	30

PATENTOVÉ VYKRESLO

1. Způsob předcházení vytváření polymerních inkrustací v polymerační nádobě v průběhu polymerace monomeru s ethylenickou dvojnou vazbou, vyznačený tím, že se polymerace provádí v polymerační nádobě, jejíž vnitřní povrch stěn je předem povlečen vodným povlakovým roztokem obsahujícím /A/ ve vodě rozpustné aniontové barvivo a /B/ alespoň jednu látku ze souboru zahrnujícího ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a ve vodě nerozpustnou, dusík obsahující, organickou sloučeninu a majícím hodnotu pH 7 nebo nižší, následně vysušeným.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje alespoň jedno ve vodě rozpustné aniontové barvivo ze souboru zahrnujícího C.I. kyselou čern 2, C.I. kyselou žluť 38, C.I. kyselou violeť 11, C.I. kyselou modř 158, C.I. přímou čern 38, C.I. přímou modř 1, C.I. přímou zeleň 1, C.I. kyselou červen 52, C.I. přímou hněd 37, C.I. kyselou čern 1, C.I. přímou žluť 1, C.I. přímou oranž 97, C.I. reaktivní žluť 3, C.I. přímou červen 92, C.I. solubilizovanou kypovou čern 1, C.I. kyselou modř 40, C.I. kyselou modř 113, C.I. potravinářskou žluť 3, C.I. přímou oranž 2, C.I. kyselou červen 73, C.I. kyselou modř 116, C.I. kyselou čern 1, C.I. kyselou modř 1, C.I. přímou červen 92, C.I. přímou čern 32, C.I. přímou hněd 101, C.I. kyselou červen 87, C.I. kyselou violeť 78, C.I. přímou oranž 97, C.I. přímou zeleň 1, C.I. kyselou oranž 3, C.I. mořidlovou žluť 26, C.I. kyselou čern 124, C.I. přímou modř 6 a C.I. kyselou modř 158, C.I. přímou violeť 78 a C.I. kyselou červen 18.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje alespoň jedno ve vodě rozpustné aniontové barvivo, vybrané ze souboru zahrnujícího C.I. kyselou čern 2, C.I. kyselou žluť 38, C.I. kyselou modř 158, C.I. přímou čern 38, C.I. přímou zeleň 1, C.I. přímou hněď 37, C.I. potravinářskou žluť 3, C.I. kyselou červen 18, C.I. kyselou červen 73, C.I. kyselou modř 1, C.I. kyselou červen 87 a C.I. kyselou oranž 3.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje alespoň jedno ve vodě nerozpustné kationtové barvivo vybrané ze souboru zahrnujícího C.I. rozpouštědlovou čern 22, C.I. rozpouštědlovou čern 3, C.I. rozpouštědlovou čern 5, C.I. rozpouštědlovou žluť 2, C. I. rozpouštědlovou violeť 8, C.I. rozpouštědlovou hněď 3, C.I. rozpouštědlovou čern 7, C.I. rozpouštědlovou červen 24, C.I. rozpouštědlovou modř 2, C.I. rozpouštědlovou modř 25, C.I. disperzní červen 56, C.I. disperzní oranž 5, C.I. rozpouštědlovou oranž 45, C.I. disperzní čern 1, C.I. disperzní čern 26, C.I. rozpouštědlovou oranž 14, C.I. rozpouštědlovou oranž 100, C.I. disperzní čern 30, C. I. rozpouštědlovou žluť 56, C.I. rozpouštědlovou modř 35, C.I. rozpouštědlovou modř 55, C.I. disperzní červen 100, C.I. disperzní červen 128 a C.I. rozpouštědlovou čern 23.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje alespoň jedno ve vodě nerozpustné kationtové barvivo, vybrané ze souboru zahrnujícího C.I. rozpouštědlovou

čern 3, C.I. rozpouštědlovou čern 5, C.I. rozpouštědlovou violet 8, C.I. rozpouštědlovou hněd 3, C.I. rozpouštědlovou čern 7, C.I. rozpouštědlovou červen 24, C.I. rozpouštědlovou modř 25, C.I. disperzní oranž 5, C.I. disperzní oranž 45, C.I. rozpouštědlovou oranž 100 a C.I. disperzní čern 30.

6. Způsob podle bodu 1 až 5, vyznačený tím, že vodný povlakový systém obsahuje alespoň jednu ve vodě nerozpustnou, dusík obsahující organickou sloučeninu vybranou ze souboru zahrnujícího 1,8-diaminonafthalen, α -naftylemin, chinolin, 2-aminoisochinolin, 1,10-fenantrolin, 1,5-diaminonafthalen, α -antrachinon, 4-/p-aminofenyl/-1-naftylemin, 1- α -naftylthiosemikarbazid, fenoxazin, 1,1'-bisochinolin, fenantridin, 2,3-diaminofenazin, oxychelidonin, 2,3-aminochinolin, 1-aminoekridin, fenoxazin, 2-anilino-1,4-naftochinon, β -aminoantrachinon, 1,4'-diamino-2-methylnafthalen, α , α' -dinaftylnitrosamin, nikotin a 1,1'-dinaftylemin.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že vodný povlakový systém obsahuje alespoň jednu ve vodě nerozpustnou, organickou sloučeninu vybranou ze souboru zahrnujícího 1,8-diaminonafthalen, α -naftylemin, chinolin, 1,10-fenantrolin, 1,5-diaminonafthalen, 1- α -naftylthiosemikarbazid, 2,3-diaminofenazin, 1-aminoekridin, 2-anilino-1,4-naftochinon a β -aminoantrachinon.

8. Způsob podle bodu 1 až 7, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok má hodnotu pH 1,6 až 6,0.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že jakožto složka /B/ je hlavně obsaženo ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a povlakový roztok má hodnotu pH 1,5 až 3,5.

10. Způsob podle bodu 1 až 9, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje složku /A/ a složku /B/ v celkové koncentraci hmotnostně 0,01 až 5,00 %.

11. Způsob podle bodu 1 až 10, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje složku /A/ a složku /B/ ve hmotnostním poměru /A///B/ 100/0,1 až 100/1000.

12. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje složku /A/ a složku /B/ ve hmotnostním poměru /A///B/ 100/3 až 100/100.

13. Způsob podle bodu 1 až 12, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje vodu a organické rozpouštědlo ve hmotnostním poměru voda/organické rozpouštědlo 100/1 až 100/1000.

14. Způsob podle bodu 13, vyznačený tím, že vodný povlakový systém obsahuje jakožto složku /B/ hlavně ve vodě nerozpustné kationtové barvivo a hmotnostní poměr voda/organické rozpouštědlo je 100/1 až 100/30.

15. Způsob podle bodu 1 až 13, vyznačený tím, že se vodný povlakový roztok nanáší předem na části polymerační nádoby, se kterými monomer přichází při polymeraci do styku v průběhu polymerace, a to jinými, než je vnitřní povrch, a ^{potom} se suší za vzniku povleku.

16. Způsob podle bodu 15, vyznačený tím, že částmi, se kterými přichází monomer do styku, jsou hřídel míchadla, míchací listy, přepážky, vyhřívač, had a kondenzátor.

17. Způsob podle bodu 1 až 16, vyznačený tím, že se vodný povlakový roztok nanáší předem na systém získání nezreagovaného monomeru, se kterým monomer přichází do styku v průběhu polymerace, ^{načež} ~~a pak~~ se vysuší za vzniku povlaku.

18. Způsob podle bodu 1 až 17, vyznačený tím, že se vytváří povlak o hmotnosti 0,001 až 5,000 g/m².

19. Způsob podle bodu 1 až 18, vyznačený tím, že monomer je volen ze souboru zahrnujícího vinylhalogenidy, vinylestery, akrylovou kyselinu a metakrylovou kyselinu nebo jejich estery a soli, maleinovou nebo fumarovou kyselinu a jejich estery a anhydridy, dienové monomery, aromatické vinylové sloučeniny, akryláty, akrylonitril, halogenované vinylideny a vinylethery, přičemž je polymerován jednotlivě nebo ve směsích.

20. Způsob podle bodu 1 až 19, vyznačený tím, že se polymerace provádí jako ~~je to~~ polymerace suspenzní, emulzní, rozpouštědlová nebo jako polymerace ve bloku.

21. Způsob podle bodu 1 až 20, vyznačený tím, že vodný povlakový roztok obsahuje jako ~~je to~~ složku /A/ jako ve vodě rozpustné aniontové barvivo C.I. kyselou čern 2, jako ~~je to~~ ve vodě nerozpustnou sloučeninu /B/ C.I. rozpouštědlovou čern 3, 5 nebo 7, jako ~~je to~~ upravovač hodnoty pH kyselinu fytovou nebo chloristou a jeho hodnota pH je 1,5 až 6,0.

UTRIN - Ústav technického
Zastupující výrobce a informací, PRAHA

U Sovových předměstí 9
113 56 PRAHA