



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.03.78 (P. 205165)

Pierwszeństwo: 09.03.77 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 12.02.79

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1981

Int. Cl.² C08F 14/06

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania polichlorku winylu na drodze polimeryzacji zawiesinowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polichlorku winylu na drodze polimeryzacji chlorku winylu w zawiesinie wodnej w obecności rozpuszczalnych w monomerach inicjatorów oraz stabilizatorów zawieszony w podwyższonej temperaturze przy jednoczesnym mieszaniu wsadu polimeryzacyjnego i oddzielenia polimeru po zakończeniu polimeryzacji.

Przy nieciągłej polimeryzacji zawiesinowej chlorku winylu stosuje się, jak wiadomo, rozpuszczalne w oleju inicjatory niskotemperaturowe, takie jak np. nadtlenuk acetyloheksanosulfonylu albo nadtlenuk dwuizopropylu, które w postaci roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku razem z chlorkiem winylu wprowadza się do zbiornika polimeryzacyjnego.

W celu uniknięcia tworzenia niepożądanych polimerów we wspólnym przewodzie doprowadzającym dla roztworu inicjatora i monomeru podejmuje się w sposobie według opisu patentowego RFN DT-OS nr 2 442 574 określone środki. Ten sposób wytwarzania polichlorku winylu z zapobieganiem emisji chlorku winylu przez nieciągłą polimeryzację w zawiesinie wodnej w obecności katalizatorów rozpuszczalnych w monomerach i zwykłych stabilizatorów zawieszony w kotłach polimeryzacyjnych o zawartości objętościowej co najmniej 40 m³ polega na tym, że zasilanie katalizatora następuje przez służę wewnątrz doprowadzenia

2

chlorku winylu, przestrzeń między służą i organem odcinającym, przed wejściem katalizatora do służy, wypełnia się wodą i kocioł polimeryzacyjny ewentualnie oczyszcza się w znany sposób między przebiegami polimeryzacji całkowicie automatycznie hydrodynamicznie, przy czym kocioł polimeryzacyjny również między przebiegami polimeryzacji pozostaje nieotwarty.

Według korzystnej postaci wykonania wyżej wymienionego sposobu ewentualnie obecne puste przestrzenie za powierzchnią uszczelniającą organu odcinającego są wypełnione wodą, której ciśnienie jest większe niż ciśnienie w kotłach polimeryzacyjnych i najwyższe ciśnienie panujące w doprowadzeniu chlorku winylu.

Znany sposób postępowania ma tę wadę, że podczas wpłukiwania roztworu inicjatora ze służy do kotła polimeryzacyjnego występują krótkotrwale wysokie stężenia nietrwałego w temperaturze pokojowej katalizatora w chlorku winylu i przez tworzenie przedwczesnych polimerów zostają wywołane zapchania w wyjściu służy. Przy nieprzewidzianych przeszkodach wlotu chlorku winylu lub przy jego przestoju mogą również wystąpić reakcje spontaniczne, związane z wyfuknięciami w służę, które zwłaszcza w procesie w kotłach polimeryzacyjnych o dużej pojemności stanowią znaczne ryzyko.

Obok pogorszenia pewności pracy urządzenia

polimeryzacyjnego przez niepożądane tworzenie przedwczesnych polimerów mogą te ostatnie, być również przyczyną tworzenia skupień w następnych wsadach polimeryzacyjnych, ponieważ przedwczesne polimery powstały w temperaturze pokojowej i w związku z tym mają duży ciężar cząsteczkowy i oprócz tego wysokie stężenie inicjatora w wyjściu służy sprzyja jeszcze usieciowaniu zarodków polimeru.

Inny znany sposób wprowadzania organicznego roztworu inicjatora do kotła polimeryzacyjnego, jak podano na str. 2 opisu patentowego RFN DT-OS nr 2 442 574, polega na ręcznym zasilaniu kotła, do czego musi on zostać otwarty. Operacja otwarcia kotła polimeryzacyjnego wymaga jednak bardzo czasochłonnych przygotowań, przy czym nieuniknione są znaczne emisje chlorku winylu.

Obecnie znaleziono, że wady znanych sposobów postępowania można przezwyciężyć, jeśli chlorek winylu i organiczny roztwór inicjatora wprowadza się niezależnie od siebie przez oddzielne przewody doprowadzające do kotła polimeryzacyjnego.

Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób wytwarzania polichlorku winylu na drodze polimeryzacji chlorku winylu w zawiesinie wodnej w obecności inicjatorów rozpuszczalnych w monomerze oraz stabilizatorów zawieszonych w podwyższonej temperaturze przy jednoczesnym mieszaniu wsadu polimeryzacyjnego i oddzielenia polimeru po zakończeniu polimeryzacji, który polega na tym, że chlorek winylu, stabilizator zawieszony oraz odmineralizowaną wodę, potrzebną do przeprowadzenia chlorku winylu w zawiesinę, przez przewody doprowadzające, niezależne od przewodu doprowadzającego inicjatora, wprowadza się do zbiornika polimeryzacyjnego, uwolnionego od tlenu albo powietrza, i miesza, przy czym w zbiorniku ustala się nadciśnienie około 1—5 atn, po czym inicjator ze słuzi, wprowadzonej do przewodu doprowadzającego inicjatora do zbiornika i uwolnionej od tlenu albo powietrza, przez wprowadzanie odmineralizowanej wody pod ciśnieniem wody, przekraczającym nadciśnienie w zbiorniku, przenosi się do przestrzeni reakcyjnej, następnie odcina się strumień zwrotny gazowego chlorku winylu do części przewodu doprowadzającego inicjatora między zbiornikiem i słuzą jak również dopływ wody do słuzi i wprowadza się polimeryzację chlorku winylu przez ogrzanie zawartości zbiornika.

Wariant sposobu według wynalazku polega na tym, że stosuje się roztwór albo zawiesinę jednego albo kilku inicjatorów w rozpuszczalniku organicznym, nie mieszającym się z wodą i obojętnym wobec chlorku winylu jak również stabilizatora zawieszony.

Jako inicjatory nadają się np. nadtlenek acetylocykloheksanosulfonylu, nadtlenodwuwęglan dwuizopropylu, trzeciorzędowy nadpiwalan butylu albo trzeciorzędowy nadneokaprynian butylu, które stosuje się w stężeniu około 0,01—0,03% wagowych, w odniesieniu do ilości chlorku winylu. Oprócz wyżej wymienionych inicjatorów można

również stosować nadtlenek dwulauroilu w ilości 0,05—0,15% wagowych, w odniesieniu do ilości chlorku winylu.

Rozpuszczalniki, które okazały się przydatne do rozpuszczania inicjatorów, stanowią alifatyczne albo aromatyczne węglowodory, ftalany albo alkilohalogenki. W szczególności należy przez to rozumieć np. ftalan butylu, izo-dodekan albo czterochlorek węgla.

Według innej korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku ilość wody doprowadzona do słuzi wynosi około 7—12% objętościowych ilości wody, która jest umieszczona w zbiorniku polimeryzacyjnym.

Wreszcie korzystna cecha sposobu postępowania według wynalazku polega na tym, że kilka równoległe podłączonych zbiorników polimeryzacyjnych zasila się inicjatorami z jednej słuzi zawierającej inicjator, przy czym zbiorniki polimeryzacyjne połączone są ze słuzą każdorazowo przez przewód doprowadzający.

Częścią składową wynalazku jest znane zastosowanie koloidów ochronnych we wsadzie polimeryzacyjnym, takich jak np. polialkohol winylowy, częściowo zmydlony polioctan winylu, polieter glikolowe, mieszane etery celulozowe, estry sorbitanowe albo mieszaniny tych produktów. Ich stężenie we wsadzie polimeryzacyjnym wynosi zwykle około 0,05—0,3% wagowych, w odniesieniu do ilości chlorku winylu.

Proces według wynalazku można przeprowadzić w urządzeniu przedstawionym na załączonym rysunku, przy czym rysunek ma demonstrować tylko istotną w związku z wynalazkiem służącą inicjatora jak również oddzielony od tego przewód doprowadzający dla chlorku winylu do zbiornika polimeryzacyjnego. W szczególności urządzenie przedstawione na rysunku składa się ze zbiornika polimeryzacyjnego 1, którego dekiel wchodzi, wyposażony w zawór odcinający 2, przewód doprowadzający 3 dla chlorku winylu jak również przewód doprowadzający 4 dla inicjatora. Przewód doprowadzający 4 z zaworami odcinającymi 5 i 6 jest dołączony do zbiornika 7 służącego jako słuz. Zbiornik 7 zawiera ponadto króciec załadowczy 8 z szybko działającym zamkiem, przez który następuje doprowadzenie inicjatora. Jest on oprócz tego dołączony do prowadzącego odmineralizowaną wodę przewodu 9 z zaworem odcinającym 10.

Sposób według wynalazku w porównaniu ze znanym ręcznym doprowadzaniem inicjatora do zbiornika polimeryzacyjnego ma zaletę zapobiegania emisjom chlorku winylu, przy czym części urządzenia prowadzące lub zawierające chlorek winylu w każdej fazie procesu według wynalazku są hermeticznym zamknięte. W porównaniu ze sposobem według opisu patentowego RFN DT-OS nr 2 442 574 sposób według wynalazku wykazuje większą pewność procesu, która polega na tym, że chlorek winylu i inicjator nie kontaktują się poza zbiornikiem polimeryzacyjnym, przez co zapobiega się niepożądanemu tworzeniu przedwczesnych polimerów. Można tym samym również zrezyg-

nować z konieczności potrzebnego w znanym sposobie opryskiwania wodą pod ciśnieniem zaworów odcinających w przewodach prowadzących chlorek winylu.

Zaproponowany według wynalazku sposób doprowadzania inicjatora do zbiornika polimeryzacyjnego nie był do przewidzenia, ponieważ do tychczas uważano, że wśluzowanie nierozpuszczalnego w wodzie inicjatora z wodą zachodziłoby niecałkowicie i należałoby oczekiwać rozdzielania jak również niekontrolowanych pozostałości w służbie lub przewodzie doprowadzającym. Z przewidywania tego poglądu wyniknęły również znaczne uproszczenia pomiarowe i techniczno-regulacyjne przy ładowaniu zbiornika polimeryzacyjnego za pomocą sterowania programowego, tak że teraz możliwe jest zasilanie inicjatorem za pomocą jednej służby inicjatora kilku zbiorników polimeryzacyjnych.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. W autoklawie 1 ze stali nierdzewnej, opróżnionym z tlenu lub powietrza, który był wyposażony w regulowane mieszadło wirnikowe oraz element zakłócający prąd, umieszczono i mieszano następujące składniki: 1400 części wagowych wody, 1,1 części wagowych częściowo zmydlonego polioctanu winylu o zawartości 20% wagowych estrów, 675 części wagowych chlorku winylu.

Chlorek winylu wprowadzono do autoklawu 1 przez przewód 3, po czym w autoklawie ustaliło się nadciśnienie 3 atm. Przez króciec do napełniania 8 przy zamkniętych zaworach odcinających 6, 5 i 10 wprowadzono do uwolnionego od tlenu lub powietrza zbiornika 7 0,2 części wagowych nadtlenoduwęglanu dwuizopropylu w postaci 40% wagowo roztworu we ftalanie butylu i 0,05 części wagowych nadtlenku acetylocykloheksanosulfonilu w postaci 30% wagowo roztworu we ftalanie butylu i króciec do napełniania 8 zamknięto za pomocą szybko działającego zamka. Mieszaninę inicjatora przetłoczono następnie ze zbiornika 7 przy otwartych zaworach odcinających 9, 5 i 6 przez wprowadzenie 100 części wagowych odmineralizowanej wody przez przewód 9 do zbiornika 7 pod ciśnieniem wody 6 atm do autoklawu 1. Następnie zamknięto najpierw zawór odcinający 5 i potem zawory odcinające 9 i 6, gdy przewód 4 miał bieg jałowy. Autoklaw 1 ogrzano teraz do temperatury 55°C przy jednoczesnym mieszaniu zawartości autoklawu z prędkością obwodową 6 m/sec i przeprowadzono polimeryzację. Spadek ciśnienia w autoklawie 1 do 5 atm wskazał zakończenie polimeryzacji.

Zbiornik 7, wypełniony jeszcze wodą po wśluzowaniu inicjatora do autoklawu 1, uwolniono od wody przez wprowadzanie azotu pod ciśnieniem. Po 40 przeprowadzonych w sposób nieciągły polimeryzacjach chlorku winylu wewnątrz zbiornika 7 jak również wszystkie zawory odcinające były wolne od jakichkolwiek pozostałości albo osadów.

Polichlorek winylu, otrzymany według wyżej

opisanego sposobu postępowania, miał wartość K 70,2, ciężar nasypowy 480 g/litr oraz liczbę skupień w temperaturze 140°C wynoszącą 6 i w temperaturze 160°C zero. Liczbę skupień określono przez wyliczenie z folii z polichlorku winylu o grubości 0,2 mm o powierzchni 100 cm², przy czym temperatura walcowania wynosiła 140°C lub 160°C i odpowiedni czas walcowania 15 lub 10 minut.

Przykład II. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I, przy czym jednakże jako inicjator zastosowano nadtlenoduwęglan dwu-/2-etyloheksylu/ w ilości 0,4 części wagowych, w odniesieniu do ilości chlorku winylu i użyto 65% wagowo roztwór inicjatora w izo-dodekanie.

Odpowiednio do przykładu I ściana wewnętrzna służby inicjatora również po 10 doświadczeniach była całkowicie czysta i zawory odcinające były wolne od polimeru.

Polimer miał wartość K 70, ciężar nasypowy 485 g/litr i liczbę skupień w temperaturze 140°C lub 160°C wynoszącą 4 lub zero.

Przykład III. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I, przy czym jednakże jako inicjatory zastosowano 0,23 części wagowych trzeciorzędowego nadtlenopiwalanu butylu w postaci 75% wagowo roztworu w izooktanie i 0,1 części wagowych nadtlenoduwęglanu dwu-izopropylu w postaci 40% wagowo roztworu w czterochlorku węgla. Temperatura polimeryzacji wynosiła 58°C.

Ekspertyza wnętrza służby po napełnieniu autoklawu inicjatorem odpowiadała wynikom z przykładu I.

Przykład IV. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I, przy czym jednakże jako inicjatory zastosowano 0,5 części wagowych nadtlenku dwulauroilu i 0,15 części wagowych trzeciorzędowego nadtlenopiwalanu butylu i polimeryzację przeprowadzono w temperaturze 64°C. Stan rzeczy w służbie odpowiadał wynikom z przykładu I.

Przykład V (przykład porównawczy).

W odmianie przykładu I umieszczono w autoklawie 1500 części wagowych wody i całą ilość chlorku winylu razem z inicjatorem przeniesiono przez służbę inicjatora 7 do zbiornika 1. Po zakończeniu załadowania monomeru zamknięto zawór odcinający 10 i po wyrównaniu ciśnienia służby 7 z reaktorem zamknięto zawory odcinające 5 i 6, tak że nie mógł już być obecny w służbie ciekły chlorek winylu wyłącznie z przewodem 4. Po ewakuacji i wypełnieniu służby 7 azotem zbadano stan wnętrza tej ostatniej.

Już po 3 wsadach polimeryzacyjnych tworzył się w służbie 7 szaro-brunatny osad polichlorku winylu o grubości kilku mm, który po każdym wsadzie silnie narastał. Zawory 5 i 6 pod służbą musiały być odnawiane po 5 wsadach z powodu trudnego przejścia.

W doświadczeniu polimeryzacji wystąpiło wyfuknięcie w służbie przy ogromnym wywiązywaniu się ciepła, gdy podczas wlotu chlorku winylu na początku wskutek zakłócenia procesu nie nastąpiło dalsze przenoszenie chlorku winylu i naj-

większa część aktywatora była jeszcze wymieszana z monomerem i nie mogła odpłynąć.

Przy określaniu liczby skupień można było stwierdzić rosnący przyrost od wsadu do wsadu:

Wsad	Temperatura walcowania i czas walcowania	
	140°C, 15 minut	160°C, 10 minut
1	15 skupień	1 skupienie
2	25 skupień	2 skupienia
3	70 skupień	2 skupienia
4	110 skupień	4 skupienia
5	180 skupień	6 skupień

Przykład VI. (przykład porównawczy)

W odmianie sposobu postępowania według przykładu I umieszczono 1500 części wagowych wody i środek dyspergujący w zbiorniku 1, następnie inicjator wprowadzono do otwartego zbiornika 1 i po wyparciu tlenu z powietrza za pomocą azotu i ewakuacji zbiornika wdzowano chlorek winylu przez przewód 3, przy czym śluza inicjatora pozostała pusta i zawory odcinające 6, 5 i 10 zamknięte.

Niezależnie od przedłużonego o 1 godzinę przebiegu aż do spadku ciśnienia wskazującego zakończenie reakcji, w przypadku otrzymanego polimeru w przeciwieństwie do przykładu I poziom skupień był skrajnie wysoki, co należy przypisać wyraźnie dezaktywacji inicjatora w fazie wodnej i wzmocnionym reakcjom usieciowania z dyspergatorem:

Liczba skupień w temperaturze 140°C i w czasie 15 minut wynosiła 300.

Liczba skupień w temperaturze 160°C i w czasie 10 minut wynosiła 20.

Porównanie sposobu postępowania według wynalazku według przykładów I—IV ze znanymi sposobami objaśnionymi w przykładach porównawczych V i VI wykazuje postęp techniczny wynalazku, który polega na tym, że zostały obecnie przewyższone podatności technicznej pewności przy bardzo ryzykownym ładowaniu inicjatora do zbiornika polimeryzacyjnego w sposobach według stanu techniki i oprócz tego unika się skupień cząstek polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polichlorku winylu na drodze polimeryzacji chlorku winylu w zawieszynie wodnej w obecności rozpuszczalnych w monomerach inicjatorów oraz stabilizatorów zawiesziny w podwyższonej temperaturze przy jednoczesnym mieszaniu wsadu polimeryzacyjnego i oddzielenia polimeru po zakończeniu polimeryzacji, **znamienny tym**, że chlorek winylu, stabilizator zawiesziny oraz odmineralizowaną wodę, potrzebną do przeprowadzenia w zawieszinę chlorku winylu, przez przewody doprowadzające, niezależne od przewodu doprowadzającego inicjatora, wprowadza się do zbiornika polimeryzacyjnego, uwolnionego od tlenu albo powietrza, i miesza, przy czym w zbiorniku nastawia się nadciśnienie około 1—5 atn, po czym inicjator ze śluzy, umieszczonej w przewodzie doprowadzającym inicjatora w zbiorniku i uwolnionej od tlenu albo powietrza, przez wprowadzenie odmineralizowanej wody pod ciśnieniem wody przekraczającym nadciśnienie w zbiorniku przenosi się do przestrzeni reakcyjnej, następnie odcina się strumień zwrotny gazowego chlorku winylu do części przewodu doprowadzającego inicjatora między zbiornikiem i śluzą oraz dopływ wody do śluzy i wprowadza się polimeryzację chlorku winylu przez ogrzanie zawartości zbiornika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór albo zawieszinę jednego albo kilku inicjatorów w rozpuszczalniku organicznym, nie mieszającym się z wodą i obojętnym wobec chlorku winylu, jak również stabilizatora zawiesziny.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się nadtlenek acetylocykloheksanosulfonylu, nadtlenodwuwęglan dwuizopropylu, trzeciorzędowy nadpiwalan butylu albo trzeciorzędowy nadneokaprynian butylu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki stosuje się alifatyczne albo aromatyczne węglowodory, ftalany albo alkoilohalogenki.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość wody doprowadzana do śluzy wynosi około 7—12% objętościowych ilości wody, która jest umieszczona w zbiorniku polimeryzacyjnym.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z zawierającej inicjator śluzy zasila się inicjatorem kilka, równolegle podłączonych zbiorników polimeryzacyjnych, które są połączone ze śluzą przez przewody doprowadzające.

