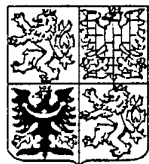


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1833-89**

(22) Přihlášeno: 24. 03. 89

(40) Zveřejněno: 17. 06. 92

(47) Uděleno: 23. 03. 94

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 18. 05. 94

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:

C 08 F 114/06

C 08 F 2/20

(73) Majitel patentu:

Spolana a.s., Neratovice, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Novák Zdeněk, Neratovice, CZ;

Koubek Ivan ing., Neratovice, CZ;

Antoš Jan ing., Neratovice, CZ;

Skala Otto ing., Neratovice, CZ;

Zdražil Josef ing., Brno, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob suspenzní polymerace
vinylchloridu**

(57) Anotace:

Při suspenzní polymeraci vinylchloridu v přítomnosti nerozpustných solí karboxylových kyselin s 12 až 24 uhlíkovými atomy s alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a vícemocných kovů jsou makromolekulární emulgátory tvořeny směsí 10 hmotnostních dílů methylhydroxypropylcelulozy a 2 až 10 hmotnostních dílů hydroxypropylcelulozy při minimální koncentraci methylhydroxypropylcelulozy 0,4 g na 1 kg vinylchloridu. Při poklesu koncentrace hydroxypropylcelulozy pod 5 hmotnostních dílů se musí zvýšit úměrně koncentrace solí karboxylových kyselin až o 50% hmotnostních.

Vynález se týká způsobu výroby polyvinylchloridu suspenzní polymerací vinylchloridu.

V Čs. AO číslo 211 935, 229 186 a 251 829 je popsán způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku v míchaném reaktoru, při němž jako tenzidy, určující porezitu polymerních částic, jsou používány nerozpustné soli karboxylových kyselin s alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou nebo vícemocných kovů, vytvořených in situ v reaktoru, přičemž se pH vodní fáze udržuje v alkalické oblasti, za přídavku vhodných iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů a případně dalších komponent. Je v nich popsán spolehlivý způsob dávkování a podmínky pro zlepšení odstředovatelnosti a sušitelnosti polymerů. Uvedené postupy vedly v provozních podmínkách k výrazným ekonomickým přínosům.

Při dalších laboratorních a provozních zkouškách bylo zjištěno, že je možné dosáhnout dalšího významného zlepšení této technologie, které vede nejen ke znatelným ekonomickým efektům úsporou některých pomocných komponent, ale i ke zlepšení některých kvalitativních parametrů suspenzního polyvinylchloridu, například sytné hmotnosti a distribuce velikosti částic.

Suspenze vinylchloridu je při polymeraci stabilizována turbulentně jak režimem míchání, tak koloidně-chemicky vhodnými emulgátory. Režim míchání a koloidně-chemický systém určují vlastnosti výsledného polymeru, zejména distribuci velikosti částic, sytnou hmotnost, porezitu a zpracovatelské vlastnosti. Pro přípravu polymeru o střední velikosti částic mezi 100 až 150 μm se používají makromolekulární emulgátory lyofilní povahy, zejména vodorozpustné étery celulosy, polyvinylalkohol s různým obsahem acetátových skupin, polyelektrolyty jako polystyrenmaleinová kyselina, polyakrylová kyselina a jiné. Makromolekulární emulgátory se používají s nízkomolekulárními tenzidy pro ovlivnění porezity polymeru. Vzniklý adsorpční komplex stabilizuje kapičky polymerujícího vinylchloridu, brání jejich koalescenci a určuje morfologii polymerních částic. Při polymeraci vinylchloridu se uvolňuje z polymeru malé množství chlorovodíku, takže bez použití regulátorů pH je výsledné pH vodní fáze kolem 3.

Je známo, že je výhodné vést suspenzní polymeraci vinylchloridu v alkalické oblasti, čímž se snižuje množství úsad polymeru na stěnách reaktoru. Úsady zhoršují převod tepla. Při suspenzní polymeraci, vedené a končené v kyselé oblasti, nastává postupně koroze celého výrobního zařízení, i když je zhotoveno z nerez oceli.

Nejvyšší účinnost polyelektrolytů je v kyselé oblasti, pro polymeraci v alkalické oblasti jsou nevýhodné. Polyvinylalkohol, vhodný pro suspenzní polymeraci, musí obsahovat alespoň 10 molárních % acetátových skupin. Je účinný v kyselé, neutrální a mírně neutrální oblasti. V tomto případě je třeba dodávat v průběhu polymerace vhodný regulátor pH. Polyvinylalkohol ztrácí v dostatečně alkalické oblasti $\text{pH} > 9$ účinnost, protože nastává zmydelnění jeho esterových skupin.

Výhodou vodorozpustných éterů celulosy, jako jsou metylcelulosa, hydroxyetylcelulosa, methylhydroxypropylcelulosa, hydroxypropylcelulosa, je, že jsou dostatečně účinné jak v kyselé, tak

silně alkalické oblasti. Vedení polymerace v alkalické oblasti snižuje množství úsad a nebezpečí koroze výrobního řízení.

Při použití lyofobního tenzidu, založeného na nerozpustných solích nenasycených karboxylových kyselin, jehož vysoká účinnost vyžaduje vést polymeraci v alkalickém prostředí, je proto žádoucí nalézt nejvhodnější typy éterů celulosy se záměrem zvýšit ekonomii suspenzní polymerace a nalézt možnost zlepšení vlastností polymeru. Při použití metylcelulosy nebo hydroxyethylcelulosy vzniká polymer se špatnou distribucí velikosti částic a zhoršenou morfologií. Uspokojivé výsledky byly získány při použití směsi metylhydroxypropylcelulosy a hydroxypropylcelulosy, a to zejména při použití středně viskozitních typů přesně definovaného složení.

Při použití vysokoviskozitních typů je systém zvýšeně citlivý na režim míchání a snižuje se porezita částic. Při použití nízkoviskozitních typů klesala koloidně-chemická stabilita systému. Jinou nevýhodou použití hydroxypropylcelulosy je, že je cca 3 krát dražší než metylhydroxypropylcelulosa. Tuto nevýhodu však lze odstranit tak, že se provede částečná záměna hydroxypropylcelulosy za lyofobní tenzid, založený na nerozpustných solích nenasycených karboxylových kyselin, který je nejen velmi účinný, ale i cenově velmi příznivý.

Předmětem vynálezu je způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku a zvýšené teploty v přítomnosti solí karboxylových sloučenin s 12 až 24 uhlíkovými atomy s alespoň jednou nenasycenou vazbou a kationty dvou a vícemocných kovů, makromolekulárních emulgátorů a případně dalších přísad, při kterém jsou makromolekulární emulgátory tvořeny směsí 10 hmotnostních dílů methylhydroxypropylcelulosy s 2 až 10 hmotnostních dílů hydroxypropylcelulosy při minimální koncentraci methylhydroxypropylcelulosy 0,4 g methylhydroxypropylcelulosy na 1 kg vinylchloridu, přičemž při snížení podílu hydroxypropylcelulosy pod 5 hmotnostních dílů se zvyšuje úměrně koncentrace solí karboxylových kyselin až o 50 % hmotnostních a pH je udržováno v průběhu celé polymerace v alkalické oblasti.

Methylhydroxypropylcelulosa, vhodná k způsobu polymerace vinylchloridu dle tohoto vynálezu, má obvykle 27 až 31 % hmotnostních metoxylových skupin a 4 až 12 % hmotnostních hydroxypropoxylových skupin, viskozitu roztoku vodného 2 % hmotnostních při 25 °C 15-60 mPas, bod zákalu 1 % hmotnostního vodného roztoku 50-75 °C. Hydroxypropylcelulosa má viskozitu 2 % hmotnostního vodného roztoku 10-40 mPas a bod zákalu 1 % hmotnostního vodného roztoku 40-45 °C.

Vhodnými karboxylovými kyselinami pro přípravu lyofobního tenzidu jsou ty, které obsahují 12-24 uhlíkových atomů s alespoň jednou nenasycenou vazbou, jako je kyselina olejová nebo směs karboxylových kyselin s 12 až 24 uhlíkovými atomy s alespoň jednou nenasycenou vazbou, jodovým číslem 70 až 120, esterovým číslem menším než 10 při koncentraci 0,005 g až 0,3 g/kg vinylchloridu (ČSN 58 0101).

Vhodnými kationty pro přípravu lyofobního tenzidu jsou zejména hořčík, vápník, olovo, hliník, použité při přípravě in situ jako kysličníky nebo hydroxidy. Je vhodné dávkovat jich při pří-

pravě nerozpustných solí větší množství než je stecheometrické, čímž se dosáhne, že pH vodní fáze se udrží v průběhu celé polymerace v alkalické oblasti, nejlépe nad 8-9.

Při postupu podle vynálezu lze použít známé iniciátory polymerace, například dialkylperoxykarbonáty, diacylperoxydy, azoiniciátory nebo jejich směsi a připravit polyvinylchlorid s K-hodnotou v rozmezí 50-100. Postup není omezen použitím některých dalších komponent, jako jsou např. antioxidanty, přenašeče apod. Při postupu podle vynálezu lze při stejném režimu měnit distribuci velikosti částic a potlačovat množství jemně disperzních podílů, aniž by se zhoršila charakteristika distribuce, a zvyšovat sytnou hmotnost polymeru při dostatečné porositě a tedy i při dostatečné rychlosti interakce polymeru se změkčovadly a ostatními zpracovatelskými přísadami, a to symetrickým snižováním koncentrace methylhydroxypropylcelulosy (dále MHPC) a hydroxypropylcelulosy (dále HPC), a tedy snižováním o stejné hmotnostní %. Emulgační systém MHPC + HPC uvedených vlastností je v kombinaci s lyofobním tenzidem, založeným na nerozpustných solích nenasycených karboxylových kyselin, ve srovnání se současným stavem flexibilnější. Vyšší flexibilita a koloidně-chemická stabilita systému umožňují dále vzájemnou záměnu emulgačních komponent, například HPC za lyofobní tenzid, což je vzhledem k účinnosti a velmi nízké ceně tenzidu výhodné. Optimalizací postupu lze do jisté míry zlepšit odstředovatelnost suspenze. Za podmínky, kdy je polymerační receptura koncipována na zvýšené koncentraci lyofobního tenzidu, je výhodné použít pro jeho přípravu nenasycené karboxylové kyseliny s nižším jodovým číslem cca 100, což vede k nižší spotřebě iniciátorů při stejné výtěžnosti. Tyto zjištěné možnosti vedou ke zlepšení ekonomie celého procesu suspenzní polymerace vinylchloridu.

Vynález osvětlí následující příklady.

Polymery byly hodnoceny podle ČSN 64 3200. Doba absorpce změkčovadla (dioktylfthanát) při 75 °C byla stanovena při hmotnostním poměru polyvinylchlorid ku změkčovadlu 6 : 4 a 5 : 5, což umožňuje větší rozlišovací schopnost metody.

Odstředovatelnost byla zjišťována odstředěním nativní, nezředěné suspenze za standardních podmínek a je vyjádřena obsahem H₂O na g PVC.

Pro vyjádření distribuce velikosti částic byla použita Rosin-Rammlerova rovnice, označovaná jako RRSB rozdělení. (Chemische Technik 24, číslo 6, strana 345 a číslo 12, strana 738, 1972).

Distribuci velikosti částic lze podle tohoto postupu linearizovat a charakterizovat jednou směrnici, koeficientem rovnoměrnosti. Čím je koeficient vyšší, tím je disperzní soustava jednodušší. Má-li distribuce velikosti částic takto vyhodnocená nelineární průběh, nebo dají-li se zjistit dvě směrnice, svědčí to o nedostatečné koloidně-chemické stabilitě při suspenzní polymeraci.

Uvedené příklady ukazují výhody postupu podle vynálezu, % a údaje o koncentraci jsou uvedeny ve hmotnostních jednotkách,

pokud není uvedeno jinak. Pro označení metylhydroxypropylcelulosity je použita zkratka MHPC, pro označení hydroxypropylcelulosity HPC, pro označení vinylchloridu VCM, pro označení polyvinylchloridu PVC, pro označení dioktylfthanátu DOF.

Příklad 1

Suspenzní polymerace VCM byly prováděny v laboratorním autoklávu o obsahu 8 litrů, opatřeném míchadlem typu impeler, narážkami, duplikátorem a automatickou regulací teploty. Do autoklávu bylo nadávkováno 4 200 ml vodní fáze a pomocné komponenty. Po uzavření autoklávu a inertizaci dusíkem bylo za míchání nadávkováno 2 400 g VCM. Reakční směs byla vyhřáta a udržována na teplotě $54 \pm 0,5$ °C. Polymerační doba byla 220 až 230 minut, polymerační doba do poklesu tlaku o 0,2 MPa byla 60 až 70 minut. Při tomto poklesu tlaku byla polymerace zastavena odpuštěním monomeru, polymer byl odsát, usušen a analysován. Koncentrace použitých komponent je uváděna na jeden kg VCM. Jako iniciátor byl použit dicetylperoxydikarbonát v množství 2,8 mM, jako makromolekulární emulgátory MHPC v množství 0,8 g a HPC v množství 0,48 g, poměr MHPC ku HPC je 5 ku 3, jako tenzid nenasycené karboxylové kyseliny s jodovým číslem 180 v množství 0,07 g a hydroxid vápenatý v množství 0,18 g, antioxidant v množství 0,025 g a peroxid vodíku v množství 0,025 g. V serii pokusů bylo toto výchozí složení měněno tak, že byla postupně snižována symetricky o stejné % koncentrace obou makromolekulárních emulgátorů, takže výchozí poměr MHPC ku HPC 5 ku 3 byl zachován až ke koncentraci, při které došlo k výrazné deformaci distribuce velikosti částic. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 1. Je v ní uvedena koncentrace MHPC a HPC v g na kg VCM, změna koncentrace MHPC a HPC v % při stálém hmotnostním poměru MHPC ku HPC 5 ku 3 ve srovnání s výchozími podmínkami, střední velikost částic $\bar{D}$ v μm , zbytek na sítích 0,25 mm, 0,16 mm, 0,09 mm, 0,08 mm a 0,063 mm, sypná hmotnost SH v g/l, obsah vody po odstředění suspenze v g H_2O na g PVC. Polymery, které splňovaly podmínky RRSB rozdělení jsou označeny +, polymery, jejichž distribuce velikosti částic měla nelineární průběh, jsou označeny -. Koeficient rovnoměrnosti vyhovujících polymerů byl 5,5 až 6,5. Poresita polymerů byla v rozmezí 0,27 až 0,29 ml/g, doba absorpce změkčovadla byla 6 až 9 minut při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 a 11 až 16 minut při poměru PVC ku DOF 5 ku 5.

Tabulka 1

MHPC g/kg VC	0,8	0,7	0,6	0,54	0,48	0,42
HPC g/kg VC	0,48	0,42	0,36	0,32	0,28	0,25
%		87,5	75,0	67,5	60,0	52,5
$\bar{D}$ μm	104	112	118	125	141	178
zbytek v %						
síto 0,25 mm	0	0	0	<0,1	0,1	6,2
0,16 mm	0,5	0,7	2,4	5,0	24,1	70,4
0,09 mm	72,7	81,6	88,6	92,8	97,0	99,0
0,08 mm	87,6	90,0	95,0	96,4	5,8	
0,063 mm	95,2	98,0	99,0	99,0	99,0	
SH g/l	500	510	526	535	538	530
g H_2O /g PVC	0,327	0,315	0,295	0,286	0,283	0,278
RRSB	+	+	+	+	-	-

Příklad 2

Za podmínek, uvedených v příkladu 1, byla provedena série polymerací s tím rozdílem, že pro přípravu lyofobního tenzidu, založeného na nerozpustných solích nenasycených karboxylových kyselin, byly použity karboxylové kyseliny s jodovým číslem 90, v množství 0,07 g na kg VCM. Polymerační doba byla 200 až 210 minut, polymerační doba do poklesu tlaku o 0,2 MPa byla 50 až 60 minut. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Koeficient rovnoměrnosti vyhovujících polymerů byl 5,5 až 6,5. Porosita polymerů byla 0,27 až 0,29 ml/g, doba absorpce změkčovadla při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 byla 6 až 9 minut, při poměru PVC ku DOF 5 ku 5 byla 11 až 16 minut.

Tabulka 2

MHPC g/kg VC	0,8	0,7	0,6	0,54	0,48	0,42	0,38
HPC g/kg VC	0,48	0,42	0,36	0,32	0,28	0,25	0,22
%		87,5	75,0	67,5	60	52,2	47,5
$\bar{D}$ μm	98	104	109	114	125	136	144
zbytek v %							
síto 0,25 mm	0	0	0	0	<0,1	0,6	2,1
0,16 mm	0,4	0,6	1,5	2,5	8,0	17,5	40,3
0,09 mm	63,0	73,4	81,2	85,0	88,6	94,1	97,2
0,08 mm	79,4	85,9	90,1	93,6	94,4	95,8	99,0
0,063 mm	90,6	95,0	98,0	99,0	99,0	99,0	
SH g/l	495	505	516	524	534	537	536
g H ₂ O/g PVC	0,327	0,316	0,303	0,292	0,280	0,271	0,262
RRSB	+	+	+	+	+	-	-

Příklad 3

Za podmínek, uvedených v příkladu 1, byla provedena serie polymerací s tím rozdílem, že jako tenzid pro nastavení poresity byl použit sorbitanmonolaurát o koncentraci 1,4 g na kg VCM. Tento tenzid se často používá pro nastavení poresuty polymerů. Výsledky jsou v tabulce 3. Koeficient vyhovujících polymerů byl 5 až 6, doba absorpce změkčovadla při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 byla 7 až 9 minut, při poměru PVC ku DOF 5 ku 5 byla 11 až 16 minut.

Tabulka 3

MHPC g/kg VC	0,8	0,7	0,6	0,57	0,54	0,48
HPC g/kg VC	0,48	0,42	0,36	0,34	0,32	0,28
%		87,5	75,0	71,2	67,5	60,0
$\bar{D}$ μm	101	109	114	118	128	142
zbytek v %						
síto 0,25 mm	0	0	0	<0,1	0,4	2,0
0,06 mm	0,5	0,9	2,3	7,5	23,3	37,0
0,09 mm	68,4	79,8	85,4	89,6	90,4	91,2
0,08 mm	82,7	89,1	92,8	95,3	94,6	96,4
0,063 mm	92,9	96,3	98,0	99,0	99,0	99,0
SH g/l	492	502	507	510	512	515
g H ₂ O/g PVC	0,340	0,337	0,345	0,352	0,366	0,368
RRSB	+	+	+	-	-	-

Z výsledků, uvedených v příkladech 1 až 3, vyplývají výhody použití směsi metylhydroxypropylcelulosy s hydroxypropylcelulosou definovaných vlastností v kombinaci s lyofobním tenzidem, založeným na nerozpustných solích nenasycených karboxylových kyselin.

Vzniklý absorpční komplex umožňuje snižování emulgačních makromolekulárních komponent, regulovat při stejném režimu míchání distribuci velikosti (při čemž je poněkud použít nenasycených karboxylových kyselin s nižším jodovým číslem), snižovat jemně disperzní podíly a zvyšovat sytnou hmotnost při dobrých absorpčních vlastnostech. Současně byl zjištěn postupně nižší obsah vody při zkoušce odstředovatelnosti suspenze. Tyto přednosti vystupují zřetelně při srovnání výsledků při použití metylhydroxypropylcelulosy a hydroxypropylcelulosy v kombinaci se sorbitanmonolaurátem.

Příklad 4

Za podmínek uvedených v příkladu 1, bylo do reaktoru nadávkováno 4 200 g VCM, 2,8 mM dicetylperoxydikarbonátu na kg VCM a pomocné komponenty. Jako makromolekulární emulgátor byla použita MHPC v koncentraci 0,8 g/kg VCM a HPC v koncentraci 0,48 g/kg VCM, tedy v poměru 5 ku 3, jako tenzid nenasycené karboxylové kyseliny, jodové číslo 180, v koncentraci 0,07 g/kg VCM a hydroxid vápenatý v koncentraci 0,18 g/kg VCM, střední velikost částic byla 104 μm , sytná hmotnost 500 g/L, byla doba absorpce změkčovadla při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 byla 8 minut, při poměru 5 ku 5 byla 15 minut a obsah vody po odstředění byl 0,327 na g PVC.

Další polymerace byla provedena za stejných podmínek s tím rozdílem, že koncentrace HPC byla snížena na 0,22 g/kg VCM, tedy na poměr MHPC ku HPC 3,64 ku 1 a koncentrace nenasycených karboxylových kyselin zvýšena na 0,09 g/kg VCM. Vzniklý polymer měl střední velikost částic 109 μm sytnou hmotnost 506 g/L, doba absorpce změkčovadla byla 7 minut při poměru 5 ku 5. Obsah vody při zkoušce odstředovatelnosti byl 0,309 g na g PVC.

Příklad 5

Ve stejném reaktoru byla při teplotě $59 \pm 0,5$ °C provedena polymerace, při níž bylo dávkováno 4 200 ml vodní fáze, 2 400 g VCM, dicetylperoxydikarbonát v koncentraci 1,6 mM/kg VCM a ostatní komponenty. Polymer měl viskozitní číslo 105 ± 1 ml/g, což odpovídá K-hodnotě 65 ± 1 . Jako makromolekulární emulgátor byla použita MHPC v koncentraci 0,7 g/kg VCM a HPC v koncentraci 0,42 g/kg VCM, jako tenzid směs nenasycených karboxylových kyselin, jodové číslo 90, v koncentraci 0,03 g/kg VCM a hydroxid vápenatý v koncentraci 0,16 g/kg VCM. Vzniklý polymer měl střední velikost částic 100 μm , sytnou hmotnost 537 g/L, doba absorpce při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 byla 9 minut a při poměru 5 ku 5 byla 18 minut. Obsah vody po zkoušce odstředovatelnosti byl 0,252 h H_2O /g PVC.

V další polymeraci byla snížena koncentrace HPC na 0,2 g/kg VCM a zvýšena koncentrace nenasycených karboxylových kyselin na 0,04/kg VCM. Jiné změny nebyly provedeny. Výsledný polymer měl

střední velikost částic 108 μm , sypnou hmotnost 549 g/L, dobu absorpce 7 minut při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 a 16 minut při poměru PVC ku DOF 5 ku 5. Obsah vody po zkoušce odstředovatelnosti byl 0,231 h H_2O na g PVC.

Příklad 6

V provozních polymeračních reaktorech o objemu 42,5 m^3 byl vyráběn suspenzní PVC při polymerační teplotě $59,5 \pm 1$ $^\circ\text{C}$, vzniklý polymer měl viskozitní číslo 105 ± 4 ml/g, což odpovídá K-hodnotě 65 ± 1 .

Do reaktoru bylo nadávkováno 18 m^3 demineralizované vody, 270 litrů 3,8 % roztoku MHPC, to je 0,743 kg MHPC na tunu VCM, 170 litrů 3,8 %ního roztoku HPC, to je 0,468 kg HPC na tunu VCM, 10 litrů 3,6 %ního roztoku nenasycených karboxylových kyselin, jodové číslo 180, esterové číslo 8, to je 0,026 kg na tunu VCM, dále 12,5 kg dicetylperoxydikarbonátu, 2,5 kg hydroxidu vápenatého, 9 litrů 10 %ního roztoku peroxidu vodíku a 0,4 kg antioxidantu. Poměr MHPC ku HPC byl 1,588 ku 1. V průběhu polymerace byla do reaktoru plynule dodávána voda v množství 450 až 500 litrů za minutu pro vyrovnávání objemové kontrakce. Po poklesu tlaku o 0,25 MPa byla polymerace zastavena odpuštěním tlaku, polymer byl po demonomeraci odstředěn a usušen. Polymer byl periodicky analysován, uvedené analýsy jsou z třiceti polymerací.

Střední velikost částic byla 105 až 111 μm , zbytek na síť 0,25 mm byl menší než 0,1 %, zbytek na síť 0,063 mm byl 95 až 97 %, sypná hmotnost byla 505 až 515 g/L, doba absorpce změkčovačla při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 byla 7 až 10 minut, při poměru 5 ku 5 byla 14 až 20 minut, obsah "rybích ok" byl 1 až 4 kusy v gramu a obsah zbytkového monomeru po demonomeraci byl 0,2 až 0,7 ppm.

V dalším, stejně dlouhém období byla za jinak stejných podmínek upraveno složení vodní fáze a to tak, že byla provedena částečná záměna HCP za lyofobní tenzid. Do reaktoru bylo nadávkováno 270 litrů 3,8 %ního roztoku MHPC, to je 0,743 kg na tunu VCM, 80 litrů 3,8 %ního roztoku HPC, to je 0,22 kg na tunu VCM a 14 litrů 3,6 %ního roztoku nenasycených karboxylových kyselin, jodové číslo 180, esterové číslo 8, to je 0,036 kg na tunu VCM. Poměr HMPC ku HPC byl 3,375 ku 1, koncentrace lyofobního tenzidu se zvýšila o 40 %. Jiné změny nebyly provedeny. Polymer byl periodicky analysován.

Střední velikost částic byla 108 až 114 μm , zbytek na síť 0,25 mm byl menší než 0,05 %, zbytek na síť 0,063 mm byl 97 až 99 %, sypná hmotnost byla 515 až 530 g/L, doba absorpce změkčovačla při poměru PVC ku DOF 6 ku 4 byla 7 až 9 minut, při poměru 5 ku 5 byla 12 až 18 minut, obsah "rybích ok" byl 0 až 3 kusy v gramu PVC a obsah zbytkového monomeru byl po demonomeraci 0,1 až 0,5 ppm.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku a zvýšené teploty, iniciované organickými peroxidy v přítomnosti solí karboxylových kyselin s 12 až 24 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a vícemocných kovů, makromolekulárních emulgátorů a případně dalších přísad, v y z n a - č e n ý t í m, že makromolekulární emulgátory jsou tvořeny směsí 10 hmotnostních dílů methylhydroxypropylcelulosy a 2 až 10 hmotnostních dílů hydroxypropylcelulosy při minimální koncentraci 0,4 g metylhydroxypropylcelulosy na 1 kg vinylchloridu, přičemž při snížení podílu hydroxypropylcelulosy pod 5 hmotnostních dílů se zvyšuje úměrně koncentrace solí karboxylových kyselin až o 50 % hmotnostních a pH je udržováno v průběhu celé polymerace v alkalické oblasti.

Konec dokumentu
