

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

SLUŻBOWY

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

69 920

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁴, 3/30

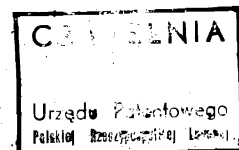
Zgłoszono: 20.V.1970 /P 140 754/

Pierwszeństwo: _____

MKP C08f 3/30

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1972

Opis patentowy opublikowano: 16.04.1974



Twórcy wynalazku: Kazimierz Bik, Józef Procukiewicz, Janusz Polski, Stefan Bryś, Janusz Janik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne "Oświęcim",
Oświęcim /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA POLICHLORKU WINYLU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polichlor-
ku winylu metodą polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu.

Polimeryzację chlorku winylu znanym sposobem prowadzi się w środowisku wodnym w obecności emulgatorów oraz rozpuszczalnych w wodzie inicjatorów polimeryzacji, takich jak woda utleniona lub nadsiarczany potasu.

Niezbędnym składnikiem mieszaniny reakcyjnej są również rozpuszczalne w wodzie związki o charakterze zasadowym, których zadaniem jest wiązanie chlorowodoru tworzącego się w czasie polimeryzacji, regulowania wielkości pH w środowisku reakcji jak również korzystne oddziaływanie na szybkość rozkładu inicjatora.

Regulowanie wielkości pH oraz szybkości rozkładu inicjatora jest rzeczą szczególnie ważną w wypadku gdy polimeryzację chlorku winylu prowadzi się sposobem ciągłym, przy użyciu wody utlenionej w charakterze inicjatora reakcji.

W procesie ciągłej polimeryzacji emulsyjnej, przy zachowaniu stałej szybkości dozowania monomeru, zmiany w szybkości polimeryzacji pociągają za sobą zmianę stężenia

chlorku winylu w dyspersji wodnej polimeru oraz zmianę średniego ciężaru cząsteczkowego polichlorku winylu.

W celu zapewnienia równomiernej i stałej szybkości rozpadu wody utlenionej na wolne rodniki a tym samym stałej i równomiernej szybkości polimeryzacji, koniecznym jest stosowanie związków pomocniczych, posiadających zdolność nie tylko reagowania z chlorowodem, ale również regulowania szybkości rozkładu inicjatora.

Dotychczas do wiązania chlorowodoru i regulowania wielkości pH w środowisku reakcji polimeryzacji stosuje się najczęściej sole kwasu fosforowego, zwłaszcza fosforan dwusodowy, względnie układ fosforanu trójsodowego z fosforanem dwusodowym: $\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

Z przeprowadzonych badań wynika, że związki te nie zapewniają korzystnej szybkości rozkładu wody utlenionej w temperaturze polimeryzacji wynoszącej 40 do 60°C. w przypadku stosowania układu: fosforan trójsodowy, fosforan jednosodowy, pH środowiska reakcji zmienia się od około 11 do 9,6. W tym obszarze pH szybkość rozkładu wody utlenionej jest stosunkowo wysoka, wskutek czego polimeryzacja zachodzi głównie w górnej części reaktora, gdzie doprowadza się sposobem ciągłym monomer oraz wodę emulsyjną. Powoduje to trudności w odbiorze ciepła reakcji i zakłócenia w przebiegu polimeryzacji.

Po przereagowaniu całej ilości fosforanu trójsodowego i wytworzeniu się układu: fosforan dwusodowy, fosforan jednosodowy, dalsze buforowanie odbywa się w obszarze pH około 8 do 6. Szybkość rozkładu wody utlenionej jest w tych warunkach stosunkowo niewielka, co w przypadku obniżonej czystości i aktywności monomeru powoduje zahamowania w przebiegu polimeryzacji.

Główną wadą fosforanów sodu jest brak zdolności buforowania w dogodnym dla rozkładu wody utlenionej obszarze pH, około 8 do 9,5.

Po przereagowaniu fosforanu trójsodowego następuje szybki spadek pH z około 9,5 do 8. Tego rodzaju zmiana pH w środowisku reakcji powoduje zakłócenia w przebiegu polimeryzacji w wypadku gdy inicjatorem jest woda utleniona.

Doświadczenia produkcyjne wykazują, że poniżej pH 7 lateks polichlorku winylu jest mniej stabilny, łatwo koaguluje, zatem praktycznie w obecności wody utlenionej wykorzystywać można wąski zakres buforowania za pomocą fosforanu dwusodowego w obszarze pH 8 do 7.

Ujemną stroną stosowania fosforanu dwusodowego jest konieczność utrzymywania wysokiego stężenia tego związku w wodzie emulsyjnej, w związku z czym, w gotowym polimerze wydzielonym z lateksu metodą suszenia rozpyłowego znajduje się duża ilość uwodnionych fosforanów. Sole kwasu fosforowego znajdujące się w polimerze wpływają niekorzystnie na jego własności.

Dotychczas stosunkowo mało uwagi zwracano na wpływ rodzaju użytego związku zasadowego na szybkość rozkładu inicjatora a zwłaszcza wody utlenionej. Przeprowadzone badania wykazały jednak, że szybkość rozkładu zwłaszcza wody utlenionej zależy nie tylko od temperatury i wielkości pH ale także od charakteru chemicznego użytego związku zasadowego.

Celem wynalazku było znalezienie związku, względnie mieszaniny związków, które by nie posiadały wyżej wymienionych wad fosforanów i zapewniły bardziej korzystną i równomierną szybkość rozpadu inicjatora, zwłaszcza wody utlenionej, w czasie polimeryzacji chlorku winylu, przy normalnie stosowanych zakresach temperatur.

Przeprowadzone badania wykazały, że zdolność związku zasadowego do regulowania wielkości pH w pożądanym zakresie pH od 7 do 9,5 nie jest wystarczająca do zapewnienia korzystnej szybkości rozpadu wody utlenionej. Użyty związek zasadowy powinien posiadać nie tylko zdolność regulowania wielkości pH, ale również zdolność zapewnienia takiej szybkości rozpadu inicjatora, która jest korzystna w procesie polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu.

W wyniku przeprowadzonych poszukiwań okazało się, że wymagania te spełnia korzystnie układ buforujący wytworzony z boraksu o wzorze $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i wodorotlenku sodowego

Sposób według wynalazku polega na tym, że do polimeryzatora przystosowanego do prowadzenia polimeryzacji emulsyjnej

chlorku winylu metodą ciągłą, wprowadza się w sposób ciągły monomer i wodę emulsyjną o pH wyjściowym od 9,1 do 10, zawierającą w postaci rozpuszczonej emulgator, inicjator, korzystnie w postaci wody utlenionej oraz układ buforujący wytworzony z boraksu dodanego w ilości 0,050 do 0,400 części wagowych i wodorotlenku sodowego dodanego w ilości od 0,004 do 0,050 części wagowych na 100 części wagowych wody emulsyjnej. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 40 do 60 °C przy ciśnieniu około 4 do 6 atn. Z dolnej części polimeryzatora odprowadza się w sposób ciągły lateks polichlorku winylu. Proces polimeryzacji może być również prowadzony sposobem periodycznym.

Korzystną szybkość rozkładu wody utlenionej uzyskuje się także w obecności samego boraksu, jednak dodatek wodorotlenku sodowego pozwala zmniejszyć zużycie boraksu, a przez to również koszt surowca pomocniczego i obniżyć zawartość związków nieorganicznych w gotowym polimerze.

Dodatek boraksu i wodorotlenku sodowego do wody emulsyjnej można stosować zarówno w obecności wody utlenionej jak i nadsiarczuanu potasu użytych w charakterze inicjatorów polimeryzacji. W obecności wody utlenionej ilość dodanego wodorotlenku sodowego powinna być tak dobrana, by pH wyjściowej wody emulsyjnej było nie wyższe od 9,5. W ten sposób zapewnia się mniejsze wahania i mniejsze spadki pH w czasie polimeryzacji.

Użycie w procesie emulsyjnej polimeryzacji chlorku winylu zgodnie z wynalazkiem, boraksu i wodorotlenku sodowego w zastępstwie stosowanych dotychczas fosforanów sodu, przyniesie szereg poważnych korzyści. Uzyskuje się korzystną szybkość rozpadu wody utlenionej w obszarze pH od 8 do 9,5 oraz zmniejszenie zużycia tego inicjatora. Wahania i spadki pH w środowisku reakcji są mniejsze niż w obecności fosforanów, co zapewnia bardziej równomierną szybkość polimeryzacji. Dalsze korzyści wynikające ze stosowania boraksu i wodorotlenku sodowego, to znaczne zmniejszenie zawartości w gotowym polimerze związków nieorganicznych pochodzących z użytego związku zasadowego oraz obniżenie kosztów surowcowych w produkcji polichlorku

winyłu.

P r z y k ł a d. Do autoklawu ciśnieniowego przystosowanego do prowadzenia polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu sposobem ciągłym, dozuje się w sposób ciągły chlorek winylu oraz wodę emulsyjną o składzie: 2,50 części wagowych soli sodowej kwasów n-alkilosulfonowych, 0,15 części wagowych wody utlenionej, 0,14 części wagowych boraksu oraz 0,01 części wagowych wodorotlenku sodowego na 100,00 części wagowych wody emulsyjnej; pH wyjściowej wody emulsyjnej wynosi 9,2. W czasie polimeryzacji zachowuje się stałą szybkość dozowania monomeru a szybkość dozowania wody emulsyjnej dobiera się tak, by zawartość suchej substancji w lateksie odbieranym z dolnej części reaktora wynosiła 48 do 51 % wagowych. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 52 do 54°C przy ciśnieniu 4,2 do 4,5 atn. Z dolnej części autoklawu odprowadza się w sposób ciągły stabilny lateks polichlorku winylu posiadający pH 8,2 do 8,5. Uzyskany polichlorek winylu ma średni ciężar cząsteczkowy odpowiadający liczbie K, według Fikentschera, około 62. Liczbę K oznacza się na podstawie lepkości względnej %-go roztworu polimeru w cykloheksanonie.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania polichlorku winylu metodą polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu, prowadzonej w środowisku wodnym w obecności znanych emulgatorów i rozpuszczalnych w wodzie inicjatorów polimeryzacji a zwłaszcza w obecności wody utlenionej i w obecności substancji buforującej, znamienny tym, że w celu uzyskania równomiernej i optymalnej szybkości rozkładu inicjatora, do wyjściowej wody emulsyjnej wprowadza się boraks w ilości 0,050 do 0,400 części wagowych oraz wodorotlenek sodowy w ilości 0,004 do 0,050 części wagowych na 100 części wagowych wody emulsyjnej.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tym, że w obecności wody utlenionej użytej w charakterze inicjatora polimeryzacji, stosunek wodorotlenku sodowego do boraksu dobiera się tak, by pH wody emulsyjnej było nie wyższe od 9,5.