



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-01138**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **04.07.1994**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.10.2000 BOPI nr. **10/2000**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 88685; 98748; 106513

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **S.C. CHIMCOMPLEX S.A. BORZEȘTI, ONEȘTI, RO;**

(73) Titular: **S.C. CHIMCOMPLEX S.A. BORZEȘTI, ONEȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **LEVITCHI DORIN, ONEȘTI, RO; FILIP OTILIA, ONEȘTI, RO; MASTACAN MIOARA, ONEȘTI, RO; BÂNCILĂ MARGARETA, ONEȘTI, RO; CHELARU NATAȘA, ONEȘTI, RO; MANDRISCANU ION, ONEȘTI, RO; VÂIDEANU NICUȘOR, ONEȘTI, RO; HANGANU ȘTEFANIA, ONEȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE POLIMERIZARE ÎN SUSPENSIE
A CLORURII DE VINIL**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de polimerizare în suspensie a clorurii de vinil, la temperatură și presiune adecvate, în prezență de inițiatori radicalici, solubili în monomer. Se supune polimerizării o combinație de trei agenți de suspensie, alcătuită din 0,015...0,55% metilhidroxipropilceluloză având un conținut în grupări metoxilice de 22...30%, un conținut în grupări hidroxipropilice de 2...12% și o viscozitate a soluției apoase 2%, la o temperatură de 20°C, de 12...50 cP, 0,010...0,045% alcool polivinilic, parțial saponificat, cu un grad de hidroliză 72...83,5% și o viscozitate a soluției apoase de concentrație 4%,

la o temperatură de 20°C, de 3,5...6,0 cP, 0,032...0,058% alcool polivinilic, parțial saponificat, oleosolubil, având un grad de hidroliză de 35...45% și o viscozitate a soluției de concentrație 20%, la o temperatură de 20°C, de 5,5...10,5 cP și o cantitate de 30...80 ppm antispumant pe bază de ulei polidimetilsilanic având o structură liniară cu unități trimetilsiloxi și o viscozitate de 350...2000 cP, în prezență de peroxid de lauroil și peroxidicarbonat de diciohexil, proporțiile fiind exprimate molar și raportate la cantitatea totală de clorură de vinil.

Revendicări: 1

RO 116089 B1



Invenția se referă la un procedeu de polimerizare în suspensie a clorurii de vinil.

În procedeul de polimerizare în suspensie, polimerizarea se realizează în picăturile de monomer dispersate mecanic în fază apoasă ce conține agentul de suspensie cu rol de împiedicare a coalescenței suspensiei formate, reacția de polimerizare realizându-se sub acțiunea inițiatorilor radicalici oleosolubili.

Caracteristicile morfologice ale polimerului sunt determinate în principal de natura, cantitatea și caracteristicile agenților de suspensie folosiți în receptura de polimerizare.

Se cunosc mai multe procedee de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie, utilizând un singur agent de suspensie (derivați ai celulozei) (**RO 98748**) sau un singur agent de suspensie (derivați ai celulozei) (**RO 88685**) sau un amestec binar (un derivat celulozic în combinație cu un alcool polivinilic parțial saponificat) (**RO 106513**), care au dezavantajul că oferă în general posibilități limitate de dirijare a tuturor caracteristicilor morfologice ale polimerului.

Stabilizatorii de suspensie uzuali sunt substanțe macromoleculare cu caracter tensioactiv, care, în cazul sintezei, conduc la apariția fenomenului de spumare, ceea ce influențează în mod necorespunzător desfășurarea reacției și calitatea polimerului obținut. Agentul de antispumare, datorită proprietăților specifice componentei silicice, acționează prin reducerea tensiunii superficiale la interfața lichid/gaz, cu formarea unor pelicule condensate pe suprafața lamelei de spumă, reducând elasticitatea superficială și provocând spargerea bulelor de spumă.

Spumarea poate produce perturbații în următoarele puncte ale procesului de fabricație:

- în timpul formării suspensiei se pierde o parte din stabilizatorul de suspensie, care trece în spumă, ceea ce are ca efect deplasarea necontrolată a spectrului granulometric spre particule grosiere;

- în faza de început a polimerizării, spumarea contribuie la formarea unor germeni de crustă pe partea superioară a autoclavei, ce pot constitui surse de particule greu gelifiabile ("ochi de pește");

- la faza de degazare-vacuumare de după terminarea polimerizării, spumarea limitează viteza îndepărtării monomerului nereacționat.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea unui sistem de agenți de suspensie bine determinați în combinație cu un anumit tip de agent de spumare, pentru a obține un polimer cu proprietăți morfologice îmbunătățite și pentru a reduce gradul de spumare.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că se supune polimerizării o combinație de trei agenți de suspensie, alcătuită din 0,015...0,055% metilhidroxipropilceluloză, având un conținut în grupări metoxilice de 22...30%, un conținut în grupări hidroxipropilice de 2...12% și o viscozitate a soluției apoase 2% la o temperatură de 20°C de 12...50 cP, 0,010...0,045% alcool polivinilic parțial saponificat cu un grad de hidroliză 72...83,5% și o viscozitate a soluției apoase 4% la o temperatură de 20°C de 3,5...6,0 cP, 0,032...0,058% alcool polivinilic parțial saponificat oleosolubil, având un grad de hidroliză de 35...45% și o viscozitate a soluției apoase 20% la o temperatură de 20°C de 5,5...10,5 cP și o cantitate de 30...80 ppm antispumant pe bază de ulei polidimetilsiloxanic, având o structură lineară având unități trimetilsiloxi și cu o viscozitate de 350...2000 cP, în

RO 116089 B1

prezență de peroxid de lauroil și peroxidicarbonat de diciohexil, proporțiile fiind exprimate molar și raportate la cantitatea totală de clorură de vinil.

Prin aplicarea invenției, folosind doze minime de agenți de suspensie în combinație cu un anumit agent de antispumare, se obțin următoarele avantaje:

- îmbunătățirea reproductibilității de la șarjă la șarjă a produsului;
- îmbunătățirea omogenității morfologice;
- reducerea gradului de spumare în toate fazele sintezei, diminuându-se pierderile de polimer;

- creșterea productivității, prin reducerea ciclului de polimerizare.

Se dau în continuare trei exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. Într-o autoclavă cu volumul de 20 m³, prevăzută cu agitator și manta pentru încălzire - răcire, se dozează 10000 kg apă demineralizată, 125 l soluție apoasă 1% metilhidroxipropilceluloză, 0,85% alcool polivinilic parțial saponificat, având un grad de hidroliză 72% molar, 8,2 g soluție metanolică 25% de alcool polivinilic cu grad de hidroliză 40% molar și o viscozitate a soluției apoase 20% la o temperatură de 20°C de 10 cP, 3 kg peroxid de lauroil și 1,5 kg peroxidicarbonat de diciohexil. După închiderea autoclavei, se pornește agitatorul și se creează vid în interiorul acesteia pentru îndepărtarea aerului; se introduc 5500 kg clorură de vinil. Reacția de polimerizare se conduce la o temperatură de 57°C timp de 8,5 h, când presiunea în autoclavă scade până la 5,5 barr. Se execută apoi operațiile de degazare și vacuumare, iar după centrifugare, turta de polimer este supusă operației de uscare.

Se obține un polimer cu caracteristicile prezentate în tabelul de mai jos.

Exemplul 2. Se procedează în mod similar cum s-a prezentat în exemplul 1, cu deosebirea că se introduc 0,268 kg agent de antispumare în momentul începerii scăderii presiunii în autoclavă (tabelul 1, exemplul 2).

Exemplul 3. Se procedează în mod similar cum s-a prezentat în exemplul 1, cu deosebirea că se introduc 0,215 kg agent de antispumare, după introducerea amestecului de agenți de suspensie (tabel, exemplul 3).

Caracteristica / Exemplul		E1	E2	E3
Valoare K		67,2	67,1	67,3
Densitate netasată, g/l		470	475	470
Absorbție de plastifiant (DOP)	totală, %	112	116	118
	ireversibilă, %	36,5	37,5	38,3
	timp, min	9	8	7
Reziduuri pe site, %	0,315 mm	0	0	0
	0,250 mm	0	0	0
	0,200 mm	0,5	0,2	0,04
	0,160 mm	10,2	7,3	6,8
	0,100 mm	90,5	92,6	94,0
	0,063 mm	96,5	97,5	98,0
Ochi de pește nr/dm ² (la durata de vălțuire)	3 min	43	35	26
	5 min	12	10	8
	7 min	6	4	2

Revendicare

95 Procedeu de polimerizare în suspensie a clorurii de vinil, la temperatură și
presiune adecvate, în prezență de inițiatori radicalici solubili în monomer, **caracterizat**
prin aceea că, se supune polimerizării o combinație de trei agenți de suspensie,
alcătuită din 0,015...0,055% metilhidroxipropilceluloză, având un conținut în grupări
metoxilice de 22...30%, un conținut în grupări hidroxipropilice de 2...12% și o
100 viscozitate a soluției apoase 2% la o temperatură de 20°C de 12...50 cP,
0,010...0,045% alcool polivinilic parțial saponificat cu un grad de hidroliză
72...83,5% și o viscozitate a soluției apoase 4% la o temperatură de 20°C de
3,5...6,0 cP, 0,032...0,058% alcool polivinilic, parțial saponificat, oleosolubil, având
un grad de hidroliză de 35...45% și o viscozitate a soluției apoase 20% la o
105 temperatură de 20°C de 5,5...10,5 cP, și o cantitate de 30...80 ppm antispumant
pe bază de ulei polidimetilsiloxanic cu o structură lineară, având unități trimetilsiloxi și
o viscozitate de 350...2000 cP, în prezență de peroxid de lauroil și peroxidicarbonat
de diciohexil, proporțiile fiind exprimate molar și raportate la cantitatea totală de
clorură de vinil.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **chim. Nicola Anastasia**

