



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223066

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 14/06

(22) Prihlášené 10 06 81  
(21) (PV 4317-81)

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc.,  
BRATISLAVA, GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA

## (54) Spôsob výroby homopolyméru a/alebo kopolyméru vinylchloridu

1

2

Spôsob výroby homopolyméru a/alebo kopolyméru vinylchloridu s olefinicky nenasýtenými komonomérmi, prostý alebo len s malým obsahom defektných častíc, tzv. rybích ôk, voľnoradikálovou homopolymerizáciou alebo kopolymerizáciou pri teplote 5 až 80 °C, spravidla v suspenzii za spolupôsobenia pomocných látok tak, že sa na reakčný priestor homopolymerizácie a/alebo kopolymerizácie pred privedením východiskových surovín alebo aspoň pred privedením iniciátora alebo zmesi iniciátorov nechá pôsobiť aspoň jedným polymerizačným inhibítorom a/alebo aspoň jednou látkou s antioxidantným účinkom (fenoly, oxid siričitý, hydrosiričitany ap.). Tieto látky sa potom s výhodou odstránia z reakčného prostredia, pričom po pridaní potrebných reakčných komponentov a nastavení reakčných podmienok sa uskutoční polymerizácia a/alebo kopolymerizácia vinylchloridu. Po jej ukončení sa prípadne navyše pridajú inhibítory alebo oxidačné látky a suspenzia sa spracuje.

Vynález sa týka takého spôsobu výroby homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu s olefinicky nenasýtenými komonomérmí, ktorým sa úplne alebo aspoň v podstatnej miere zabráni tvorbe nežiadúcich defektných častíc produktu, ktoré sú bežnými spracovateľskými technológiami prakticky nespracovateľné a prejavujú sa vo výrobkoch ako tzv. „rybie oká“.

Dávnym problémom homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu, určených hlavne na náročné aplikácie, ako fólie a zvlášť transparentné fólie a ďalšie transparentné výrobky, ďalej izolácie káblov, ap., sú „rybie oká“ (Fish-eyes, Fischaugen). Sú to také častice v práškovom PVC a kopolyméroch vinylchloridu, ktoré nie sú schopné želatinizácie za podmienok spracovania vlastného homopolyméru alebo kopolyméru, neabsorbujú zmäkčovadlo, a preto tvoria diskkrétne gelové častice vo finálnom výrobku — „rybie oká“, ktoré ako nehomogénne agregáty vo finálnom výrobku významne zhoršujú jeho fyzikálno-mechanické, zvlášť pevnostné, transparentné a estetické vlastnosti. Preto predmetom mnohých štúdií a vynálezov je hľadanie vplyvov reakčných parametrov na tvarbu „rybích ôk“ a ciest na zabránenie či potlačenie ich tvorby.

Tak podľa USA pat. 3 627 742 suspenzný PVC vzniká bez väčšieho počtu „rybích ôk“ pri použití alkanolamínov a esterov viacmocných alifatických alkoholov s vyššími nenasýtenými kyselinami ako pomocných látok do prostredia suspenznej polymerizácie podobne (DAS 1 076 374), ako aj prísady dispergátorov na báze kondenzátov polyetylénglykol-diglycidyléter bisfenolu A (USA pat. 3 055 876, V. Brit. pat. 899 413) alebo iných disperzných činidiel, ako napr. polyvinylpyrolidónu so sekundárnymi dispergátormi (USA pat. 2 890 199), ako sú polyoxyetylénsorbitanmonolaurát, glycerolmonolaurát ap.

Ďalej prísady suspenzných činidiel, ako lineárneho polyvinylalkyléru (USA pat. 2 886 552) do prostredia polymerizácie alebo organických zlúčenín fosforu (USA pat. 3 026 308). Niektoré z uvedených spôsobov znižujú tvorbu „rybích ôk“, ale sú málo účinné, ak sa po každej várke homopolyméru alebo kopolyméru dôkladne nevyčistia autoklávy od zvyškov polymérov, zvlášť inkrustov na stenách autoklávov, miešadla a jímokach. Aby však pracnosť pri čistení autoklávov bola čo najnižšia, hľadali sa spôsoby, ako zabrániť alebo aspoň znížiť tvorbu inkrustov a iných úsad makromolekulových látok v polymerizačných autoklávoch. Takým je aj spôsob s použitím kombinácií alkálií s anorganickými oxidačnými činidlami (prihl. pat. NSR 2 224 144), ako sú manganistany, dusičnany, oxidy dusíka ap., ako aj natretie vnútorných stien autoklávu pred polymerizáciou najmenej jednou polárnou látkou, ako sú organické kyslíkaté, dusíka-

té a sírne zlúčeniny, spolu s aniónaktívnymi alebo neiónovými povrchovoaktívnymi látkami (prihl. pat. NSR 2 044 259), ako aj iné spôsoby zabránenia tvorby inkrustov na stenách úpravou ich povrchu a prísad do reakčného prostredia (belgické pat. 851 716, 849 176; USA pat. 3 778 423). Účinné spôsoby na zabránenie tvorby úsad polymérov na vnútorných stenách polymerizačných zariadení sú pri prvej aplikácii čiastočne navyše účinné aj na znižovanie tvorby „rybích ôk“ v produkte, ale v ďalších je už ich účinok zanedbateľný a navyše aplikované nátery a chemikálie môžu nepriaznivo ovplyvniť teplotnú stabilitu, hladinu nečistôt v produkte ap.

Pozoruhodný je spôsob použitia prísad antioxidantov, ako 2,6-di-terc-4-metylfenolu pri suspenznej polymerizácii vinylchloridu (DAS 1 269 350) na zvýšenie sytavosti a tepelnej stability produktu. Za trochu pozmeneného spôsobu aplikácie môže tiež navyše znížiť tvorbu „rybích ôk“. Podobne je tomu aj v ďalšom prípade (USA pat. 3 494 906), ktorý využíva redukčné činidlá (sulfity, bisulfity, hydrosulfity, formaldehyd, formaldehydsulfoxyláty a kyselinu askorbovú) na vyčistenie regenerovaného vinylchloridu.

Avšak pre zabezpečenie výroby suspenzného PVC s dobrou tepelnou stabilitou, farbou, granulometrickým zložením, pórovitosťou a nízkym obsahom „rybích ôk“ sa navrhuje spôsob (pat. prihl. NSR 2 128 393), ktorý v základnej receptúre vedľa iniciátorov a ochranného koloidu využíva prísady alifatických alkoholov  $C_8-C_{18}$  a kyselinou olejovou aspoň parciálne esterifikovaného sorbitolu a po dosiahnutí minimálne 50 % konverzie vinylchloridu prídanie 0,005 až 0,1 % hmot. organického redukčného činidla, zo skupiny bisfenol A, hydrochinón alebo sulfoxylát formaldehydu. Ide o zaujímavú technológiu, ale nevýhodou pridávania redukčného činidla pred ukončením polymerizácie vinylchloridu je spomalenie, prípadne až zastavenie polymerizácie, lebo redukčné činidlá spravidlá atakujú iniciátor, čo si vyžaduje regenerácie väčšieho množstva vinylchloridu. Ďalej síce podstatne nižší počet „rybích ôk“ ako v produkte z várok bez redukčných činidiel, ale absolútne ešte dosť vysoký na požadovanú vynikajúcu kvalitu suspenzného PVC. V neposlednom rade, dávkovanie pomerne malých množstiev redukčných činidiel do reakčného prostredia pri zvýšenom tlaku si spravidla vyžaduje osobitné zariadenie. A tak nedostatky známych postupov rieši, odstraňuje a prednosti využíva spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby homopolyméru a/alebo kopolyméru vinylchloridu s olefinicky nenasýtenými komonomérmí, prostých alebo len s minimálnym obsahom častíc vytvárajúcich pri spracovaní tzv. rybie oká, hlavne voľnoradikálovou

suspensnou homopolymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou vinylchloridu pri teplote 5 až 80 °C, spravidla za spolupôsobenia pomocných látok, ako ochranných koloidov, dispergátorov, regulátorov molekulovej hmotnosti, organických redukčných činidiel a vyšších alifatických alkoholov, uskutočňuje sa tak, že na reakčný priestor homopolymerizácie a/alebo kopolymerizácie sa pred pridaním východiskových surovín alebo najneskoršie pred privedením iniciátora alebo zmesi iniciátorov pôsobí aspoň jedným polymerizačným inhibítorom a/alebo aspoň jednou látkou s antioxidačným účinkom, pričom tieto látky sa potom s výhodou z reakčného prostredia odstraňujú a po pridaní komponentov a nastavení reakčných podmienok sa uskutočňuje homopolymerizácia a/alebo kopolymerizácia vinylchloridu, po jej ukončení sa do vytvorenej suspenzie prípadne opätovne pridá inhibítor a/alebo látka s antioxidačným účinkom a suspenzia sa spracuje.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je úplné alebo aspoň podstatné potlačenie tvorby „rybích ôk“ v polymerizácii alebo kopolymerizácii vinylchloridu, minimálna spotreba ľahko dostupných polymerizačných inhibítorov, ako aj látok s antioxidačným účinkom, odpadá potreba úplne dokonalého čistenia autoklávov po každej várke, znižuje sa tvorba úsad polymérov na vnútorných stenách autoklávov a armatúr, odpadá riziko extrémne vysokej tvorby „rybích ôk“, ktoré by mohli „znečistiť“ ďalšiu suspenziu homopolymérov alebo kopolymérov v následných fázach technologického spracovania až po expedíciu produktov. V neposlednom rade zvyšuje sa termická stabilita polymérov a kopolymérov pri zachovaní ostatných vynikajúcich fyzikálno-mechanických parametrov.

Ako komonoméry pre kopolymerizáciu s vinylchloridom prichádzajú do úvahy vinylacetát, vinylpropionát, vinylidénchlorid, vinylalkylétery, alkylakryláty, hlavne etylakrylát, butylakrylát, 2-etylhexylakrylát, hydroxyetylakrylát, alkylmetakryláty, hlavne metylmetakrylát, maleinanhydrid, alkylestery kyseliny maleinovej alebo alkylestery kyseliny itakónovej, fumarovej, olefiny C<sub>2</sub> až C<sub>6</sub>, hlavne etylén, propylén, n-butény a izobutén, ako aj diény s izolovanými i konjugovanými dvojitými väzbami.

Volnoradikálové iniciátory sa môžu použiť buď vopred pripravené, alebo dokonca aj vytvárané „in situ“, pričom vhodné je aplikovať aj zmesi iniciátorov a zmesné iniciátory. Zvlášť vhodné sú iniciátory na báze dialkylperoxydikarbonátov, pričom alkylly môžu byť rovnaké, alebo rozdielne, tiež cykloalkylly, dialkylperoxydy, ako napr. dialauroylperoxid, dikapryloylperoxid, terc-butylperoxy-pivalát, diaryloylperoxydy, zmesné peroxydy obecného vzorca R<sub>1</sub>OCO—OO—COR<sub>2</sub>, v ktorom R<sub>1</sub> je alkyl C<sub>2</sub> až C<sub>20</sub>, R<sub>2</sub> = fenyl, dichlórfenyl, alkylfenyl; 2,2'-azo-

-bis-izobutyronitril, alfa, alfa'-azo-dicyklohexánkarbonitril, acetylcyklohexánsulfonylperoxid a ďalšie známe volnoradikálové iniciátory a redox-iniciátory, používané na homopolymerizáciu a kopolymerizáciu vinylchloridu.

K pomocným látkam patria ochranné koloidy, ku ktorým patria emulgátory a dispergátory. Z nich hlavne deriváty celulózy, ako alkylhydroxycelulóza, napr. hydroxyetylcelulóza, hydroxybutylcelulóza, hydroxypropylmetylcelulóza, potom alkylcelulóza, ako metylcelulóza, ďalej karboxymetylcelulóza, polyvinylpyrolidón, polyvinylalkohol, parciálne zmydelnený polyvinylacetát, kopolymér vinylacetát-maleinanhydrid, styren-maleinanhydrid, želatina, pektín, kyselina polyakrylová a jej soli, estery polyetylén-glykolov a pod.

Ďalej sekundárne dispergátory alebo stabilizátory suspenzie, ako parciálne zmydelnené tuky, parciálne esterifikované polyoly, parciálne alebo úplne esterifikovaný sorbitol nasýtenými i nenasýtenými vyššími mastnými kyselinami, polyetoxylované sorbitové estery, polyetylén-glykolestery, močovinoformaldehydové polykondenzáty, terc-butylovaný pentaerytritol a dipentaerytritol.

Ďalšími pomocnými látkami môžu byť regulátory molekulovej hmotnosti, ako trichlóretylén, chloroform a tetrachlórmethán, menej vhodné sú alifatické aldehydy. Potom redukčné činidlá, ako alkylfenoly, najmä 2,6-di-terc-butylfenol, organické fosfity, hydrosiričitany, formaldehydsulfoxyláty, kyselina askorbová a polyetylénpolyamíny. Z vyšších alifatických alkoholov prichádzajú do úvahy nasýtené i nenasýtené alkoholy C<sub>8</sub> až C<sub>20</sub>, menej vhodné sú alkoholy C<sub>4</sub> až C<sub>6</sub>, cyklohexanol a alkylcyklohexanol.

Pod pojmom reakčný priestor homopolymerizácie a/alebo kopolymerizácie sa rozumie okrem objemu priestorov, v ktorom sa uskutočňuje hlavná reakcia, predovšetkým vnútorné steny zariadenia, teda vnútorné steny reaktorov, autoklávov, povrch miešadiel, jímok, čidiel, ventilov, vrátane poistného ventilu a ďalších povrchov, s ktorými môže prísť do kontaktu reakčné prostredie polymerizácie alebo kopolymerizácie.

Polymerizačné inhibítory alebo „lapače“ radikálov sú dobre známe, ale medzi najvhodnejšie pre účely spôsobu podľa tohto vynálezu sú hlavne vodorozpustné inhibítory, ako hydrochinón, bisfenol A, 8-hydroxychinolín, benzochinón, N-nitrofenylhydroxyamínamóniová soľ, ale tiež ďalšie inhibítory, ako nitroarmáty, najmä nitrobenzén a nitrotoluén, terc-butylkatechol a antrachinón. Menej vhodné je ftalocyanínové farbivo, negrozínová čerň a fenotiazín.

Látkami s antioxidačným účinkom, vhodnými pre spôsob podľa tohto vynálezu je fenol, monoalkyl- až polyalkylfenoly, kumylfenol, organické fosfity, ako trietylfosfit, tributylfosfit, organické fosfonáty, oxid siri-

čitý, hydrosiričitany, ako hydrosiričitan sodný, hydrosiričitan draselný, hydrosiričitan vápenatý, kyselina askorbová. Pravda, vhodnejšie sú technicky ľahko dostupné a aspoň čiastočne vodorozpustné antioxidantné látky.

Polymerizačnými inhibítormi a/alebo antioxidantnými látkami sa môže pôsobiť priamo, ale vhodnejšie je v rozpustenej forme v rozpúšťadle, najlepšie v demineralizovanej alebo aspoň v pitnej vode. Použitie organických rozpúšťadiel je tiež vhodné, ale všestranne náročnejšie. Na aplikáciu inhibítorov či antioxidantných činidiel možno využiť aj priamo vodnú fázu na jednotlivé várky, avšak treba dbať, aby sa iniciátor pridal neskôr, lebo časť iniciátora by sa znehodnotila a navyše by sa prakticky nedostavil pozitívny účinok. Ak sa javí technicky jednoduchšie aplikovať inhibítory a antioxidantné látky do vodnej fázy jednotlivých várok, treba dbať na ich presné dávkovanie. Ak sa roztok pred vodnou fázou vypúšťa, resp. sa používa na vyplachovanie autoklávu, nie je zapotreby taká veľká presnosť dávkovania inhibítorov, resp. antioxidantných činidiel.

Ďalšie podrobnosti, ako aj výhody spôsobu výroby homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu podľa tohto vynálezu sú zrejme z príkladov.

#### Príklad 1

Do polymerizačného autoklávu o objeme 250 dm<sup>3</sup>, opatreného duplikátorom a vrtulovým miešadlom o počte 300 obr. min sa naváži 110 kg vodnej fázy, obsahujúcej 51 g metylhydroxypropylcelulózy (Methocel 50 F) a 27 g hydroxyetylcelulózy (Klucel J), 80 g parciálne zmydelneného tuku (priemerná mol. hmotnosť = 493; č. kyslosti = 4,3 miligramov KOH/g; číslo zmydelnenia = 1757,3 mg KOH/g; jódové číslo = 35,3 g jódu/100 g; % hmot. OH = 61; H<sub>2</sub>O = 0,24 perc. hmot.), 10 g oleylalkoholu, 120 g xylénového roztoku di-2-etylhexylperoxydikarbonátu o konc. 50 % hmot., 1,5 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu a po odstránení vzduchu 82 kg vinylchloridu. Nato za neustáleho miešania sa obsah autoklávu vyhreje na teplotu 52 °C a pri tejto teplote prebieha suspenzná homopolymerizácia vinylchloridu počas 8 h, kedy poklesne tlak o 0,3 MPa. Nato sa z autoklávu vypustí nespolymerizovaný vinylchlorid, suspenzia polyméru sa potom za premývania demineralizovanou vodou separuje a vysuší pri teplote 60 °C. Výťažok suspenzného polyvinylchloridu dosahuje 89 %. Jeho K hodnota je 69,8; sypná hmotnosť 540 g.dm<sup>-3</sup>; absorpcia zmäkčovadla 7 min. Sitovou analýzou stanovený zvyšok na site 0,250 mm dosahuje 0,4 % a zvyšok na site 0,063 mm činí 92 %. Prchavé látky tvoria 0,1 % hmot. „Rybíe oká“ stanovené metódou podľa ČSN 64 3200 tvoria 40 ks.

#### Príklad 2

Po vykonaní výroby suspenzného polyvinylchloridu postupom a vlastnosťami uvedenými v príklade 1, sa tento autokláv o objeme 250 dm<sup>3</sup> dvakrát prepláchol privedením po 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody. Nato sa do autoklávu tretíkrát dá 220 dm<sup>3</sup> vody, do ktorej sa ešte pridá 15 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu a 5 g fenolu. Za miešania pri teplote miestnosti tak počas 1 h pôsobí vodný roztok fenolov na zvyšky polymérov v autokláve, najmä na polymérradikály, adsorbovaný kyslík ap. nielen v inkrustoch a zvyškoch polymérov na dne, ale aj na stenách autoklávu. Potom sa autokláv vyprázdni, zbežne prepláchne vodou a prídajú všetky komponenty na polymerizáciu ako v príklade 1. Rýchlosť polymerizácie je podobná ako v príklade 1, podobne aj výťažok a fyzikálno-mechanické vlastnosti. Ešte vyššia je však termická stabilita tohto suspenzného polyvinylchloridu, najmä však „rybích ôk“ sú len 4 ks.

#### Príklad 3

Autokláv špecifikovaný v príklade 1 bez otvorenia a dôkladného vyčistenia sa po 12 várke homopolymerizácie vinylchloridu bežne opláchne vodou a potom sa napustí do neho 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody, do ktorej sa pridá 30 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu a 5 g hydrochinónu. Nato sa obsah autoklávu mieša počas 1 h a súčasne vyhrieva na teplotu 50 °C. Potom sa autokláv vyprázdni a bežne vypláchne vodou. Autokláv je tak pripravený na 13. várku, na ktorú sa použije podobná násada ako v príklade 1. Vysušený suspenzný polyvinylchlorid sa odváži a analyzuje. Pokus bol trikrát opakovaný, pričom počet „rybích ôk“ je ≤ 2 ks.

#### Príklad 4

Po vykonaní 13. várky (vybratí suspenzie), špecifikovanej v príklade 3, sa do autoklávu napustí 220 dm<sup>3</sup> vody a potom po 1 h zamiešaní sa vypustí z autoklávu do kanalizácie. Tým je autokláv pripravený na ďalšiu várku suspenznej polymerizácie vinylchloridu. Násada a postup prípravy je podobný ako v príklade 1. Rýchlosť polymerizácie, výťažok suspenzného polyvinylchloridu je takisto podobný, ale stanovením sa nachádza v produkte až 350 ks „rybích ôk“.

#### Príklad 5

Po vypustení suspenzie polyvinylchloridu, pripravenej spôsobom uvedeným v príklade 4 sa do autoklávu dá 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody s 10 g fenolu. Za miešania a postupného ohrevu počas 1 h na teplotu 50 °C sa potom obsah autoklávu vypustí a je tak pripra-

vený na 15. várku. Použije sa opätovne násada v množstve a zložení uvedenom v príklade 1. Po skončení homopolymerizácie získaný suspenzný polyvinylchlorid má len 3 ks „rybích ôk“.

#### Príklad 6

Po vypustení suspenzie polyvinylchloridu pripravenej spôsobom uvedeným v príklade 5 sa do autoklávu dá 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody a 30 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu a pri teplote 22 °C sa nechá miešať 1 h. Potom sa autokláv vyprázdni a je pripravený na 16. várku po vyčistení autoklávu. Použije sa opätovne násada v množstve a zložení uvedenom v príklade 1. Po skončení homopolymerizácie získaný polyvinylchlorid má 18 ks „rybích ôk“.

#### Príklad 7

Po vypustení suspenzie polyvinylchloridu pripravenej spôsobom uvedeným v príklade 6 sa do autoklávu dá 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody a 15 g monoetanolamínu a pri teplote 23 stupňov Celsia sa nechá miešať počas 1 h. Potom sa autokláv vypustí a je pripravený na 17. várku. Použije sa opätovne násada v množstve a zložení uvedenom v príklade 1. Po skončení homopolymerizácie získaný suspenzný polyvinylchlorid má 19 ks/g „rybích ôk“.

#### Príklad 8

Po vypustení suspenzie polyvinylchloridu pripravenej spôsobom podľa príkladu 5 sa dá do autoklávu trikrát po 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody a autokláv sa dôkladne premyje. Tak je autokláv pripravený na ďalšiu várku. Použije sa opätovne násada v množstve a zložení uvedenom v príklade 1. Po skončení polymerizácie sa nezreagovaný monomérny vinylchlorid odplyní a nato sa pridá do teplej suspenzie 10 g fenolu a za miešania sa nechá v autokláve ešte 30 min. Potom sa suspenzia vypustí, odfiltruje a vysuší. Získaný polyvinylchlorid má 25 ks/g „rybích ôk“.

#### Príklad 9

Po vypustení suspenzie PVC pripravenej podľa príkladu 1 sa autokláv opláchne vodou a naplní sa 220 dm<sup>3</sup> pitnej vody, do ktorej sa pridá 50 g rongalitu (leptacitu). Za miešania a postupného ohrevu počas 30 min na teplotu 50 °C sa potom obsah autoklávu vypustí, steny sa opäť spláchnu prúdom demineralizovanej vody a autokláv je pripravený na ďalšiu várku.

Použije sa opätovne násada v množstve a zložení uvedenom v príklade 1. Po skončení homopolymerizácie získaný produkt má 8 ks/g „rybích ôk“.

#### Príklad 10

Postupuje sa podobne ako v príklade 9, len ako antioxidantná, resp. redukčná látka miesto rongalitu (leptacitu) sa použije 16 g hydrazínhydrátu. Získaný suspenzný PVC má 5 ks/g „rybích ôk“.

#### Príklad 11

S využitím polymerizačného autoklávu charakterizovaného v príklade 1 sa po várke uvedenej v príklade 10 uskutočňuje kopolymerizácia vinylchloridu s propénom. Vsádzku tvorí 61 kg vinylchloridu, 5 kg propénu, 130 kg demineralizovanej vody so 66 g metylhydroxypropylcelulózy, 320 g dicetylperoxydikarbonátu a 3,3 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu. Kopolymerizácia sa uskutočňuje pri teplote 48 °C počas 15 h. Vyrobený suspenzný kopolymér má 36 ks/g „rybích ôk“.

V ďalšom pokuse za inak podobných podmienok, ale po predbežnom vymytí autoklávu pitnou vodou v množstve 220 kg, do ktorej sa dá 400 g vodného roztoku hydroslučičitanu sodného (s obsahom 2,8 % hmot. ako SO<sub>2</sub> a 0,65 % hmot. ako Ca) a potom po vypustení premyvacej vody sa nadávkujú ostatné komponenty suspenznej kopolymerizácie, má získaný suspenzný kopolymér 10 ks/g „rybích ôk“.

V treťom pokuse s použitím preplachovacej vody s obsahom 20 g fenolu sa získa kopolymér s obsahom 9 ks/g „rybích ôk“.

#### Príklad 12

Do autoklávu o objeme 15 m<sup>3</sup> opatreného lopatkovým miešadlom o počte otáčok 120/min sa naváži 7000 kg vodnej fázy s obsahom 0,095 % hmot. (počítané na vinylchlorid) hydroxypropylcelulózy a hydroxypropylmetylcelulózy ako dispergátorov, ďalej 0,08 perc. hmot. modifikátora a 0,065 % hmot. zmesi dilauroylperoxidu s di-2-etylhexylperoxydikarbonátom ako iniciátormi, 2 · 10<sup>-4</sup> % hmot. 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu a po odstránení vzduchu 5500 kg vinylchloridu. Polymerizácia sa uskutočňuje pri teplote 54 stupňov Celsia, pričom za 8 h poklesne pretlak o 0,3 MPa. Potom sa autokláv odplyní a suspenzia sa spracuje. Získaný suspenzný PVC o K-hodnote 68,5, sypnej hmotnosti 550 gramov/dm<sup>3</sup> má vyše 250 ks/g „rybích ôk“.

#### Príklad 13

Autokláv po vykonaní várky uvedenej v príklade 12 sa prepláchne demineralizovanou vodou v množstve 1000 kg, do ktorej sa pridá 150 g fenolu a nechá sa 30 min miešať. Potom sa preplachovacia voda vypustí do zásobníka suspenzie, kde sa navyše využije jej pozitívny účinok na zvýšenie teplotnej stability suspenzie PVC. Do tak-

to pripraveného autoklávu sa opätovne nadvádzajú suroviny a pomocné látky podobne ako v príklade 12. Polymerizácia prebieha takisto, podobne ako v príklade 12, získa sa suspenzný polymér o K-hodnote 68, sypnej hmotnosti 555 g/dm<sup>3</sup>, ale počte „rybích ok“ len 4 ks/g.

## Príklad 14

Postupuje sa podobne ako v príklade 13, len s tým rozdielom, že ako antioxidačná látka miesto fenolu sa použije 425 g adičného produktu formaldehydu s ditioničitanom sodným (rongalit C). Získaný suspenzný polyvinylchlorid má 11 ks/g „rybích ok“.

## PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby homopolyméru a/alebo kopolyméru vinylchloridu s olefinicky nenasytenými komonomérmi, prostých alebo len s minimálnym obsahom častíc vytvárajúcich pri spracovaní tzv. rybích oká, hlavne voľnoradikálovou suspenznou homopolymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou vinylchloridu pri teplote 5 až 80 °C, spravidla za spolupôsobenia pomocných látok, ako ochranných koloidov, dispergátorov, regulátorov molekulovej hmotnosti, organických redukčných činidiel a vyšších alifatických alkoholov, vyznačujúci sa tým, že na reakčný priestor homopolymerizácie a/alebo kopolymerizácie sa pred pridaním východiskových surovín alebo najneskôršie pred privedením iniciátora alebo zmesi iniciátorov pôsobí aspoň jedným polymerizačným inhibítorom a/alebo aspoň jednou látkou s antioxidač-

ným účinkom, pričom tieto látky sa potom s výhodou z reakčného prostredia odstránia a po pridaní komponentov a nastavení reakčných podmienok sa uskutoční homopolymerizácia a/alebo kopolymerizácia vinylchloridu, po jej ukončení sa do vytvorenej suspenzie prípadne opätovne pridá inhibítor a/alebo látka s antioxidačným účinkom a suspenzia sa spracuje.

2. Spôsob výroby homopolyméru a/alebo kopolyméru vinylchloridu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na reakčný priestor homopolymerizácie a/alebo kopolymerizácie vinylchloridu sa pôsobí aspoň jedným polymerizačným inhibítorom a/alebo aspoň jednou látkou s antioxidačným účinkom vo forme roztoku, s výhodou vo forme vodného roztoku, prípadne s využitím preplachovacej vody.