



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245 419

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 07 83
(21) /PV 5213 - 83/

(51) Int. Cl. 4

C 03 F 14/06

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 01 07 88

(75)
Autor vynálezu

LUKÁŠ RUDOLF ing. CSc., PRAHA;
PACOVSKÝ VLADIMÍR, ČERVENÝ ÚJEZD;
KOLÍNSKÝ MILOSLAV dr.ing.CSc.;
MICHALCOVÁ JAROSLAVA ing.;
PALEČKOVÁ VĚRA ing.;
ŠEVČÍK STANISLAV ing. CSc.;
TYRÁČKOVÁ VĚRA RNDr., PRAHA

(54)

Způsob snižování vzniku nezpracovatelných
částic a inkrustací při polymeraci
a kopolymeraci vinylových monomerů

Způsob snižování vzniku nezpracovatelných částic a inkrustací při polymeraci a kopolymeraci vinylových monomerů, zejména homopolymeraci vinylchloridu, polymeraci vinylchloridu s přídatnými látkami, zvláště s nízkomolekulárními a vysokomolekulárními změkčovadly a kopolymerem ethylen-vinylacetát a kopolymeraci vinylchloridu, ve vodné suspenzi, který spočívá v tom, že se polymerace a kopolymerace provádí v přítomnosti dialkyletherů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé větvené či nevětvené alkyly obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, samotných nebo jejich směsí, a/ nebo cykloalkyletherů obecného vzorce II.



kde R značí alkyl obsahující 4 až 6 atomů uhlíku samotných nebo jejich směsí, s výhodou v přítomnosti diethyl- a terc-butylmethyletheru nebo tetrahydrofuranu, v množství do 20% hmot., vztaženo na hmotnost vinylového monomeru.

Vynález se týká způsobu snižování vzniku nezpracovatelných částic a inkrustací polymeračního zařízení při polymeraci a kopolymeraci vinylových monomerů, zejména homopolymeraci vinylchloridu, polymeraci vinylchloridu s přídavnými látkami, zvláště s nízkomolekulárními a vysokomolekulárními změkčovadly a kopolymerem ethylen-vinylacetát a kopolymeraci vinylchloridu.

Homopolymerace a kopolymerace vinylchloridu ve vodných dispersích, známé jako suspensní, mikrosuspensní a emulsní polymerace, jsou nejrozšířenějšími polymeračními postupy výroby polyvinylchloridu /PVC/ a kopolymerů vinylchloridu. Z těchto polymeračních postupů je suspensní homo- a kopolymerace vinylchloridu nejvýznamnější, neboť fyzikálně-chemické vlastnosti homo- a kopolymerů vinylchloridu lze u tohoto postupu v širokých mezích ovlivňovat změnou polymeračních podmínek.

V průběhu homo- a kopolymerací vinylchloridu se jak na stěnách reaktorů, tak i na míchadlech a případně i na povrchu zpětných chladičů vinylchloridových par vytvářejí polymerní nánosy. Tento pochod, zvaný inkrustace polymeračních zařízení, výrazně snižuje při opakovaných výrobních cyklech intenzitu přestupu tepla mezi tepelným médiem ve stěnách reaktorů i míchadlech a polymerační směsí v reaktorech, resp. snižuje chladičí účinnost zpětných chladičů vinylchloridových par. V důsledku toho se zhoršuje ovladatelnost tepelného režimu homo- a kopolymerace vinylchloridu a dochází ke zhoršení kvality vyráběného produktu. Rostoucí inkrustace též nepříznivě

ovlivňuje hydrodynamiku míchání polymerační směsi a umožňuje tvorbu heterogenních částic, které se při zpracování homo- a kopolymerů mohou projevovat jako nezpracovatelné částice, tzv. "rybí oka". Jejich přítomnost ve zpracovávaných polyme- rech zhoršuje zejména mechanické vlastnosti, kvalitu povrchu, vzhled a transparentnost hotových výrobků. Inkrustace tak způsobuje periodické odstavení technologického zařízení na dobu nutnou k jeho dokonalému vyčištění a výrazně tím ovliv- ňuje ekonomiku výrobního procesu na dané polymerační lince.

K inkrustaci polymeračních zařízení dochází jak při radi- kálové, tak i aniontové a koordinační homo- a kopolymeraci vinylchloridu. Je zřejmé, že fyzikálním jevem, který inkrusta- ci zapříčiňuje, je adsorpce reakčních složek polymeračního systému. I v nejjednodušším provedení je však heterogenní po- lymerační systém homo- a kopolymerace vinylchloridu tvořen řa- dou polymeračních složek, a je proto obtížné určit, která ze složek je za inkrustaci přímo odpovědná a která ji pouze zprostředkovává, případně nejedná-li se o kombinovanou adsorp- ci více složek současně.

Reakční složky jsou při suspensní homo- a kopolymeraci vinylchloridu dispergovány ve vodné fázi a tyto disperse jsou stabilizovány anorganickými nebo organickými dispergačními či- nidly, např. vápenatou solí hydroxyapatitu, želatinou, etheri- fikovanými deriváty celulosy, vysokomolekulárním polyethylen- oxidem, částečně nebo úplně hydrolysovaným polyvinylacetátem nebo kopolymerem styrenu s maleinanhydridem. Tato činidla, známá též pod názvem ochranné koloidy, nejsou typickými povr- chově aktivními látkami a jejich stabilizující účinek spočívá v adsorpci na povrch dispergované organické fáze a tedy jak monomerní kapičky, tak i částice polymerů jsou jimi na svém povrchu obaleny.

Charakteristika adsorpčních sil jako např. jejich velikost nebo teplotní závislost není pro jednotlivé složky homo- a kopo- lymerace vinylchloridu známa. Podařilo se však prokázat, že vi- nylchlorid difunduje vodnou vrstvou ke kovovému povrchu stěn reaktoru, kde se sorbuje na povrchové atomy /Behrens H.: Angew. Makromol.Chem. 47, 97, 1975/. O adsorpci dispergačních činidel se předpokládá, že je závislá na jejich chemickém složení a

molekulové hmotnosti /Kaltwasser H. a kol.: Plaste Kaut. 26, 552, 1979/. Na hraniční ploše stěna-kapalina se adsorbují především vysokomolekulární látky, které obsahují v molekulách polární skupiny umožňující sorpci na povrchu stěn pomocí dipol-dipol vazeb. Obecně silnější inkrustaci na kovových plochách než na emailových plochách reaktorů lze vysvětlit silnější adsorpcí vinylchloridu a monomery nabotnalých polymerních částic na kovových plochách vlivem přítomných dispergačních činidel. Experimentálně byla adsorpce dispergačních činidel prokázána u hydroxypropylmethylcelulosity /Methocel/ zjištěním, že ve vrstvičce nánosu PVC se Methocel koncentruje do blízkosti kovového povrchu stěn /Glück P. a kol.: Mater. Plastice 13, 46, 1976/. Adsorpce makromolekul polymeru na stěny reaktoru je velmi silná, jestliže makromolekuly mají nižší teplotu než stěny reaktoru, adsorbované množství roste lineárně s molekulovou hmotností, při čemž se přednostně adsorbují vysokomolekulární částice ve srovnání s částicemi nízkomolekulárními. Nedostatečná koalescenční stabilita polymeračního systému podporuje adsorpci polymeračních složek. K agregaci nabotnalých částic polymeru nebo ke koalescenci monomerních kapek dochází při změně stability v celém systému nebo v některé jeho části. Vzhledem k tomu, že v průběhu homo- a kopolymerace vinylchloridu dochází jednak ke vzniku nové fáze vysrážením polymeru v monomerních kapkách při konverzi cca.1% a jednak k vymizení fáze absorpcí volných monomerů do polymerních částic při konverzi cca.1%, je zřejmé, že stabilita polymeračního systému, velikost mezifázového napětí, se během polymerace mění.

O vzniku a tvorbě inkrustace lze předpokládat, že bezprostředně po přidavku vinylchloridu /nebo i dalších komonomerů/ se na povrchu stěn reaktoru vytváří tenká vrstva sorbovaného vinylchloridu, jehož polymerací vzniká na stěnách primární vrstva polymeru. Na primární vrstvě se v průběhu polymerace vytváří sekundární vrstva usazováním částic homo- nebo kopolymerů vinylchloridu nabotnalých monomery. V hraniční vrstvě stěna-kapalina probíhá homo- nebo kopolymerace vinylchloridu v závislosti na difuzi monomerů. Patentované postupy snížení inkrustace eliminují vznik a tvorbu primární a sekundární vrstvy polymeru na stěnách reaktoru nebo snižují rychlost polymerace při vzniku primární vrstvy či polymerace v hraniční vrst-

vě stěna-kapalina. Látkami potlačujícími vznik a tvorbu primární a sekundární vrstvy jsou anorganické a organické látky, které se na kovové stěny adsorbují silněji než vinylchlorid, případně komonomery. Těmito látkami jsou např. alkalické hydroxidy, kysličník hlinitý /NSR pat. 2 709 053/, kyselina fosforečná a polyfosforečná /Jap. pat. 69 287, 1978/ nebo jejich soli /Jap. pat. 116 571, 1976/, alkalické křemičitany /NSR pat. 2 632 469/, kysličník křemičitý /Jap. pat. 14 789, 1978/, siloxany /NDR pat. 118 287/, deriváty celulosy /NSR pat. 2 930 757/, škrob /NSR pat. 2 522 473/, kopolymer isobutylem-maleianhydrid /Jap. pat. 52 986, 1977/, sulfonované dikarboxylové kyseliny /Jap. pat. 116 242, 1977/. Potlačování rychlosti homo-, kopolymerace vinylchloridu při tvorbě primární vrstvy a v hraniční vrstvě stěna-kapalina se dosahuje účinkem anorganických nebo organických inhibitorů radikálové polymerace vinylchloridu jako např. alkalickými dusitany /Jap. pat. 71 584, 1977/ nebo α -methylstyrenem /USA pat. 3 778 423/. K zesílení účinku se používají kombinace těchto látek a jsou buď nanášeny na vnitřní plochy polymeračních zařízení nebo jsou přidávány do polymeračních směsí na počátku nebo i v průběhu polymerace, jako např. aromatické polyoly /Jap. pat. 77 290, 1978/, diindolové deriváty /Jap. pat. 85 282, 1977/, triazolové deriváty /Jap. pat. 119 783, 1976/, různé typy barviv, zejména nigrosin /NSR pat. 2 801 219; Jap. pat. 73 887, 1979/, oxidované aromatické amíny /Jap. pat. 13 689, 1978/, kondenzáty aromatických aminů s fenoly /Jap. pat. 7 920 089, 1979/, polyamidy /Jap. pat. 124 086, 1977/, polyimidy a polyamidimidy /Jap. pat. 108 473, 1977/, případně působením plynů jako kysličníku uhelnatého, dusného, dusnatého, siřičitého nebo i butadienu /Jap. pat. 10 391, 1979; Jap. pat. 97 397, 1975/.

V úzkém vztahu k velikosti inkrustace polymeračních zařízení při suspenzní homo- a kopolymeraci vinylchloridu je výskyt obtížně zpracovatelných až nezpracovatelných částic v práškových homo- a kopolymerech vinylchloridu. Jejich přítomnost ve zpracovávaných polymerech zhoršuje zejména mechanické vlastnosti, kvalitu povrchu, vzhled a transparentnost hotových výrobků.

Struktura a mechanismus vzniku nezpracovatelných částic, definovaných jako částice, které nesnadno nebo vůbec nepřecházejí účinkem změkčovadel při zpracovávání polymeru do želatinovaného stavu, nebyly dosud jednoznačně vysvětleny, neboť v práškovém polymeru se obvykle vyskytuje jedna nezpracovatelná částice na přibližně 10^5 běžných částic suspensního polymeru.

Bez ohledu na dosud neznámý mechanismus vzniku nezpracovatelných částic popisuje patentová literatura řadu postupů vedoucích ke snížení množství nezpracovatelných částic v polymerech. Tyto postupy zároveň snižují inkrustaci polymeračních zařízení a jako příklad lze uvést: Působení přídavku jodu, bromu, alkalických jodidů, bromidů, thiokyanátů a isothiokyanátů do polymeračních směsí /Jap. pat. 12291, 1977/, působení přídavku acetylenických alkoholů, např. propargylalkoholu do polymeračních směsí /Jap. pat. 69 195, 1979/, působení organických barviv a cukrů /NSR pat. 2 631 325/, případně s přídavkem kovových solí, např. Nigrosin báze s chloridem mědným /NSR pat. 2 632 469/, působení dimethyldithiokarbamátu draselného s dusitanem sodným, případně s jodidem a dithiofosforečnou kyselinou či její soli /Jap. pat. 76 379, 1976; Jap. pat. 135 991, 1976/, působení přídavku polyfosforečnanu sodného a inhibitoru, např. N-nitrosofenylhydroxylaminu do polymerační směsí /Jap. pat. 87 491, 1977/, působení přídavku diazabicykloalkanů, tetrazadamantanů nebo tetrazatricykloalkanů do polymerační směsí /NSR pat. 2 806 649/, aplikace kyseliny fosforečné nebo polyfosforečné se sorbitolmonoestery mastných kyselin na povrch polymeračního zařízení /Jap. pat. 69 287, 1978/ nebo i úprava polymerační receptury jako např. polymerovat do 30 % konverse při pH reakční směsi 12,8 /NSR pat. 2 208 796/.

Většina uvedených látek, které se dosud používají k potlačení inkrustace a ke snížení množství nezpracovatelných částic mají nevýhodu v tom, že zůstávají v konečném produktu a tím ovlivňují více nebo méně jeho fyzikálně-chemické vlastnosti. Kromě toho působí negativně na rychlost polymerizace resp. kopolymerizace. Zmíněné nedostatky se nepříznivě projevují v ekonomice procesu.

Předmětem vynálezu je způsob snižování vzniku nezpracovatelných částic a inkrustací při polymeraci a kopolymeraci

vinylových monomerů, zejména homopolymeraci vinylchloridu, polymeraci vinylchloridu s přidavnými látkami, zvláště s nízkomolekulárními a vysokomolekulárními změkčovadly a kopolymerem vinyl-acetát a kopolymeraci vinylchloridu, který spočívá v tom, že se polymerace a kopolymerace provádí ve vodné suspenzi v přítomnosti dialkyletherů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé větvené či nevětvené alkyly obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, samotných nebo jejich směsí, a/nebo cykloalkyletherů obecného vzorce II,



kde R značí alkyl obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, samotných nebo jejich směsí, v množství do 20 % hmot. vztaženo na hmotnost vinylového monomeru. Množství přidávaného etheru do polymerační směsi závisí jednak na tom, zda je při dané receptuře polymerace či kopolymerace potlačována pouze inkrustace nebo inkrustace i tvorba nezpracovatelných částic, jednak na rozpustnosti etheru v polymerační směsi a velikosti vnitřního povrchu polymeračního zařízení.

Z dialkyletherů obecného vzorce I lze použít například běžně dostupných etherů jako je dimethylether, methylethylether, diethylether, di-n-butylether, diisopropylether, terc. - butylmethylether samotných nebo jejich směsí.

Z cykloalkyletherů obecného vzorce II se přednostně používá tetrahydrofuran.

Uvedeným způsobem suspensní homo- a kopolymerace vinylových monomerů v přítomnosti etherů obecného vzorce I a II, lze homopolymerovat a/nebo kopolymerovat známé vinylové monomery jako např. alkylakryláty /methyl-, ethyl-, butylakrylát/, alkylmethakryláty /methylmethakrylát/, vinylestery karboxylových kyselin /vinylacetát/, 1-olefiny /propen, 1- a 2- buteny/, akrylonitril, styren, vinylidenchlorid, N-vinylpyrrolidon, zejména pak vinylchlorid a to za známých polymeračních podmínek, při čemž vyrobené polymery se známým postupem izolují a zpracovávají.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

Výsledky uvedené v příkladech jsou přehledně shrnuty do tabulek I - IV, které dokumentují vliv kvality a kvantity etherů použitých podle vynálezu na potlačení inkrustace a snížení množství nezpracovatelných částic. Dále je z nich patrný vliv etherů na fyzikálně-chemické vlastnosti.

Příklad 1 - obecný předpis

Do nerezového duplikátorového reaktoru bylo nadávkováno 250 g vinylchloridu, 437 g destilované vody, 15 g vodného 3,8 % hmot. roztoku hydroxypropylmethylcelulosy, 12 g vodného 1 % hmot. roztoku hydroxidu sodného, 0,7 g dilauroylperoxidu a 0,223 g dicetylperoxydikarbonát /Liladox/. Polymerace byla vedena při teplotě 51 °C, 300 ot /min po dobu 6,5 h. Po ukončení polymerace byl získaný polymer 3x dekantován 3 dm³ destilované vody a odsát na fritě S 1. Polymer byl sušen na nerezových mísách vyložených filtračním papírem při 50 °C do konstantní hmotnosti.

Inkrustace byla stanovována vážením mechanicky odstraněného polymeru ze stěn reaktoru a míchadla po jejich vysušení a je procenticky vztahována na hmotnost vinylchloridu v polymerační násadě. Běžným postupem byly stanovovány molekulové hmotnosti, limitní viskozitní číslo, K_{hodnota} . Tepelná stabilita byla změněna v dusíku, při 180 °C na základě potenciometrického určení množství odštěpeného chlorovodíku. Množství nezpracovatelných částic bylo stanovováno standardní metodou podle ČSN 64 3200.

Příklady 2 - 14

Polymerace byla provedena stejným způsobem, jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že do polymerační násadby bylo přidáno různé množství dimethyletheru, methylethyletheru, diethyletheru, terc.-butylmethyletheru, di-n-butyletheru, diisopropyletheru a tetrahydrofuranu. Polymerace a získané polymery byly hodnoceny podobně jako v příkladu 1. Výsledky, jakož i přidávaná množství etherů jsou shrnuty v tabulkách I, II a IV.

Příklady 15 - 17

Polymerace byly provedeny stejným postupem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že polymerační ná sada obsahovala přídavek 50 g

polyesterového změkčovačla na bázi kyseliny adipové a 1,4-butandiolu /Palamoll/, příklad 15. Příklady 16 a 17 obsahovaly v polymerační násadě ještě přídavek 18 g diethyletheru, resp. 21,4 g terc. butylmethyletheru. Příklady byly vyhodnoceny podobně jako v příkladu 1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III.

Příklady 18 - 22

Polymerace byly provedeny stejným postupem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že polymerační ná sada obsahovala 14,4 g kopolymeru ethylen-vinylacetát /příklad 18, tab. III/. Příklady 19 - 22 /tab. III/ obsahovaly v polymerační ná sadě přídavek 18 g a 36 g diethyletheru, resp. 21,4 g a 42,8 g terc. butylmethyletheru. U příkladů 20 a 22 byl kopolymer ethylenvinylacetát předem rozpuštěn v příslušných etherech. Příklady byly vyhodnoceny podobně jako v příkladě 1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III.

Příklad 23

Do nerezového duplikátorového reaktoru bylo předloženo 250 g vinylchloridu, 22,5 g propenu, 1,65 g Liladoxu a ostatní složky v množstvích stejných jako v příkladě 1. Polymerace byla vedena při 51 °C, 500 ot /min 13,5 h . Zpracování kopolymeru a stanovení inkrustace, množství nezpracovatelných částic a K_{hodnot} bylo stejné jako v příkladě 1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III a IV.

Příklady 24 a 25

Polymerace byly provedeny stejným postupem jako v příkladě 23 s tím rozdílem, že polymerační ná sady obsahovaly přídavek 18 g diethyletheru, resp. 21,4 g terc.butylmethyletheru. Polymerace a získané kopolymery byly hodnoceny stejným postupem jako v příkladě 1 a 23. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III a IV.

Tabulka I

245 419

Vliv koncentrace diethyletheru /DEE/ a terc-butylmethyletheru /t-BME/ na velikost inkrustace a množství nezpracovatelných částic při suspensní polymeraci vinylchloridu

Příklad	Druh etheru	Množství etheru ^a [g] [%hmot.]	Konverse ^a [%]	Inkrustace ^a [%]	Počet nezpracovatelných částic na 1g polymeru
1	-	-	76,2	7,84	41
4	DEE	5	1,2	72,3	1,22
5	DEE	6	2,4	64,9	1,10
6	DEE	12	4,8	61,4	0,92
7	DEE	18	7,2	54,4	0,12
8	t-BME	4	1,6	75,1	1,61
9	t-BME	8	3,2	73,2	1,30
10	t-BME	16	6,4	70,8	0,83
11	t-BME	21,4	8,6	64,0	0,24

^a vztaženo na hmotnost vinylchloridu

Tabulka II

Vliv různých druhů dialkyl- a cykloalkyletherů na velikost inkrustace a množství nezpracovatelných částic při suspensní polymeraci vinylchloridu

Příklad	Druh etheru ^a	Množství etheru [g] [%hmot.] ^b	Konverse ^b [%mól] ^c [%]	Inkrustace ^b [%]	Počet nezpracovatelných částic na 1g polymeru
1	-	-	-	76,2	7,84
2	DME	11,2	4,5	6	72,1
3	MEE	15,0	6,0	6	68,8
7	DEE	18,0	7,2	6	54,4
11	t-BME	21,4	8,6	6	64,0
12	DBE	31,6	12,6	6	25,6
13	DIPE	24,8	9,9	6	42,5
14	THF	17,5	7,0	6	58,1

^a DME-dimethylether, MEE-methylethylether, DEE-diethylether, t-BME-terc.butylmethylether, DBE-di-n-butylether, DIPE-diisopropylether, THF-tetrahydrofuran

^b Vztaženo na hmotnost vinylchloridu

^c Vztaženo na moly vinylchloridu

Tabulka III

Vliv diethyletheru /DEE/ a terc.butylmethyletheru /t-BME/ na velikost inkrustace a množství nezpracovatelných částic při suspensi homo- a kopolymeraci vinylchloridu v přítomnosti polymerního změkčovačla Palamoll^a, kopolymeru ethylen-vinylacetát /EVA/ a propenu

Příklad	Přidavné látka [g]	[Xhmot.] ^b	Druh etheru [g]	[Xhmot.] ^b	Konverze ^c [%]	Inkrustace ^b [%]	Počet nezpra- covatel- ných čás- tic na 1g polymeru
15	Palamoll 50	20	-	-	64,9	4,2	370
16	Palamoll 50	20	DEE	18 7,2	52,9	1,4	6
17	Palamoll 50	20	t-BME	21,4 8,6	58,2	0,7	0
18	EVA 14,4	5,7	-	-	81,0	12,1	mnoho
19	EVA 14,4	5,7	DEE	18 7,2	78,7	1,0	cca. 1200
20 ^c	EVA 14,4	5,7	DEE	36 14,4	71,1	0,8	47
21	EVA 14,4	5,7	t-BME	21,4 8,6	74,5	4,36	cca. 600
22 ^c	EVA 14,4	5,7	t-BME	42,8 17,2	66,9	6,2	296
23	propen 22,5	9,0	-	-	83,5	0,12	malých rozměrů 36
24	propen 22,5	9,0	DEE	18 7,2	87,4	0,0	malých rozměrů 30
25	propen 22,5	9,0	t-BME	21,4 8,6	88,8	0,0	malých rozměrů 6

^aPalamoll- polyester kyseliny adipové a 1,4-butandiolu

^bVztaženo na hmotnost vinylchloridu

^cEVA předem rozpuštěna v příslušném množství DEE a t-BME

Tabulka IV

245 419

Vliv etherů na fyzikálně-chemické vlastnosti suspensního polyvinylchloridu

Příklad	Druh etheru ^a	Množství etheru [%hmot.] ^b	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Limitní viskozitní číslo	K _{hodnota}	Velikost spec. povrchu [m ² /g]
1	-	-	89	2,3	0,91	70,2	1,0
2	DME	4,5	92	3,3	0,95	67,3	0,88
3	MEE	6,0	85	3,4	0,97	66,2	1,12
4	DEE	1,2	110	3,4	1,04	69,9	0,56
5	DEE	2,4	92	3,4	0,95	69,2	0,99
6	DEE	4,8	110	3,5	1,03	66,9	1,18
7	DEE	7,2	88	3,5	0,87	60,5	1,15
8	t-BME	1,6	113	2,5	1,05	70,0	1,31
9	t-BME	3,2	105	2,5	1,01	69,4	1,43
10	t-BME	6,4	115	2,5	1,08	68,5	1,54
11	t-BME	8,6	122	2,6	1,14	68,0	1,68
12	DBE	12,6	80	3,4	0,82	61,2	3,70
13	DIPE	9,9	113	2,9	1,08	66,4	2,52
14	THF	7,0	68	3,4	0,71	58,1	0,73
23 ^c	-	-	-	-	-	53,8	-
24 ^c	DEE	7,2	-	-	-	49,3	-
25 ^c	t-BME	8,6	-	-	-	52,4	-

^a DME-dimethylether, MEE-methylethylether, DEE-diethylether, t-BME- terc-butylmethylether, DBE-di-n-butylether, DIPE-diisopropylether, THF-tetrahydrofuran

^b Vztaženo na hmotnost vinylchloridu

^c kopolymer vinylchloridu s propenem

Příklady 4 - 11 /tabulka I/ s různou koncentrací diethyletheru a terc.butylmethyletheru v polymerační směsi při homopolymeraci vinylchloridu dokazují, že k silnému potlačení inkrustace i tvorby nezpracovatelných částic dochází při přidavku těchto etherů do polymerační směsi v rozsahu koncentrací do 20% hmot., zejména do 7-9% hmot., vztaženo na hmotnost vinylchloridu. Pro potlačení inkrustace se jeví diethylether poněkud účinnějším než terc.butylmethylether, který však o něco silněji potlačuje tvorbu nezpracovatelných částic. Terc. butylmethylether snižuje méně konverzi vinylchloridu a hodnoty molekulárních parametrů PVC. Příklady 2 - 14 /tabulky I a II/ ukazují, že nevětvené dialkylethery potlačují inkrustaci silněji než větvené dialkylethery. Z cykloalkyletherů použitý tetrahydrofuran potlačuje ve srovnání s diethyletherem slaběji inkrustaci a prakticky stejně tvorbu nezpracovatelných částic /příklad 14, tabulka II/.

Podle vynálezu lze s výhodou polymerovat vinylchlorid v přítomnosti dalších přídatných látek jako např. nízko- a vysokomolekulárních změkčovadel či kopolymeru ethylen-vinylacetát. Příklady 15- 17 /tabulka III/ demonstrují vliv diethyletheru a terc.butylmethyletheru na velikost inkrustace a počet nezpracovatelných částic při suspensní polymeraci vinylchloridu v přítomnosti polymerního změkčovadla Palamoll, jenž je polyesterem kyseliny adipové a 1,4-butandiolu, přičemž terc. butylmethylether je ve srovnání s diethyletherem účinnější. Při suspensní polymeraci vinylchloridu v přítomnosti kopolymeru ethylen-vinylacetát je naopak účinnějším diethylether /příklady 18 - 22, tabulka III/. Při kopolymeraci vinylchloridu s propenem se jeví účinnějším a z hlediska zachování K_{hodnoty} i výhodnějším terc.butylmethylether /příklady 23 - 25, tabulky III a IV/.

Na připojeném obrázku je znázorněna časová závislost konverze $\bar{E}$ dehydrochlorace vzorků PVC měřená v dusíkové atmosféře při 180 °C.

Křivka 1 odpovídá PVC připravenému podle receptury použité ve vynálezu, ale bez přidavku etheru /příklad 1/ a křivky 2 - 5 s použitím etherů podle vynálezu, přičemž křivka 2 odpovídá PVC připravenému podle příkladů 11 /terc.-butylmethyl-

ether/, křivka 3 podle příkladu 7 /diethylether/, křivka 4 podle příkladu 12, 13 /di-n-butylether, diisopropylether/ a křivka 5 podle příkladu 14 /tetrahydrofuran/.

Z těchto dehydrochloračních měření vyplývá, že suspensní PVC připravené v přítomnosti etherů nemá zhoršenou tepelnou stabilitu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

245 419

Způsob snižování vzniku nezpracovatelných částic a inkrustací při polymeraci a kopolymeraci vinylových monomerů, zejména homopolymeraci vinylchloridu, polymeraci vinylchloridů s přídavnými látkami, zvláště nízkomolekulárními a vysokomolekulárními změkčovadly a kopolymerem ethylen-vinylacetát a kopolymeraci vinylchloridu, ve vodné suspenzi, vyznačený tím, že se polymerace a kopolymerace provádí v přítomnosti dialkyletherů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé větvené či nevětvené alkyly obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, samotných nebo jejich směsí, a/nebo cykloalkyletherů obecného vzorce II,



kde R značí alkyl obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, samotných nebo jejich směsí, s výhodou v přítomnosti diethyl- a terc. butylmethyletheru nebo tetrahydrofuranu, v množství do 20 % hmot., vztaženo na hmotnost vinylového monomeru.

1 výkres

