



## BREVET DE INVENTIE

(12)

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

(21) Nr. cerere: **92 - 01036**

(22) Data de depozit: **27.07.92**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:

29.07.93 BOPI nr.7/93

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:

31.10.94 BOPI nr. 10/94

(45) Data publicării brevetului:  
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr.

(62) Divizată din cererea:  
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr.

(87) Publicare internațională:  
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
RO 82172

(71) Solicitant: S.C.INCERCHIM S.A., Râmnicu Vâlcea, județul Vâlcea, RO

(73) Titular: S.C. OLTCHIM S.A., Râmnicu Vâlcea, județul Vâlcea, RO

(72) Inventatori: Pătrașcu Marian, Dumitru Florica Ileana, RO

### (54) Procedeu de polimerizare, în suspensie, a clorurii de vinil

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu de polimerizare a clorurii de vinil, prin care se obține PVC-S de calitate superioară, destinată prelucrării cu plastifiant (dry blend). Procedeu conform invenției constă în aceea că polimerizarea clorurii de vinil se realizează în prezența unui sistem binar de agenți de suspensie, format din 0,04 ... 0,10 % de preferință 0,05 ... 0,08 %, față de clorura de vinil alcool polivinilic, parțial saponificat (APV) acvasolubil, având gradul de hidroliză de 69,5 ... 75,5 % molar, vâscozitatea soluției apoase 4 % la

20°C de 4 ... 6 cP, absorbanța complexului colorat APV - I<sub>2</sub> - KI format de soluția apoasă de 0,1 % APV la 500 nm de 0,670 ... 0,880 și absorbanța soluției apoase de 0,15 % APV la 280 nm de 0,570 ... 0,870 și 0,04 ... 0,08% de preferință 0,05 ... 0,06 % față de clorura de vinil APV oleosolubil, având gradul de hidroliză de 35 ... 55 % molar și vâscozitatea soluției metanolice 20 % la 20°C de 5,5 ... 10,5 cP.

Revendicări: 1

RO 108964 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie obținându-se un polimer (PVC-S) destinat prelucrării cu plastifiant.

Sunt cunoscute o serie de procedee de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie, în prezența unor sisteme de agenți de suspensie, dintre care unul primar și ceilalți secundari. Agenții de suspensie sunt substanțe în general de tip macromolecular, acvasolubil sau oleosolubil și au rolul de a stabili împotriva coalescenței suspensia formată prin agitarea unui amestec de clorură de vinil și apă și de a imprima polimerului rezultat o anumită morfologie în conformitate cu necesitățile de prelucrabilitate și de utilizare a prelucratelor finite. Polimerizarea inițiată prin descompunerea în radicali sub influența temperaturii unui inițiator solubil în clorura de vinil are loc în picătura de monomer, iar natura, caracteristicile, cantitatea (concentrația) și numărul (combinația) agenților de suspensie utilizați influențează morfogeneza particulelor de PVC-S, determinând în final caracteristicile sale morfologice : porozitatea, forma particulelor, granulația, distribuția granulometrică și omogenitatea morfologică. Ca urmare, agenții de suspensie constituie principalul component receptural prin intermediul căruia se poate realiza dirijarea morfologiei policlorurii de vinil, în conformitate cu necesitățile de prelucrabilitate și de utilizare a prelucratelor finale.

Ca agenți de suspensie pentru polimerizarea clorurii de vinil se utilizează cel mai des diverse tipuri de eteri de celuloză și de alcooli polivinilici, parțial saponificați (APV). Aceste produse variază mult în ceea ce privește viscozitatea soluțiilor apoase sau în solvenți organici (cel mai adesea alcooli), tensiunea superficială, adsorbția la limita de separare a fazelor, capacitatea de stabilitate a suspensiei clorură de vinil-apă și capacitatea de interacțiune cu radicalii polimeri aflați în creștere.

Sunt cunoscute procedee care utilizează sisteme binare sau ternare de agenți de suspensie bazate pe eteri de celuloză, alcooli polivinilici (APV) sau amestecuri ale acestora. Toate acestea realizează salturi calitative importante în privința PVC-S, destinată prelucrării cu plastifiant în comparație cu

utilizarea unui singur agent de suspensie, eter de celuloză sau APV.

Dezavantajul principal al acestor procedee constă în faptul că gradul de îmbunătățire al caracteristicilor morfologice ale PVC-S este limitat. În al doilea rând, gradul de reproductibilitate al caracteristicilor calitative ale PVC-S în timp este relativ redus. În sfârșit, un alt dezavantaj constă în faptul că aceste procedee implică utilizarea unor sisteme complexe, de obicei ternare, de agenți de suspensie, iar consumul acestora este relativ mare.

S-a constatat acum că în cazul alcoolilor polivinilici gradul de hidroliză și greutatea moleculară, respectiv viscozitatea soluțiilor apoase 4% la 20°C, nu sunt suficiente pentru a le caracteriza din punct de vedere al utilizării lor în calitate de agenți de suspensie primari. Capacitatea de stabilizare a suspensiilor clorură de vinil-apă și de influențare într-un anumit sens a morfogenezei particulelor de PVC-S depind, pe lângă aceste două caracteristici, care evident trebuie să aibă anumite valori și o distribuție cantitativă cât mai restrânsă și de structura lanțului macromolecular al acestor APV. Astfel, au fost identificate două aspecte structurale de importanță majoră pentru caracteristica unui APV ca agent de suspensie, și anume modul de așezare a grupărilor hidroxil și, respectiv, acetat (în blocuri sau static) și prezența grupărilor cromofore de tipul  $-(CH=CH)_nC-$ , cu  $n = 1...3$ . Cantitativ, modul de așezare a grupărilor hidroxil și acetat se exprimă printr-un grad de așezare în blocuri denumit de noi "blocozitate", care se poate determina prin măsurarea absorbției maxime a complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în domeniul 450...550 nm, pornind de la presupunerea că la formarea acestui complex participă numai grupările acetat așezate în blocuri. În literatura de specialitate se arată că maximum de absorbție apare la 488 nm, dar noi am constatat că acest maxim apare în domeniul 450...550 nm, funcție de gradul de hidroliză și de greutatea moleculară ale APV. Capacitatea de stabilizare a suspensiei clorură de vinil-apă și capacitatea de influențare a caracteristicilor morfologice ale PVC-S, în sensul îmbunătățirii acestora, sunt cu atât mai mari cu cât absorbanta maximă a complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în

domeniul 450...550 nm este mai mare.

Grupările cromofore, sau mai corect spus segmentele cromofore de tipul  $-(CH=CH)_n-CO-$ , cu  $n=1-3$ , se pot determina cantitativ prin determinarea maximelor de absorbție ale unor soluții apoase 0,15% care apar în UV în domeniul 200...350 nm.

În principiu, pentru  $n=1$  maximul de absorbție apare la 210 nm, pentru  $n=2$  apare la 280 nm iar pentru  $n=3$  el apare la 320 nm. Dintre acestea cel mai important este maximul de la 280 nm, deoarece în mod obișnuit celelalte sunt destul de mici sau chiar imposibil de evidențiat. Proveniența grupărilor carbonil în sistemele menționate se poate pune pe seama utilizării de către producătorul de APV a unor adaosuri aldehidice la polimerizarea acetatului de vinil. La fel ca în cazul "blocozității" noi am constatat că odată cu creșterea absorbției soluției apoase 0,15% de APV în UV la 280 nm se mărește și capacitatea de stabilizare a suspensiei clorură de vinil-apă și capacitatea de îmbunătățire a morfologiei PVC-S destinată prelucrării cu plastifiant.

Invenția de față, având la bază constatările expuse, înlătură dezavantajul procedeelelor menționate anterior, prin faptul că în procesul de polimerizare a clorurii de vinil se utilizează un sistem binar de agenți de suspensie, constând dintr-un APV acvasolubil având gradul de hidroliză de 69,5...75,5% molar, viscozitatea soluției apoase 4% la 20°C de 4...6 cP, absorbanta complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în vizibil la 500 nm format, utilizând o soluție apoasă 0,1% de APV de 0,670...0,880 și absorbanta maximă a soluției apoase 0,15% în UV la 280 nm de 0,570...0,870 și care se utilizează în cantitate de 0,04...0,10%, de preferință 0,05...0,08% față de clorura de vinil, și un APV oleosolubil având gradul de hidroliză de 35...55% molar și viscozitatea soluției metanolice 20% la 20°C de 5,5...10,5 cP și care se utilizează în cantitate de 0,04...0,08%, de preferință 0,05...0,06% față de clorura de vinil. Scopul invenției de față este acela de a fabrica PVC-S, destinată prelucrărilor cu plastifiant având caracteristici morfologice radical îmbunătățite, cu grad mare de reproductibilitate al acestor caracteristici și cu reducerea consumului de agenți de suspensie. Problema pe care o

rezolvă invenția pentru atingerea scopului menționat constă în utilizarea unui sistem binar special de agenți de suspensie.

Avantajele procedeeului conform invenției constau în :

- îmbunătățirea radicală a caracteristicilor calitative ale PVC-S destinată prelucrării cu plastifiant : absorbția de plastifiant și sorbția ireversibilă se măresc, timpul de absorbție se reduce, densitatea netasată chiar în aceste condiții crește, spectrul granulometric se îngustează mult, conținutul de particule sticloase lipsite de porozitate, care, la prelucrare dau defectele cunoscute sub numele de "ochi de pește" se reduce, stabilitatea termică se mărește, iar demonomerizarea decurge mult mai ușor ;

- se reduce în mod semnificativ consumul de agenți de suspensie (v.tabel, pct.I.7) și se mărește gradul de reproductibilitate al caracteristicilor calitative ale PVC-S de la o șarjă la alta ;

- PVC-S obținută conform invenției posedă un grad înalt de uniformitate morfologică și se recomandă pentru toate tipurile de prelucrări cu plastifiant ("dry blend"), inclusiv pentru obținerea de izolații ale cablurilor electrice.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Într-o autoclavă cu capacitatea de 20 m<sup>3</sup>, prevăzută cu manta și agitator, s-au încărcat 10800 kg apă demineralizată și sub agitare 3,5 APV având gradul de hidroliză de 69,8% molar, viscozitatea soluției apoase 4% la 20°C 5,1 cP, absorbanta complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în vizibil la 500 nm, format de o soluție apoasă 0,1% de APV de 0,682 și absorbanta soluției apoase 0,15% în UV la 280 nm de 0,870; 20 l soluție metanolică 25% de APV având gradul de hidroliză de 40% molar și viscozitatea soluției metanolice 20% la 20°C de 8,8 cP, 1 kg de peroxid de lauroil, 2,2 kg de dietilhexilperoxidcarbonat sub formă de soluție 45% în tetraclorură de carbon. După proba de presiune (cu N<sub>2</sub>) și vacuumare la 250 nm coloană Hg presiune remanentă în autoclava cu agitatorul oprit, s-au introdus 6500 kg clorură de vinil. Polimerizarea s-a condus sub agitare la 52°C, până când presiunea a scăzut la 5 at, moment în care în

autoclavă s-au injectat sub presiune de azot 0,650 kg de antioxidant fenolic sub formă de soluție într-un solvent organic. Autoclava s-a degazat, s-a vacuumat, iar suspensia obținută s-a demonomerizat într-o coloană cu talere prin stripare cu abur sub vacuum, apoi s-a centrifugat, iar turta de polimer rezultată s-a uscat. S-au obținut 5900 kg de PVC-S cu caracteristicile calitative prezentate în tabel. S-a notat cu APV aqs.1 a, APV-ul acvasolubil (primar), iar cu APV ols. APV-ul oleosolubil (secundar).

**Exemplul 2.** S-a repetat procedura din exemplul 1, cu diferența că apa demineralizată s-a încărcat având o temperatură de 45°C, iar dietilhexilperoxidicarbonatul în cantitate de 2,4 kg substanță activă s-a introdus în autoclavă sub presiune de azot, după introducerea clorurii de vinil, renunțându-se la utilizarea peroxidului de lauroil.

Caracteristicile calitative ale polimerului obținut sunt prezentate în tabel. S-au menținut aceleași notații.

**Exemplul 3.** S-a repetat procedura din exemplul 1, cu diferența că APV-ul acvasolubil (primar), a fost utilizat în cantitate de 5 kg și a avut gradul de hidroliză de 75% molar, viscozitatea soluției apoase 4% la 20°C de 4 cP, absorbanta complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în vizibil la 500 nm, format de o soluție apoasă 0,1% de APV, de 0,850, iar absorbanta soluției apoase 0,15% în UV la 280 nm de 0,570.

Caracteristicile calitative ale polimerului obținut sunt prezentate în tabel. S-a notat cu APV aqs.1 b, APV-ul acvasolubil (primar).

**Exemplul 4 (de comparație).** S-a repetat procedura din exemplul 1, cu diferența că sistemul binar de agenți de suspensie a fost înlocuit cu un sistem ternar de agenți de suspensie, format din : 6,5 kg APV acvasolubil, având gradul de 75%, viscozitatea soluției apoase 4% la 20°C de 4 cP, absorbanta complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în vizibil la 500 nm de 0,410 și fără absorbantă în UV a soluției apoase 0,15%, 4,5 kg APV acvasolubil, având gradul de hidroliză de 80,5% molar, viscozitatea soluției apoase 4% la 20°C de 30,7 cP, absorbanta complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI în vizibil la 500 nm de 0,280 și fără absorbantă în UV a soluției apoase 15%, cel de al treilea APV fiind identic cantitativ și calitativ cu APV-ul oleosolubil din exemplul 1. APV-urile acvasolubile s-au notat cu APV aqs.2, și respectiv, cu APV aqs.2 b.

**Exemplul 5 (de comparație).** S-a repetat procedura din exemplul 4, cu diferența că APV aqs.2 a.a fost înlocuit cu 3,2 kg metilhidroxipropilceluloză, având conținutul de grupări metoxil de 26% molar, conținutul de grupări hidroxipropil de 7% molar și viscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 42 cP. Caracteristicile calitative ale polimerului obținut sunt prezentate în tabel. S-a notat cu MHPC metilhidroxipropilceluloza.

Caracteristicile calitative ale PVC-S, obținută în exemplele 1-5

Sistemul de agenți de suspensie/caracteristici PVC-S	Exemplul :				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
I.1. APV aqs.1 a, kg	3,5	3,5	-	-	-
I.2. APV aqs.1 b, kg	-	-	5,0	-	-
I.3. APV ols., l	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
I.4. APV aqs. 2 a, kg	-	-	-	6,5	-
I.5. APV aqs. 2 b, kg	-	-	-	4,5	4,5

1	2	3	4	5	6
I.6. MHPC, kg	-	-	-	-	3,5
I.7. Reducere I.1., I.2 față de I.4+I.5%	68,18	68,18	54,54	0,0	-
II.1. Valoare K	70,10	69,98	70,0	70,30	70,60
II.2. Densitate netasă g/cm <sup>3</sup>	0,498	0,510	0,485	0,458	0,410
II.3. Absorbție de plastifiant: - totală, p.DOP/100 p.PVC-S (%) - ireversibilă, p.DOP/100 p.(PVC- S(%)) - timp de absorbție, min.	120,0	116,0	118,0	110,0	104,0
II.4. Reziduuri % pe sitele de : - 0,063 nm - 0,100 nm - 0,160 nm - 0,250 nm - 0,315 nm	100,0 98,30 2,16 0,20 0,02	99,64 94,42 4,22 0,34 0,02	99,58 92,26 6,20 0,42 0,04	99,10 88,46 10,78 0,90 0,08	98,26 81,40 16,20 0,94 0,10
II.5. Conținut de "ochi de pește", nr/dm <sup>2</sup> folie la : - 3 min de vălțuire - 5 min de vălțuire - 7 min de vălțuire	16 5 0	24 9 2	22 7 1	40 13 6	48 16 8
II.6. Stabilitate termică, min: - pe valț la 180°C - Brabender la 200°	28,5 57,0	26,0 55,0	24,0 53,5	20,5 49,0	21,0 50,5
II.7. Conținut de clorură de vinil reziduală, ppm	2,0	5,0	4,0	14,0	22,0

### Revendicare

Procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie, în prezența unuia sau a doi inițiatori radicalici cu activități diferite și a unor agenți de suspensie, inclusiv prin șarjarea apei demineralizate preîncălzite, caracterizat prin aceea că procesul de polimerizare se desfășoară în prezența unui sistem binar de agenți de suspensie, format din :

a) un alcool polivinilic (APV) acvasolubil, utilizat în cantitate de

0,04...0,10%, de preferință 0,05...0,08% față de clorura de vinil și care are următoarele caracteristici:

5 - gradul de hidroliză : 69,5% molar ;  
- viscozitatea soluției apoase 4% la 20°C : 4...6 cP ;

- absorbanta în vizibil la 500 nm a complexului colorat APV-I<sub>2</sub>-KI, format de soluția apoasă 0,1% APV : 0,670...0,880;

10 - absorbanta în ultraviolet la 280 nm a soluției apoase 0,15% APV : 0,570...0,870; și

b) un alcool polivinilic oleosolubil,

**108964**

9

utilizabil în cantitatea de 0,04...0,08%, de preferință 0,05...0,06% față de clorura de vinil și care are următoarele caracteristici :  
-gradul de hidroliză : 35...55% molar;

10

- viscozitatea soluției metanolice 20%  
la 20°C: 5,5...10,5 cP.

5

Președintele comisiei de examinare : biolog Nicola Nicolin  
Examinator : chim. Novac Maria

Grupa 12

Preț lei 2390



Editare și tehnoredactare computerizată: Editura OSIM  
Tipărit la: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" SRL