



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

243950
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 14/06

[22] Prihlášené 17 08 84
[21] (PV 6244-84)

[40] Zverejnené 17 09 85

[45] Vydané 15 11 87

(75)
Autor vynálezu

RADOSA METÓD ing.; BOBULA STANISLAV ing., BOJNICE;
KOHŮT ANTON dipl. tech., DIVIACKA NOVÁ VES

(54) Spôsob výroby homopolyméru a kopolymérov vinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou

1

2

Vynález popisuje prípravu homopolyméru vinylchloridu alebo jeho kopolymérov s vinylacetátom alebo esterom kyseliny akrylovej s minimálnym obsahom častíc s veľkosťou do 200 nm, distribúciou veľkosti častíc 100 až 2 200 nm a prevážnym dielom častíc nad 400 nm, s výhodou nad 600 nm, kontinuálnou emulznou polymerizáciou monomérov pri teplote 38 až 60 °C v prítomnosti aniónnaktívneho emulgátora v množstve 15 až 25 g/l vodnej fázy, redox systému persíran draselný alebo amónny — formaldehysulfoxylát sodný, pričom vodná fáza uvádzaná do polymerizácie obsahuje prípadne násadový polydisperzný latex s distribúciou veľkosti častíc 20 až 1 200 nm v množstve 1 liter vodnej fázy a vodný roztok persíranu draselného alebo amónneho sa do vodnej fázy uvádza samostatne, vyznačujúci sa tým, že persíran draselný alebo amónny sa dávkuje v množstve 0,2 až 0,85 s výhodou 0,4 až 0,65 g/l vodnej fázy do turbulentného toku vodnej fázy pred jej vstupom do polymerizačného priestoru.

Vynález je možné použiť pri príprave latexov vinylchloridu a jeho kopolymérov s kontrolovanou veľkosťou častíc kontinuálnou emulznou polymerizáciou.

Vynález sa týka výroby homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou vo vodnom prostredí pri teplote 38 až 60 °C, pH = 7, v prítomnosti aniónaktívneho emulgátora, vodorozpustného iniciačného redox systému, regulátora pH. Získaný polymér vo forme latexu sa vyznačuje minimálnym obsahom častíc s veľkosťou do 200 nm, s prevažným podielom častíc nad 400 až 600 nm, s rozsahom distribúcie veľkosti častíc do 2 200 nm, a zníženým obsahom vodorozpustných látok.

Je všeobecne známe, že ustálený a hospodárny výrobný proces kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu a jeho komonomérov, z hľadiska zvýšených požiadaviek na kvalitu konečného produktu, vyžaduje pri stanovenej polymerizačnej teplote konštantnú požadovanú reakčnú rýchlosť, ktorej výsledkom má byť vysoká konverzia, požadovaná K-hodnota, distribúcia častíc, ktoré sú určujúcim faktorom pre koloidno-chemickú a tepelnú stabilitu, obsah sprievodných látok a určujú rozsah použitia konečného produktu.

Iniciácia polymerizačnej reakcie patrí k podstatným faktorom pri príprave homopolyméru a kopolymérov vinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou. Ako iniciátor sa používajú látky, ktoré sú schopné pri polymerizačnej teplote tvoriť radikály. K bežným iniciátorom patrí peroxid vodíka, persíran draselný, persíran amónny, organické peroxidy. Za účelom zvýšenia iniciácie sa používa kombinácia uvedených iniciátorov s redukčnými činidlami, tvoriacimi spolu tzv. redox systémy. K najznámejším patria peroxid vodíka — kyselina askorbová, persíran draselný — formaldehydsulfoxylát sodný, persíran amónny — formaldehydsulfoxylát sodný, persíran draselný alebo amónny — siričitan sodný alebo tiosíran sodný. Pri uvedených iniciačných redox systémoch sa používa malé množstvo tzv. prenášačov elektrónov, ako sú soli Fe, Cu, Mn, Cr, Co, Cs, Hg.

V priemyselnej praxi sa pri výrobe homopolyméru a kopolymérov vinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou v značnej miere používa vodorozpustný iniciačný redox systém persíran draselný alebo amónny — formaldehydsulfoxylát sodný za prítomnosti stopového množstva soli Fe. Jeho prednosťou je nenáročnosť na podmienky skladovania, dobrá a bezpečná manipulácia a ľahká dostupnosť, nedostatkom je relatívne pomalá — lenivá reakcia z hľadiska požiadaviek kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu.

Za účelom dosiahnutia a udržania požadovanej polymerizačnej rýchlosti sa používa zvýšené množstvo iniciátora, ktorý zvyšuje anorganický podiel v koloidnom systéme a vyžaduje zvýšené množstvo emulgátora, čoho dôsledkom je zvýšené množstvo

vodorozpustných podielov a častíc do 200 nm v konečnom produkte.

Podľa predkladaného vynálezu je možné pripraviť homopolymér vinylchloridu alebo jeho kopolymér s vinylacetátom alebo esterom kyseliny akrylovej s minimálnym obsahom častíc s veľkosťou do 200 nm, distribúciou veľkosti častíc 100 až 2 200 nm a prevažným podielom častíc nad 400 nm, s výhodou nad 600 nm, kontinuálnou emulznou polymerizáciou monomérov pri teplote 38 až 60 °C v prítomnosti aniónaktívneho emulgátora v množstve 15 až 25 g/l vodnej fázy, redox systému persíran draselný alebo amónny — formaldehydsulfoxylát sodný, pričom vodná fáza uvádzaná do polymerizácie obsahuje prípadne násadový polydisperzný latex s distribúciou veľkosti častíc 20 až 1 200 nm v množstve 15 až 100, s výhodou 25 až 75 g polyvinylchloridu na 1 liter vodnej fázy a vodný roztok persíranu draselného alebo amónneho sa do vodnej fázy uvádza samostatne, vyznačujúci sa tým, že persíran draselný alebo amónny sa dávkuje v množstve 0,2 až 0,85 s výhodou 0,4 až 0,65 g/l vodnej fázy do turbulentného toku vodnej fázy pred jej vstupom do polymerizačného priestoru.

Predložený vynález vychádza zo zistenia, že rýchlosť polymerizácie, iniciačná schopnosť redox systému persíran draselný alebo amónny — formaldehydsulfoxylát sodný pri kontinuálnej emulznej polymerizácii vinylchloridu a komonomérov závisí od spôsobu dávkovania iniciátora do reakčného prostredia. V bežnej priemyselnej praxi sa pri príprave homopolyméru a kopolymérov vinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou používa vodná fáza, ktorá obsahuje iniciačný redox systém persíran draselný alebo amónny — formaldehydsulfoxylát sodný. Pri použití tejto vodnej fázy prebieha polymerizácia vinylchloridu relatívne pomaly a nerovnomerne. Ďalej je tiež známy spôsob prípravy homopolyméru a kopolymérov vinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou tak, že sa používa vodná fáza, ktorá obsahuje z iniciačného redox systému len formaldehydsulfoxylát sodný. Roztok persíranu draselného alebo amónneho sa dávkuje samostatne priamo do polymerizačného zariadenia. I v tomto prípade prebieha polymerizácia vinylchloridu a komonomérov pomaly a nerovnomerne. Výsledný efekt v oboch prípadoch je, že iniciačný redox systém persíran draselný alebo amónny — formaldehydsulfoxylát sodný reaguje relatívne pomaly a výrazne nerovnomerne z hľadiska požiadaviek kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu a jeho komonomérov. Zvýšená reakčná rýchlosť sa dosiahne v oboch uvedených prípadoch, ak sa použije zvýšená koncentrácia persíranu draselného alebo amónneho vo vodnej fáze, t. j. 1 až 1,4 g/l, a množstvo iónogénneho emulgátora okolo

30 g/l. Pri týchto podmienkach kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu a komonomérov prebieha nepretržitá tvorba nových častíc, teda výsledný latex obsahuje prevažne častice do 200 nm s rozsahom distribúcie veľkosti častíc 20 až 1 200 nm.

Pri usporiadaní dávkovania iniciátora pri redox systéme persíran draselný alebo amónny — formaldehydsulfoxylát sodný do reakčného prostredia kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu podľa predloženého vynálezu dochádza k zmenám v priebehu polymerizačnej reakcie, ako i k zmenám v tvorbe a raste častíc. K tomu účelu bola použitá vodná fáza obsahujúca iónogénny emulgátor 15 až 25 g/l, sekundárny fosforečnan sodný 1,2 g/l, formaldehydsulfoxylát sodný 0,004 až 0,07 g/l, NaOH alebo NH_4OH na úpravu $\text{pH} \geq 7$.

Vodná fáza uvedeného zloženia sa dávkuje spolu s vinylchloridom do polymerizačného zariadenia. Súčasne sa samostatne do potrubia vodnej fázy, do jej turbulentného toku, pred vstupom do polymerizačného zariadenia dávkuje roztok persíranu draselného alebo amónneho v množstve 0,2 až 0,85 g/l vodnej fázy. Uvedené usporiadanie dávkovania iniciátora do reakčného prostredia kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu zaisťuje zvýšenú a rovnomernú polymerizačnú rýchlosť, odpovedajúcu požiadavkám kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu a jeho komonomérov, pri zníženej koncentrácii iniciátora pod 0,9 g/l a iónogénneho emulgátora na 25 až 15 g/l. V priebehu polymerizácie vinylchloridu a komonomérov podľa uvedeného, neprebieha už nepretržitá tvorba nových častíc, ale sa striedajú cykly tvorby nových častíc s rastom častíc.

K cyklickému vytváraniu nových častíc dochádza obvykle v 90 až 110 hodinových intervaloch.

Nové častice sa vytvoria v dôsledku toho, že rastom častíc, pri udržiavaní konštantnej sušiny disperzie, dochádza k znižovaniu celkového povrchu častíc nachádzajúcich sa v systéme. Tým súčasne klesá potreba emulgátora na stabilizáciu, pretože množstvo potrebného emulgátora je úmerné veľkosti povrchu stabilizovaného systému. V určitom čase sa v dôsledku tohto procesu systém začne javiť ako presýtený emulgátorom, t. zn. povrch častíc je pokrytý emulgátorom na 100 % a prebytočný emulgátor začne tvoriť micely, ktoré sú následne miestom vzniku nových polymérnych častíc. Tieto nové častice v pomerne krátkom čase zväčšia povrch systému, takže sa rýchlo odčerpá prebytočný emulgátor a cyklus sa opakuje. Dĺžka tohoto cyklu je okrem použitej koncentrácie emulgátora závislá aj na objeme polymerizačného zariadenia a objemovom prietoku surovín cez polymerizačné zariadenie, pretože tieto faktory určujú zdržnú dobu polymérnych častíc, v polymerizačnom zariadení.

Ako dôsledok uvedených zmien je posunutie distribúcie častíc z oblasti 20 až 1 200 nm do oblasti 100 až 1 800 nm, s minimálnym podielom veľkosti častíc do 200 nm a prevažným podielom veľkosti častíc nad 400 nm. Prítomné stopové množstvá soli Fe vo vodnej fáze a vinylchloride postačujú ako prenášače elektrónov. Obsah Fe vo vinylchloride alebo vodnej fáze nemá presiahnuť hodnotu 3,5 ppm, zvýšené množstvo má nepriaznivý účinok na koloidno-chemickú stabilitu latexu a tepelnú stabilitu hotového produktu.

Ďalšie rozšírenie distribúcie smerom k väčším časticiam podľa predloženého vynálezu sa dosiahne použitím uvedeného usporiadaného spôsobu dávkovania iniciátora, ak sa použije vodná fáza s polydisperzným násadovým latexom, s distribúciou veľkosti častíc 20 až 1 200 nm v množstve 5 až 15 perc. vzťahnuté na konečné množstvo polyvinylchloridu v produkovanom latexe. Použitá vodná fáza má nasledovné zloženie: 15 až 25 g/l iónogénneho emulgátora, 1,2 g/l sekundárneho fosforečnanu sodného, 0,004 až 0,07 g/l formaldehydsulfoxylátu sodného, 25 až 75 g polyvinylchloridu/l ako násadový latex, NaOH alebo NH_4OH na úpravu $\text{pH} = 7$. Dávkovanie vinylchloridu, vodnej fázy, roztoku persíranu draselného alebo amónneho, ako i ich koncentrácia, sú rovnaké, ako boli uvedené v predchádzajúcej časti predloženého vynálezu. Pri uvedenom usporiadaní dávkovania roztoku iniciátora do turbulentného toku vodnej fázy pred jej vstupom do polymerizačného zariadenia, pri použití vodnej fázy obsahujúcej polydisperzný násadový latex, sa dosiahne zvýšená a rovnomerná polymerizačná rýchlosť, odpovedajúca požiadavkám kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu a jeho komonomérov, pri zníženej koncentrácii iniciátora pod 0,9 g/l a iónogénneho emulgátora na 25 až 15 g/l.

V priebehu polymerizácie vinylchloridu a komonomérov, za použitia násadového latexu a usporiadaného dávkovania roztoku iniciátora, je potlačená tvorba nových častíc, prebieha prevažne rast prítomných častíc, ktorého výsledkom je distribúcia veľkosti častíc 100 až 2 200 nm, s minimálnym podielom častíc do 200 nm a prevažným podielom častíc nad 600 nm. Získaný latex v oboch uvedených prípadoch podľa predloženého vynálezu má dobrú koloidno-chemickú stabilitu, sušinu $49 \pm 2\%$, povrchové napätie 26 až 36 mN/m, distribúciu veľkosti častíc 100 až 1 800 až 2 200 nm, s minimálnym podielom častíc do 200 nm, prevažným podielom častíc nad 400 až 600 nm, konverzia vinylchloridu sa pohybuje od 92 do 96 %. So získaným latexom je možná bežná manipulácia, ako je čerpanie odstredivým a závitkovým čerpadlom, doprava potrubím, filtrácia, skladovanie za mierneho miešania, sušenie rozstrekovaním do

prúdu horúceho vzduchu, bez nebezpečie koagulácie. Hotový produkt — prášok polyvinylchloridu — obsahuje znížené množstvo prašných a vodorozpusťných podielov a vykazuje zlepšenú tepelnú stabilitu.

Príklady na objasnenie uvedeného postupu a predmetu vynálezu.

Príklad 1

Do 300 l podlhovastého tlakového autoklávu, opatreného chladiacim plášťom a lopatkovým miešadlom, naplneného na 80 až 90 % latexom emulzného polyvinylchloridu, sa kontinuálne za miešania dávkuje hodinovo 14 500 až 15 000 g vinylchloridu a 14 000 gramov vodnej fázy, obsahujúcej emulgátor alkylsulfonát sodný C_{12-18} 25 g/l, formaldehydsulfoxylát sodný 0,005 g/l, sekundárny fosforečnan sodný 1,3 g/l, demineralizovanú vodu a NaOH za účelom úpravy pH ≥ 7 .

Do turbulentného toku vodnej fázy, pred jej vstupom do polymerizačného autoklávu, sa dávkuje 400 g/h roztok persíranu amónneho o koncentrácii 25 g/l. Polymerizačná teplota 38 až 60 °C podľa požadovanej K-hodnoty. Konverzia 94 % hmot. Získa sa stabilná disperzia latexu polyvinylchloridu s obsahom sušiny 49 ± 2 %, K-hodnotou 50 až 80, povrchovým napätím 29 až 34 mN/m, distribúciou veľkosti častíc 100 až 1 800 nm, s minimálnym podielom častíc do 200 nm a prevažným podielom častíc nad 400 nm. Získaná emulzia polyvinylchloridu je na základe nastavenej konštantnej hladiny v autokláve regulačným ventilom rovnomerne odpúšťaná na ďalšie spracovanie.

Príklad 2

Do 300 l podlhovastého tlakového polymerizačného autoklávu, opatreného duplikátorom a lopatkovým miešadlom, naplneného na 90 % latexom polyvinylchloridu, sa kontinuálne za miešania rovnomerne dávkuje 14 000 až 13 500 g/h vinylchloridu, podľa množstva násadového latexu vo vodnej fáze, a 14 000 g/h vodnej fázy, obsahujúcej emulgátor alkylsulfonát sodný C_{12-18} 20 g/l, formaldehydsulfoxylát sodný 0,004 g/l, polydisperzný násadový latex 25 až 75 g/l, s distribúciou veľkosti častíc 20 až 1 200 nm, s prevažným podielom častíc do 200 nm, sekundárny fosforečnan sodný 1,3 g/l, demineralizovanú vodu a NH_4OH za účelom upravenia pH vodnej fázy ≥ 7 .

Do turbulentného toku vodnej fázy, pred jej vstupom do polymerizačného autoklávu, sa dávkuje 380 g/h roztoku persíranu draselného o koncentrácii 25 g/l. Teplota polymerizácie 38 až 60 °C podľa požadovanej K-hodnoty 50 až 80. Konverzia 96 % hmotových. Získaný koloidno-chemický stabilný latex polyvinylchloridu s obsahom sušiny 49 ± 2 %, povrchovým napätím 36 mN/m, distribúciou veľkosti častíc 100 až

2 200 nm, s minimálnym podielom častíc do 200 nm a prevažným podielom častíc nad 600 nm. Ďalší postup ako v príklade 1.

Príklad 3

Použije sa rovnaké zariadenie a zhodný postup práce, ako je uvedený v príklade 1. Do autoklávu, naplneného na 80 až 90 % latexom, sa kontinuálne dávkuje hodinovo 13 775 g vinylchloridu, 725 g vinylacetátu a 14 000 g vodnej fázy, obsahujúcej emulgátor alkylsulfonát sodný C_{12-18} 25 g/l, formaldehydsulfoxylát sodný 0,006 g/l, sekundárny fosforečnan sodný 1,2 g/l, demineralizovanú vodu, NH_4OH za účelom úpravy pH vodnej fázy ≥ 7 . Do turbulentného toku vodnej fázy, pred jej vstupom do polymerizačného zariadenia, sa dávkuje 400 g/h roztoku persíranu draselného o koncentrácii 25 g/l. Teplota polymerizácie 42 až 60 °C, konverzia 94 % hmotových. Získaná stabilná disperzia kopolyméru s obsahom sušiny 48 ± 2 %, s dobrou koloidno-chemickou stabilitou, s distribúciou veľkosti častíc 100 až 1 800 nm, s prevažným podielom častíc nad 400 nm.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 2. Do autoklávu, naplneného na 90 % latexom, sa kontinuálne dávkuje hodinovo 13 250 až 12 850 gramov vinylchloridu, 650 až 750 g butylakrylátu a 14 000 g vodnej fázy, obsahujúcej emulgátor alkylsulfonát sodný C_{12-18} 21 g/l, formaldehydsulfoxylát sodný 0,004 g/l, polydisperzný násadový latex 25 až 75 g/l, sekundárny fosforečnan sodný 1,3 g/l, demineralizovanú vodu a NH_4OH za účelom upravenia pH vodnej fázy ≥ 7 . Do turbulentného toku vodnej fázy, pred jej vstupom do polymerizačného autoklávu, sa dávkuje 380 g/h roztoku persíranu amónneho o koncentrácii 25 g/l. Teplota polymerizácie 45 až 60 °C, konverzia 96 % hmotových. Získa sa koloidno-chemicky stabilná disperzia kopolyméru s obsahom sušiny 49 ± 2 %, s distribúciou veľkosti častíc 100 až 2 200 nm, s minimálnym podielom častíc do 200 nm.

Porovnávaci príklad

Do 300 l podlhovastého tlakového polymerizačného autoklávu, opatreného chladiacim plášťom, lopatkovým miešadlom, naplneného na 80 až 90 % latexom E-PVC, sa kontinuálne za miešania dávkuje hodinovo 7 500 g vinylchloridu a 7 000 g vodnej fázy, obsahujúcej emulgátor alkylsulfonát sodný C_{12-18} 30 g/l, formaldehydsulfoxylát sodný 0,06 g/l, sekundárny fosforečnan sodný 1,3 g/l, NH_4H na úpravu pH = 7, demineralizovanú vodu, 1,2 g/l persíranu draselného. Teplota polymerizácie 35 až 55 °C,

konverzia 88 až 92 %. Získaný latex polyvinylchloridu má obsah sušiny 49 ± 2 %, K-hodnotu 50 až 80 povrchové napätie 26 až 29 mN/m, distribúciu veľkosti častíc 20 až 1 200 nm, s prevažným podielom častíc do

200 nm. Priebeh polymerizácie — nerovnomerná polymerizačná rýchlosť koloidno-chemická stabilita nerovnomerná, častý výskyt krupičkovitého podielu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby homopolyméru vinylchloridu alebo jeho kopolyméru s vinylacetátom alebo esterom kyseliny akrylovej s minimálnym obsahom častíc s veľkosťou do 200 nm, distribúciou veľkosti častíc 100 až 2 200 nm a prevažným podielom častíc nad 400 nm, s výhodou nad 600 nm, kontinuálnou emulznou polymerizáciou monomérov pri teplote 38 až 60 °C v prítomnosti aniónaktívneho emulgátora v množstve 15 až 25 g/l vodnej fázy, redox systému persíran draselný alebo amónny - formaldehydsulfoxylát sodný, pričom vodná fáza uvádzaná do po-

lymerizácie obsahuje prípadne násadový polydisperzný latex s distribúciou veľkosti častíc 20 až 1 200 nm v množstve 15 až 100 gramov s výhodou 25 až 75 g polyvinylchloridu na 1 liter vodnej fázy a vodný roztok persíranu draselného alebo amónneho sa do vodnej fázy uvádza samostatne, vyznačujúci sa tým, že persíran draselný alebo amónny sa dávkuje v množstve 0,2 až 0,85 s výhodou 0,4 až 0,65 g/l vodnej fázy do turbulentného toku vodnej fázy pred jej vstupom do polymerizačného priestoru.