



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229 186

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 01 83
(21) PV 537-83

(51) Int. Cl.³

C 08 F 114/06,
C 08 F 2/18

(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 01 01 86

(75)
Autor vynálezu

ZDRAŽIL JOSEF ing., BRNO, DOBEŠ MARTIN ing.,
SKALA OTTO ing., KOUBEK IVAN ing.,
VACEK ZDENĚK ing., NERATOVICE,
NOVOTNÁ VĚRA, BRNO,
DOSTÁL IVAN, TETČICE U BRNA

(54)

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu

Vynález se týká výroby polyvinylchloridu suspensní polymerací v přítomnosti iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy solí karbonových kyselin s 8 až 10 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasyčenou vazbou s kationty dvou a vícemocných kovů, přičemž tyto soli jsou tvořeny v polymeračním reaktoru. Dávkování nepatrného množství mastných kyselin do reaktoru se usnadní a zajistí se jeho provozní spolehlivost, jestliže se tyto kyseliny dávkují spolu s 0,1 až 15 hmotnostními %, tensidu nebo makromolekulárním emulgátorem, které jsou v těchto kyselinách rozpustné nebo s nimi mísitelné.

Přihláška vynálezu se týká způsobu výroby polyvinylchloridu suspensní polymerací.

V čs. AO 211 935 a čs. AO 217 083 je popsán způsob suspensní polymerace vinylchloridu za tlaku v míchaném reaktoru, při níž je monomer dispergován ve vodní fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy, tensidů a dalších přísad, při kterém polymerační směs obsahuje soli karbonových kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou či více-mocných kovů vytvořených s výhodou in situ v polymeračním reaktoru, při čemž pH vodní fáze se udržuje v alkalické oblasti.

Uvedené nerozpustné soli nenasycených karboxylových kyselin ovlivňují jako sekundární emulgátor poresitu částic polyvinylchloridu. Jejich výhodou je, že jsou více jak dvacetkrát účinnější než obvykle používané tensidy a lze je připravit v polymeračním reaktoru z běžných surovin.

Poměr vinylchloridu k vodní fázi je při suspensní polymeraci obvykle 1:1 až 1:1,8. Koncentrace nerozpustných solí nenasycených karboxylových kyselin potřebná pro přípravu polymeru s poresitou 0,1 až 0,4 ml/g je asi 5 až 100 g/t vinylchloridu. Čím poréznější se připravuje polymer, tím vyšší musí být koncentrace karboxylových kyselin a větší množství předložené vodní fáze. To znamená, že koncentrace karboxylových kyselin ve vodní fázi je před nadávkováním vinylchloridu velmi nízká a pohybuje se v rozmezí 3 až 60 g/m³ vodní fáze.

Při provozní polymeraci v autoklávu o objemu 42 m³ bylo zjištěno nepravidelné kolísání některých vlastností a to nejčastěji sypné hmotnosti, občas poresity a zbytku na síť

0,25 mm (ČSN 643202). Bylo zjištěno, že hlavní příčinou snížené reprodukovatelnosti je nerovnoměrné dávkování tak malého množství karboxylových kyselin a že je nutné dosáhnout dostatečného rozptýlení těchto kyselin ve vodní fázi. Podmínkou provozní spolehlivosti je kolísání sypné hmotnosti alespoň v 95 % várek menší jak ± 20 g/L a alespoň v 99 % várek menší jak ± 30 g/L, odstranění kolísání porosity a zbytku na síti 0,25 mm. Byly zkoušeny různé způsoby dávkování karboxylových kyselin, například ve vinylchloridu, jako vodorozpustné soli a jiné.

Jako nejlepší byl nalezen postup, při němž dávkované nenasyčené karboxylové kyseliny obsahují malé množství v nich rozpuštěného tensidu nebo makromolekulárního emulgátoru.

Předmětem vynálezu je způsob suspensní polymerace vinylchloridu, při níž je monomer dispergován ve vodní fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy, solí karboxylových kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasyčenou vazbou s kationty dvou a vícemocných kovů, přičemž tyto soli jsou vytvořeny in situ v polymeračním reaktoru a dalších přísad, při kterém se uvedené karboxylové kyseliny s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasyčenou vazbou dávkují do reaktoru spolu s 0,1 až 15 hmotnostními %, vztaženo na nenasyčené kyseliny, tensidu nebo makromolekulárního emulgátoru, které jsou v těchto kyselinách rozpustné nebo jsou s nimi mísitelné.

Vhodnými tensidy, které jsou rozpustné v uvedených karboxylových kyselinách, nebo jsou s nimi mísitelné, jsou například parciální estery glycerinu, sorbitolu a jiných vícefunkčních alkoholů s vyššími mastnými kyselinami s 12 až 24 uhlíkovými atomy, jejich etoxylované deriváty, kondensáty propylenoxydu s etylenoxydem, etoxylované deriváty vyšších mastných kyselin a alkoholů a podobně. Z makromolekulárních neionogenních emulgátorů jsou vhodné například nízkomolekulární typy poly-N-vinylpyrrolidonu, hydroxipropylcelulosy a podobně, jejichž viskozita 5 %ního roztoku je při 25 °C menší než 0,05 Pa.s.

Jak bylo uvedeno, koncentrace nerozpustných solí nenasycených mastných kyselin potřebná pro přípravu suspensního polyvinylchloridu s poresitou 0,1 až 0,4 ml/g je 5 až 100 g na tunu vinylchloridu. To znamená, že podle vynálezu se dávkuje s těmito kyselinami maximálně jen 15 g tensidu nebo makromolekulárního emulgátoru na tunu vinylchloridu. Toto množství je tak nepatrné, že neovlivňuje při suspensní polymeraci morfologii částic. Účinek známých tensidů na morfologii částic se projeví a lze zjistit při koncentraci nejméně pětikrát vyšší. Příznivý účinek tensidů nebo makromolekulárních emulgátorů přidaných záměrně do nenasycených karboxylových kyselin se projevuje především před nadávkováním monomeru, při tvorbě nerozpustných solí těchto kyselin in situ. Záměrný přírůstek malého množství tensidu nebo makromolekulárního emulgátoru do nenasycených karboxylových kyselin podle vynálezu má nadto další výhody.

Usnadňuje nejen jejich rovnoměrnou dispergaci i po přechodném zastavení míchadla, ale zajišťuje jejich smývání vodní fází ze stěn reaktoru, míchadla, narážek a z dávkovacího potrubí. Zvláštní význam má tato skutečnost vzhledem k tomu, že se v reaktoru vytváří po opakovaných polymeracích postupně nálepy polymeru.

Přídavek tensidů nebo makromolekulárních emulgátorů nebo směsi obou umožňuje rychlou přípravu vodných emulzí nenasycených karboxylových kyselin mimo polymerační autokláv a dávkování těchto kyselin jako emulze. Jestliže se nenasycené karboxylové kyseliny obsahující tensid nebo makromolekulární emulgátor rozpustí ve vhodném rozpouštědle jako jsou nízkomolekulární alkoholy, ketony, uhlovodíky a podobně, získají se roztoky, které samovolně dispergují ve vodě a lze je dávkovat v proudu vodní fáze. Protože je možné připravit emulze i samoemulgovatelné roztoky v širokém rozsahu koncentrací, zvýší se podstatně přesnost dávkování a není třeba používat komplikované a na spolehlivý provoz náročné dávkovací zařízení. S výhodou lze dávkování emulzí nebo samoemulgovatelných roztoků použít při přípravě nízko- a středněporézních polymerů, nebo při po-

lymeraci v reaktorech o menším objemu, tedy v případech, kdy dávkované množství nenasyčených karboxylových kyselin je malé, menší než asi 0,5 kg na jednu várku. Zvláště výhodně lze dávkování emulzí nebo samoemulgovatelných roztoků použít v případech, kdy je žádoucí provádět spolehlivě malé změny koncentrací, menší než 5 g na tunu monomeru dávkovaných karboxylových kyselin, se záměrem optimalizovat vlastnosti polymeru.

Zvláště výhodný je postup podle vynálezu v případě nenasyčených karboxylových kyselin získaných z rostlinných olejů například sojového, slunečnicového, lněného, řepkového a jiných, jejichž bod tání je zpravidla vyšší než 20 °C. Přídavek neionogenních tensidů nebo makromolekulárních emulgátorů snižuje bod tání až o 10 °C, což usnadňuje manipulaci s těmito kyselinami.

Esterové číslo (ČSN 580101) nenasyčených karboxylových kyselin závisí na způsobu jejich přípravy z tuků a olejů a na způsobu izolace z reakční směsi. Může být znatelně vyšší než 5. Je to v případech, když oleje nebo tuky nebyly dostatečně zmydelněny, nebo když karboxylové kyseliny nebyly destilovány. Příčinou zvýšeného esterového čísla jsou zpravidla monoglyceridy. Bylo zjištěno, že při použití nenasyčených karboxylových kyselin s vyšším esterovým číslem se také, i když v menší míře snižuje reprodukovatelnost kvalitativních parametrů polyvinylchloridu. Jestliže se však postupuje podle tohoto vynálezu, nepříznivý vliv vyššího esterového čísla je potlačen a tak není zužován výběr použitelných nenasyčených karboxylových kyselin optimálních vlastností.

Postup podle vynálezu zajišťuje dosažení požadované reprodukovatelnosti kvalitativních parametrů, takže kolísání sypné hmotnosti je alespoň v 95 % případů menší než ± 20 g/L a alespoň v 99 % případů menší než ± 30 g/L. Se stejnou jistotou jsou dosahovány i ostatní kvalitativní parametry polymeru. Tím byla významně zlepšena provozní spolehlivost.

Podle vynálezu se postupuje tak, že do připraveného polymeračního reaktoru se nadávkuje předepsané množství vody spolu s vodným roztokem makromolekulárních emulgátorů lyofilní pova-

hy. Nenasycené karboxylové kyseliny obsahující 0,1 až 15 hmotnostních % tensidu nebo makromolekulárního emulgátoru nebo směs obou se dávkuje odděleně nebo v proudu vodní fáze jako koncentrované směsi nebo emulze nebo samoemulgovatelné roztoky. Dávkování nenasycených karboxylových kyselin lze provádět za míchání zejména v případě, když nejsou dávkovány v proudu vodní fáze. Po nadávkování nenasycených karboxylových kyselin se dávkuje hydroxidy nebo kysličníky dvou a vícemocných kovů, iniciátory polymerace, antioxidanty, regulátory pH a další složky. Při zastaveném míchadle se zkontroluje výška hladiny a reaktor se uzavře. Po inertizaci reaktoru buď evakuací nebo promýváním dusíkem nebo kombinací obou postupů se nadávkuje za míchání vinylchlorid. Vlastní polymerace se provádí podle předepsaného režimu polymerace. Postup při dávkování lze modifikovat jednak podle množství technologického zařízení, jednak podle vyráběného typu polymeru.

Uvedené příklady ukazují výhody postupu podle vynálezu. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do polymeračního reaktoru bylo za míchání nadávkováno 18 m³ demineralizované vody a 450 litrů 4 %ního vodného roztoku eterů celulosy. Po zkontrolování výšky hladiny bylo postupně nadávkováno 0,6 kg nenasycených karboxylových kyselin obsažených ve lněném oleji v nichž bylo rozpuštěno 0,018 kg sorbitanmonolaurátu, 0,4 kg antioxidantu, 5 kg hydroxidu vápenatého, 16 litrů 5 %ního peroxidu vodíku a 22 kg dicetylperkarbonátu. Po uzavření reaktoru byla provedena inertizace evakuací, propláchnutí dusíkem a opětovnou evakuací. Pak bylo za míchání nadávkováno 14 tun vinylchloridu. Další vedení polymerace, to je vyhřátí a udržování na polymerační teplotě 54 °C, prováděl automatický řídicí systém. V průběhu polymerace byla do reaktoru plynule dodávána voda v množství 500 litrů za hodinu pro vyrovnání objemové kontrakce. Po poklesu tlaku v reaktoru o 0,25 MPa byla polymerace přerušena odpuštěním monomeru, polymer byl odstředěn a usušen.

Za stejných podmínek byla provedena série polymerací. Získané polymery měly K-hodnotu $70 \pm 0,5$, sypnou hmotnost 480 ± 20 g/L, zbytek na síti 0,25 mm menší než 0,2 %, dobu absorpce 7 - 10 minut, poresitu $0,32 \pm 0,02$ ml/g (ČSN 643202).

Příklad 2

Do polymeračního reaktoru bylo za míchání nadávkováno 17 m^3 demineralizované vody a 400 litrů 4 %ního roztoku eterů celulosy ve vodě. Ve 0,22 kg nenasyčených karboxylových kyselin obsažených ve lněném oleji bylo rozpuštěno 0,012 kg etoxylovaného sorbitanmonooleátu a 0,002 kg hydroxipropylcelulosy. Z tohoto roztoku byla mimo reaktor připravena 15 %ní vodní emulze, která byla do reaktoru dávkována v proudu vodní fáze. Pak bylo postupně nadávkováno 0,9 kg antioxidantu, 20 litrů 5 %ního peroxidu vodíku, 3,5 kg hydroxidu vápenatého, 7 kg dimyristylperkarbonátu a 10 kg dilauroylperoxidu. Po uzavření reaktoru byla provedena inertizace a za míchání bylo nadávkováno 16 tun vinylchloridu. Polymerační teplota byla 66°C , v průběhu polymerace bylo plynule dodáváno do reaktoru 500 litrů vody za hodinu. Po skončené polymeraci byl polymer odstředěn a usušen.

Byly provedeny srovnávací polymerace a polymery analysovány. K-hodnota byla $60 \pm 0,6$, sypná hmotnost 600 ± 20 g/L, zbytek na síti 0,25 mm menší než 0,4 %, poresita 0,11 - 0,14 ml/g.

Příklad 3

Do polymeračního reaktoru bylo dávkováno $17,6 \text{ m}^3$ demineralizované vody a 430 litrů 4 %ního roztoku vodorozpusťných eterů celulosy. V 0,35 kg kyseliny olejové technické bylo rozpuštěno 0,016 kg etoxylovaného glycerindistearátu, tato směs byla rozpuštěna v 1,4 litru etanolu a dávkována do reaktoru v proudu vodní fáze. Pak bylo nadávkováno 25 litrů 5 %ního peroxidu vodíku, 4 kg hydroxidu vápenatého a 12 kg dicetylperkarbonátu. Po uzavření reaktoru byla provedena inertizace a za míchání bylo nadávkováno 13,5 tuny vinylchloridu. Poly-

merace byla vedena při teplotě 59 °C, v průběhu polymerace byla plynule dávkována do reaktoru voda v množství 500 litrů za hodinu. Po skončené polymeraci byl polymer odstředěn a u-sušen.

Polymery ze srovnávacích polymerací byly analysovány. K-hodnota byla $65 \pm 0,5$, sypná hmotnost 520 ± 20 g/L, doba absorpce 7 - 9 minut, zbytek na síti 0,25 mm menší než 0,2 % a poresita 0,25 - 0,28 ml/g.

Příklad 4

Postupovalo se podle příkladu 3, jen při rozpouštění kyseliny olejové nebyl použit etoxylovaný glycerinstearát a po rozpouštění v etanolu bylo přidáno 3 g hydroxidu sodného rozpouštěného v 50 ml vody, takže se vytvořilo malé množství sodného mýdla jako emulgátoru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

229 186

Způsob suspensní polymerace vinylchloridu, při níž je monomer dispergován ve vodní fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy, solí karboxylových kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a vícemocných kovů, přičemž tyto soli jsou vytvořeny in situ v polymeračním roztoku, a dalších přísad, vyznačený tím, že uvedené karboxylové kyseliny s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou se dávkuje do reaktoru spolu s 0,1 až 15 hmotnostními %, vztaženo na nenasycené kyseliny, tensidu nebo makromolekulárního emulgátoru, které jsou v těchto kyselinách rozpustné nebo jsou s nimi mísitelné.