

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) **63396 B1**
7(51) C 08 F 14/06
C 07 C 409/34



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 102649
(22) Заявено на 24.07.98
(24) Начало на действие
на патента от: 10.01.97

Приоритетни данни

(31) 9600070 (32) 25.01.96 (33) BE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 3 на 31.03.99
(45) Отпечатано на 29.12.2001
(46) Публикувано в бюлетин № 12
на 29.12.2001
(56) Информационни източници:
GB 1484675; FR 2352839
US 3950375; US 3377373

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
SOLVAY (SOCIETE ANONYME),
BRUXELLES (BE)

(72) Изобретател(и):
Vincent Bodart, Namur (BE)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Правда Георгиева Бойкова, 1000
София, ул. "Хан Аспарух" 26

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/EP97/00164, 10.01.97

(87) № и дата на PCT публикация:
WO97/27229, 31.07.97

(54) МЕТОД ЗА ПОЛИМЕРИЗИРАНЕ ВЪВ ВОДНА СУСПЕНЗИЯ НА ВИНИЛХЛОРИД С ПОМОЩТА НА ДИАЛКИЛОВИ ПЕРОКСИДИКАРБОНАТИ В РАЗТВОР И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА РАЗТВОР НА ДИАЛКИЛОВ ПЕРОКСИДИКАРБОНАТ

(57) Диалкиловите пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, за предпочитане диетилов и диизопропилов, се използват при полимеризация на винилхлорид във водна суспензия под формата на разтвор в диалкилов алкандикарбоксилат, който е течен и неразтворим във вода. Предпочитаните разтворители са хександикарбоксилати (адипати), производни на адипиновата киселина и на алканоли с C₆ до C₁₀. Концентрацията на пероксидикарбонат в разтворите е най-общо от 15 до 40% тегловни. По метода се осигуряват полимери на винилхлорид с подобро качество, като се получават продукти с определена форма, показващи много по-малко рибешки очи. Изобретението се отнася също до метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат с къси алкилови вериги в два етапа, който е специално пригоден за полимеризация на винилхлорид във водна среда. Използва се неорганична сол в етапа на производството на пероксидикарбоната, който се отделя чрез екстракция с помощта на водонеразтворим разтворител.

14 претенции

BG 63396 B1

**(54)МЕТОД ЗА ПОЛИМЕРИЗИРАНЕ ВЪВ ВОДНА СУСПЕНЗИЯ
НА ВИНИЛХЛОРИД С ПОМОЩТА НА ДИАЛКИЛОВИ
ПЕРОКСИДИКАРБОНАТИ В РАЗТВОР И МЕТОД ЗА
ПОЛУЧАВАНЕ НА РАЗТВОР НА ДИАЛКИЛОВ
ПЕРОКСИДИКАРБОНАТ**

Област на техниката

Настоящото изобретение се отнася до метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия с помощта на диалкилови пероксидикарбонати. Изобретението се отнася по-специално до метод, при който диалкиловите пероксидикарбонати с къси алкилови вериги се използват под формата на разтвор. Изобретението се отнася също до метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат с къси алкилови вериги.

Предшестващо състояние на техниката

Известно е използването на диалкилови пероксидикарбонати, за да се иницира полимеризацията на винилхлорид във водна суспензия. Диалкиловите пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, като диетилови и

диизопропилови пероксидикарбонати, са особено ценни инициатори поради това, че са с повишена активност при температури, обичайни за полимеризацията на винилхлорида. Обаче те имат недостатъка, че са нестабилни, така че съхранението им в чисто състояние представлява твърде сериозен риск.

За да се намали това неудобство, е предложено получаването на тези пероксидикарбонати да става в реактора за полимеризацията ("in situ"), например чрез взаимодействие на алкилов халогенформиат разтворен във винилхлорида с пероксисъединение, като водороден пероксид, разтворен в алкална вода. Този метод за производство "in situ" на инициатора не позволява автоматизация на захранването с инициатор на реакторите за полимеризацията. Освен това, липсва възпроизводимост (липсва точност в количествата на инициатора, действително използвани в полимеризацията) и продуктивност (необходимост всеки цикъл на полимеризация да се предхожда от синтеза "in situ" на инициатора).

Предложено е също необходимото точно количество от диалкилов пероксидикарбонат да се приготвя извън реактора за полимеризация ("ex situ") и непосредствено преди полимеризацията.

Това се извършва чрез взаимодействие на алкилов халогенформиат с пероксисъединение в присъствие на вода и на летлив разтворител, който не се смесва с вода, за предпочитане с температура на кипене, по-ниска от 100°C, като пентан или хексан. Цялото количество (органична фаза и водна фаза) на така получения разтвор на инициатора след това се вкарва в реактора за полимеризация, който след това

се зарежда за полимеризацията (британски патент 1 484 675 на името на SOLVEY & Cie). Този метод позволява автоматизация на захранването с инициатор, но изисква винаги да се произвежда точното, достатъчно количество от инициатор непосредствено преди полимеризацията. Освен това той не позволява (също така) отделното вкарване на диалкилов пероксидикарбонат, техника, която представлява интерес за подобряването на кинетиката на полимеризацията. Нещо повече, както и споменатият метод за производство "in situ" по него се получават полимери на винилхлорид, които след превръщането до крайни продукти съдържат "рибешки очи" ("fish-eyes").

В британска патентна заявка 2 022 104 и френската патентна заявка 2 352 839 са описани методи за полимеризация във водна суспензия на винилхлорид с помощта на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, в присъствието на респективно пластификатор или естер на висш алкохол с дикиселина. Методите, описани в тези документи, обаче не позволяват да се решат проблемите, свързани с нестабилността на диалкиловия пероксидикарбонат през време на съхранение, на автоматизацията на захранването с инициатор на реакторите за полимеризацията и на разделното влагане на тези инициатори в реактора за полимеризацията.

В US 3 950 375 е описан непрекъснат метод за получаване на диалкилови пероксидикарбонати в чисто състояние чрез центрофугиране на водната фаза на реакционната смес.

В US 3 377 373 е описан непрекъснат метод за

получаване на разтвор на диизопропилов пероксидикарбонат в тетрахлорометан.

Техническа същност на изобретението

Цел на настоящото изобретение е да се създаде метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия с помощта на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, който не показва нито един от споменатите по-горе недостатъци. Цел на изобретението е също така да се създаде усъвършенстван метод за получаване на разтвор на диалкилови пероксидикарбонати, специално пригоден за осъществяването на полимеризацията на винилхлорид във водна суспензия с помощта на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, при който диалкилов пероксидикарбонат се използва под формата на разтвор в течен и неразтворим във вода диалкилов алкандикарбоксилат.

Разтворът на диалкилов пероксидикарбонат с къси алкилови вериги, осъществен съгласно метода от настоящото изобретение, се състои по същество от диалкилов пероксидикарбонат и разтворител (диалкилов алкандикарбоксилат). Той не съдържа следователно други съставки от полимеризацията, като например мономери.

Под диалкилов алкандикарбоксилат (тук по-нататък за краткост наричан с думата "естер"), течен и неразтворим във вода, се разбират естери, течни и водонеразтворим при нормални условия, тоест при температурата на околната среда и под атмосферно налягане. Под водонеразтворим се разбира по-специално разтворимост във вода при стайна температура, по-ниска от 0,5 g/l. За предпочитане, разтворимостта във

вода на естерите, служещи за разтворител на пероксидикарбоната, в метода съгласно изобретението не превишава 0,3 g/l.

Течните и водонеразтворими естери, използвани в метода от изобретението, имат най-общо температури на кипене (при нормални условия), много по-високи от 100°C. Най-често те са по-високи от 150°C.

Като примери за полезни естери могат да се споменат течните и водонеразтворими естери, както са дефинирани тук по-горе, производни на алкандикарбоксилни киселини с C₄ до C₁₀ и алканол (наситени алифатни алкохоли, линейни или разклонени) с C₂ до C₁₂. Между тях могат да се споменат например диетилов и дибутилов бутандикарбоксилати (сукцинати), диетилов, дипропилов, дибутилов, диизобутилов и диетилахексиров хександикарбоксилати (адипати), диетилов и дибутилов октандикарбоксилати (суберати) и на дибутилов, диетилабутилов и диетилахексиров декандикарбоксилати (себакати).

Естерите, подходящи за изпълнение на метода от изобретението, са алкандикарбоксилати, производни на алкандикарбоксилните киселини с C₄ до C₈ и на алканоли с C₆ до C₁₀. По-специално предпочитани естери са тези, избрани от хександикарбоксилати (адипати), производни на адипиновата киселина и алканоли с C₆ до C₁₀. Един особено предпочитан естер съгласно метода от изобретението е диетилахексиров адипат.

Концентрацията на диалкилов пероксидикарбонат в разтворите, използвани в метода за полимеризация съгласно

изобретението, е най-общо около 15 до 40 тегловни %.

Използването на разредени разтвори на пероксидикарбонат, например на разтвори, съдържащи около 10 тегловни % (или по-малко) на диалкилов пероксидикарбонат, представлява риск с оглед получаване на полимер на винилхлорид, чиято температура на преход в стъкловидно състояние и следователно терморезистентност са намалени. Най-общо, не превишава около 40 тегловни %, защото твърде високата концентрация намалява точността на измерването през време на захранването на реактора с инициатор. Добри резултати се получават с разтвори, чиято концентрация на диалкилови пероксидикарбонати е около 25 до 35 тегловни %.

Разтворите на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, използвани в метода за полимеризация съгласно изобретението, могат да се съхраняват без риск при ниски температури (под 10°C) и това в продължение на много часове, без забележима загуба на активност. Те могат да се приготвят след това предварително, в достатъчно количество за захранване на няколко реактори за полимеризация или още за захранване на няколко цикъла на полимеризация в един и същ реактор.

Под диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги за целта на настоящото изобретение се имат предвид пероксидикарбонати, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атоми и представляват радикалите етилов, пропилов или изопропилов, по-специално радикалите етилов и изопропилов. По-специално предпочитан пероксидикарбонат е диетиловият пероксидикарбонат.

Съгласно един особено предпочитан начин на

изпълнение на метода съгласно изобретението се използва пероксидикарбонат, етилов или диизопропилов, под формата на разтвор в хександикарбоксилат (адипат), производно на адипиновата киселина и алканол с C_6 до C_{10} .

Ясно е, че освен диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, съгласно метода за полимеризация от изобретението могат да се използват и други обичайни инициатори. Като пример за подобни други инициатори могат да се споменат пероксидите на дилаурила и дибензоила, азосъединения или още диалкилови пероксидикарбонати с дълги алкилови вериги, като дицетилов пероксидикарбонат. Предпочита се по-специално полимеризацията да се иницира изключително с помощта на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги. Обратно на другите, споменати по-преди пероксиди, тези последните имат предимството, че техните остатъци или излишък, в даден случай наличен в полимеризационната среда в края на цикъла на полимеризация (и които могат да засегнат термичната стабилност на полимерите на винилхлорида, напускащи процеса), лесно се разрушават чрез просто алкализирание на средата в края на цикъла на полимеризация.

Ясно е също, че диалкилови пероксидикарбонати в органичен разтвор могат да бъдат прибавени в цялото количество или на части (разделно), след започване на полимеризацията. Разделното използване на част от диалкиловите пероксидикарбонати с къси алкилови вериги е благоприятно за подобряване кинетиката на полимеризация, или още за получаване на смоли с ниско число K (получени при повишена температура), показващи добра термична

стабилност. Общото количество на инициатора, който се използва, е най-общо около 0,15 до 0,90 и по-специално около 0,20 до 0,35 % от общото тегло спрямо използваните мономери.

Независимо от използването на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги (C_2 или C_3) под формата на разтвор в естер, общите условия на полимеризацията са тези, обичайно използвани за полимеризация, в непрекъснат процес, на винилхлорид във водна суспензия.

Под полимеризация на винилхлорид за целта на настоящото изобретение се разбира както хомополимеризация на винилхлорид, така и неговата съполимеризация с други етиленово ненаситени мономери, полимеризиращи се по радикалов път. Като примери на съмономерни, обичайни за винилхлорида, които могат да се използват в метода от изобретението, могат да се споменат олефините, халогенираните олефини, винилови етери, винилови естери като например винулацетат, както и естери, нитрили и акриламиди. Съмономерите се използват в количества, не превишаващи 50 молни %, най-често 35 молни % от сместа от използваните съмономерни. Методът съгласно изобретението е подходящ за хомополимеризация на винилхлорид.

Под полимеризация във водна суспензия се разбира полимеризация с помоща на масленоразтворими инициатори, в присъствието по-специално на диалкилови пероксидикарбонати с къси алкилови вериги, в присъствието на диспергиращи средства като например на водоразтворими целулозни етери, винилполиацетати, частично осапунени

(наричани още поливинилови алкохоли) и техни смеси. Може също заедно с диспергиращи средства да се използват и повърхностно активни средства. Количеството на използваното диспергиращо средство варира най-общо между 0,7 и 2,0 ‰ спрямо мономерите.

Температурата на полимеризацията обикновено е между около 40 и 80°C.

В края на полимеризацията полимерите на винилхлорида, получени съгласно метода от изобретението, се изолират по обичаен начин от средата на полимеризация, най-общо след като са подложени на почистване от остатъчни мономерни.

Методът за полимеризация съгласно изобретението позволява автоматизиране на захранването на реакторите. Той води до подобряване на възпроизводимостта на циклите на полимеризация. Впрочем, използването на диалкилови пероксидикарбонати под формата на разтвор в естер съгласно изобретението не засяга значително кинетиката на полимеризация, нито общите свойства (такива като числото К, обемната и гранулометрична маса) на произведените полимери от винилхлорид. Освен това те осигуряват чрез трансформация в стопено състояние продукти с определена форма, показващи твърде намален брой рибешки очи.

Настоящото изобретение се отнася също така до усъвършенстван метод за получаване в два етапа на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат с къси алкилови вериги, който се използва (и специално е пригоден за) полимеризация на винилхлорид във водна суспензия.

Съгласно този метод в първия етап се

произвежда диалкилов пероксидикарбонат с къси алкилови вериги (както е дефинирано по-горе) чрез взаимодействие във вода на подходящи количества от алкилхалогеноформиат с неорганичен пероксид, в присъствието на неорганична сол в количество, достатъчно да се увеличи плътността на водната среда на реакцията, и във втория етап се отделя полученият диалкилов пероксидикарбонат чрез екстракция с водонеразтворим разтворител, за да се получи разтвор на диалкилов пероксидикарбонат в този разтворител.

Благоприятно, неорганичната сол се използва в количество, достатъчно да доведе плътността на водната среда на реакцията до стойност, най-малко равна на 1,05, и по-специално още до стойност, най-малко равна на 1,10. Впрочем удобно е да се приспособи количеството на неорганичната сол по такъв начин, че да не преминава концентрацията на насищане със солта на водната среда на реакцията.

Природата на солта, която се използва в стадия на получаване на диалкилов пероксидикарбонат, не е особено критична. По-принцип всяка неорганична сол, която не се намесва в реакцията на образуване на диалкилов пероксидикарбонат и която не се утаява в условията на реакцията, е подходяща. Като примери, които не са ограничителни, за такива соли могат да се споменат например халогенидите и в частност хлоридите на алкалните и алкалоземните метали. За предпочитане се използват хлоридите на алкалните метали. Съгласно едно изпълнение особено изгодно се използва натриев хлорид.

Фактът, че се осъществява получаване на пероксидикарбонат в уплътнена водна среда води в крайна

сметка до подобряване на ефикасността на разделянето на диалкилов пероксидкарбонат в разтвор.

Съществена особеност на първия етап е използването на неорганична сол в количество, достатъчно да увеличи плътността на водната фаза на реакцията.

Температурата на реакцията е най-често между -10°C и $+10^{\circ}\text{C}$. Най-общо, получаването на пероксидкарбонат е напълно завършило след няколко минути на взаимодействие, най-общо продължителността на реакцията не превишава 10 min и най-често 5 min.

Алкилхалогеноформиатът е най-често и благоприятно хлороформиат. Неорганичният пероксид е най-често калциев пероксид или натриев пероксид, или също водороден пероксид. В последния случай е удобно освен това във водната реакционна среда да се прибави основа, като калциев хидроксид или още натриев хидроксид.

Особено благоприятно е да взаимодействат алкилхлороформиат с натриев пероксид или водороден пероксид в присъствие на натриев хидроксид като основа (което води до образуването на натриев хлорид като субпродукт) и да се използва впрочем натриевият хлорид като неорганична сол за уплътняване на водната фаза. В този случай водно-солевата фаза, събрана накрая (след разделянето чрез екстракция на разтвор на диалкилов пероксидкарбонат), може без неудобства да бъде рециклирана (в даден случай след разреждане) за получаване на ново количество разтвор от диалкилов пероксидкарбонат.

Този начин на действие предлага двойна изгода; да се намали съществено консумацията на неорганична сол за

уплътняване на водната фаза и да се намали, в даден случай да се елиминират проблемите на околната среда, свързани с евакуацията на солевата водна фаза след получаването на диалкилов пероксидикарбонат.

Природата на водонеразтворимия разтворител, който се използва във втория етап за екстракция на диалкиловия пероксидикарбонат, не е особено критична. Като водонеразтворим разтворител се има предвид водонеразтворим разтворител при температурата на околната среда и при атмосферно налягане и по-специално разтворител, на който разтворимостта във вода при тези условия е по-малка от 0,5 g/l и по-специално още от 0,3 g/l.

Като неограничителни примери за разтворители, които могат да се използват за екстракцията на диалкиловите пероксидикарбонати, могат да се споменат органични съединения, неразтворими във вода, избрани между обичайните пластификатори за поливинилхлорид. Като неограничителни примери за такива разтворители могат да бъдат споменати естерите на ароматни поликарбоксилни киселини (като дибутил- или диетилахексилфталати), алкилови епоксикарбоксилати (като октилепоксистеарат), епоксидирани масла (като епоксидирано соево масло) или още диалкилов алкандикарбоксилат, дефиницията за които е дадена по-горе в рамката на описанието на разтворите от диалкилов пероксидикарбоксилат, използвани в полимеризацията на винилхлорид във водна суспензия.

Особено благоприятно е да се избира разтворител, който показва между впрочем плътност, по-ниска от 1, и за предпочитане по-ниска от 0,95.

Особено предпочитаните разтворители се избират между диалкилови алкандикарбоксилати, производни на алкандикарбоксилни киселини с C_4 до C_8 и алканоли с C_6 до C_{10} . По-специално предпочитани разтворители се избират между хександикарбоксилати (адипати), производни на адипиновата киселина и алканоли с C_6 до C_{10} . Отлични резултати се получават с диетилхексиллов адипат (температура на кипене при атмосферно налягане: $214^{\circ}C$; разтворимост във вода при стайна температура : $< 0,2$ g/l; плътност: 0,922). Количеството на разтворителя, използван за екстракцията, не е критично. Разбира се от само себе си, че то ще зависи от степента на разтворимост на диалкиловия пероксидикарбонат в избрания разтворител. Благоприятно, това количество е такова, че крайната концентрация на разтвора на диалкиловия пероксидикарбонат е около 15 до около 40 тегловни % и по-специално 25 до 35 тегловни процента.

Вторият етап от получаването на разтвори на диалкилови пероксидикарбонати, а именно разделянето чрез екстракция на диалкилов пероксидикарбонат, получен в първия етап, се извършва по всеки известен и възприет начин.

Благоприятно, разтворителят за екстракцията се прибавя към водната реакционна среда след завършването на реакцията за получаване на диалкилов пероксидикарбонат, фазите се отдекантират и горната органична фаза над водната реакционна фаза се отделя, като се получава чист разтвор на пероксидикарбонат.

Задължително е разтворителят за екстракцията да се прибавя към водната реакционна среда само след края на реакцията за образуване на пероксидикарбонат. Действително

установено е, че когато разтворителят присъства от началото на реакцията, неговото присъствие води до забавяне на реакцията и повлиява чистотата на получените в края разтвори на пероксидикарбонати. На практика, следователно не се пристъпва към прибавяне на разтворителя по-рано от 5 min след началото на реакцията.

Съгласно едно изпълнение, особено предпочитано и изгодно, разтвор на диалкилов пероксидикарбонат с къси алкилови вериги (като диетилов, дипропилов или диизопропилов) се получава със съдържание от 15 до 40 тегловни процента диалкилов пероксидикарбонат чрез използване в първия етап на метода за получаване на натриев хлорид като неорганична сол за увеличаване на плътността на водната фаза и във втория етап и на алканолови с C_6 до C_{10} адипати, по-специално диетилахексиллов адипат, като разтворител за екстракцията, за да се получи разтвор на диалкилов пероксидикарбонат.

Изобретението се отнася също до метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, на който алкиловите радикали съдържат 2 или 3 атома въглерод, съгласно който в първия етап се получава диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 атома въглерод, чрез взаимодействие във вода на подходящи количества алкилов халогеноформиат с неорганичен пероксид, в присъствието на неорганична сол в достатъчно количество да увеличи плътността на водната среда на реакцията и във втори етап се отделя полученият диалкилов пероксидикарбонат чрез екстракция с помощта на водонеразтворим разтворител, избран между органични

съединения, неразтворими във вода, избрани между обичайни пластификатори за поливинилхлорид, като се получава разтвор на диалкилов пероксидикарбонат в този разтворител.

Методът за получаване на разтвори на диалкилови пероксидикарбонати съгласно изобретението осигурява чисти и стабилни разтвори при съхранение, с повишени добиви. Тези разтвори могат да бъдат пренасяни без опасност и не водят до проблеми с отлагания в проводните тръби.

Примери за изпълнение на изобретението

ПРИМЕР 1

Примерът, който следва, е предназначен да илюстрира изобретението.

Той се отнася до хомополимеризация във водна суспензия на винилхлорид с помощта на диетилов пероксидикарбонат в около 30 тегловни %, в диетилахексил адипат. Пероксидикарбонатът е получен в началото от етилов хлороформиат, водороден пероксид и натриев хидроксид, преди да бъде екстрахиран с диетилахексил адипат.

Приготвяне на разтвор от диетилов пероксидикарбонат

При разбъркване в реактор от 1000 l, охладен под 10°C, се зарежда 622 kg предварително охладен до 5°C воден разтвор на натриев хлорид 180 g/kg (тоест 510 kg деминерализирана вода и 112 kg NaCl). След това последователно във водния разтвор се прибавят при разбъркване 20,4 kg етилхлороформиат и 8,5 kg воден разтвор на водороден пероксид 350 g/kg и накрая, много бавно, 36,1 l воден разтвор на натриев хидроксид 200 g/kg, така че да се поддържа температурата под 10°C. Плътноста

на водната реакционна среда е 1,11. 10 min след завършване на прибавянето на разтвора от NaOH се прибавят 34,5 kg диетилахексиллов адипат, предварително охладен до 5°C. След разбъркване на реакционната среда в продължение на 15 min с охлаждане до 5°C разбъркването се прекратява. След това чрез декантиране се отделя водната фаза (плътна фаза) и се събира органичната фаза. Така полученият разтвор на диетилов пероксидикарбонат в диетилахексиллов адипат се съхранява при 5°C с цел по-късното му използване. Съдържанието на диетилов пероксидикарбонат в разтвора (определено чрез анализ) е 287 g/kg.

Полимеризация на винилхлорид

В реактор с капацитет 3,9 m³, снабден с бъркачка и двоен кожух, се зареждат при стайна температура и при разбъркване (50 об/мин) 1869 kg деминерализирана вода, 0,801 kg поливинилов алкохол (праг на хидролиза 72 молни %) и 0,534 kg поливинилов алкохол (праг на хидролиза 55 молни %), 1,793 kg инициращ разтвор, приготвен както по-горе (т.е. 0,515 kg диетилов пероксидикарбонат). Реакторът се затваря, разбъркването се прекратява и реакторът се поставя под частичен вакуум (60 mm Hg абсолютни), който се поддържа в продължение на 5 min. Включва се отново разбъркването (110 об/мин) и се прибавя 1335 kg винилхлорид. Средата се загрява до 53°C, след което в двойния кожух се пуска да циркулира студена вода. Моментът, когато полимеризационната среда достигне 53°C, се счита за начало на полимеризацията (време = t₀). След 6 h ход (отчитано, като се започне от t₀) налягането в реактора се понижава на 1,5 kg/cm². Полимеризацията се спира, като се

извърши последователно: прибавяне на 0,35 kg амоняк, обезгазяване на непрореагирания винилхлорид и охлаждане. Полученият поливинилхлорид се изолира по обичаен начин от водната суспензия. Събират се 1118 kg PVC, чието число К (при 20°C в циклохексанон с 5 g/l) е 71,0.

Таблицата по-долу резюмира определените свойства на получения PVC: число К (при 20°C в циклохексанон с 5 g/l); привидна обемна маса (MVAE), порьозност (% на абсорбция на диетилхексилфталат), гранулометрия и накрая брой на рибешки очи (fish-eyes), изразени като точки на dm^2 и определени върху филм, екструдирани в началото от смес от 100 тегловни части PVC и 40 части диетилхексилфталат.

ПРИМЕР 2 (сравнителен)

За сравнение полимеризацията на винилхлорида се възпроизвежда при същите условия както в пример 1, с изключение на това, че най-напред необходимото количество диетилпероксидкарбонат се синтезира *in situ* в реактора за полимеризация чрез взаимодействие при стайна температура и при разбъркване на 0,734 kg етилхлороформиат и 0,109 kg водороден пероксид в присъствието на цялото количество вода (алкализирана чрез прибавяне на 0,284 kg натриев хидроксид) и цялото количество поливинилов алкохол, предназначени за полимеризацията (сравни с пример 1: т.е. 1860 kg вода и общо 1,335 kg поливинилов алкохол). В края на синтеза "in situ" на инициатора реакторът се затваря, разбъркването се прекратява, реакторът се поставя под частичен вакуум (60 mm Hg абсолютни) в продължение на 5 min и при разбъркване се прибавя (110 об/мин) 1335 kg

винилхлорид. След това се пристъпва към загряване и полимеризация както в пример 1. След 5 h и 51 min, налягането в реактора се понижава на $1,5 \text{ kg/cm}^2$ и полимеризацията се прекратява. Събират се 1092 kg PVC, чието число К (измерено при същите условия) е 71,3.

Таблицата по-долу резюмира също определените свойства на получения PVC съгласно сравнителния пример 2.

От сравнението на резултатите, намиращи се в таблицата, се вижда, че използването на диетилов пероксидикарбонат в разтвор в диетилхексиллов адипат (съгласно изобретението) няма значим ефект върху кинетиката на полимеризацията, нито върху общите свойства на получения PVC. Освен това, филмът, екструдирани в началото на PVC, получен съгласно изобретението (пример 1), показва значително намален брой на рибешки очи в сравнение с филм, екструдирани в началото на PVC, получен с помощта на диетилов пероксидикарбонат, получен "in situ" (пример 2, сравнителен).

ТАБЛИЦА

Пример №	1	2
Общо време за полимеризация h/min	6,00	5,51
Число К	71,0	71,3
MVAE, kg/l	0,484	0,486
Порьозност, %	33,3	32,5
Гранулометрия, g/kg		
>250 μm	4	5
177-250 μm	57	72
125-177 μm	461	507
88-125 μm	422	369
63-88 μm	54	66
45-63 μm	2	1
<45 μm	0	0
Брой рибешки очи, точки/dm ²	8	44

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия с помощта на диалкилови пероксидикарбонати, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 атома въглерод, характеризиращ се с това, че диалкиловият пероксидикарбонат се използва под формата на разтвор, състоящ се по същество от диалкилов пероксидикарбонат и диалкилов алкандикарбоксилат, течен и неразтворим във вода.

2. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че количеството на съмономер, използвани с винилхлорида, не превишава 50 молни % от сместа на всички съмономер.

3. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че диалкиловият алкандикарбоксилат се избира между течни естери, производни на алканови дикарбоксилни киселини с C_4 до C_{10} и алканоли с C_2 до C_{12} .

4. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия съгласно претенция 3, характеризиращ се с това, че диалкиловият алкандикарбоксилат се избира между хександикарбоксилати (адипати), производни на адипиновата киселина и алканоли с C_6 до C_{10} .

5. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че концентрацията на диалкилов пероксидикарбонат на разтвора е 15 до 40 тегловни %.

6. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия съгласно претенции 1 до 5, характеризиращ се с това, че се използва диетиллов или диизопропилов пероксидикарбоксилат, под формата на разтвор в хександикарбоксилат (адипат), производно на адипиновата киселина и алканол с C_6 до C_{10} .

7. Метод за полимеризация на винилхлорид във водна суспензия съгласно претенции 1 до 6, характеризиращ се с това, че полимеризацията се иницира изключително с помощта на диалкилови пероксидикарбонати, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 атоми въглерод.

8. Метод за получаване на разтвор от диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 атоми въглерод, характеризиращ се с това, че в първи етап се получава диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атоми, чрез взаимодействие на подходящи количества алкилов халогенформиат с неорганичен пероксид в присъствие на неорганична сол, прибавена в количество, достатъчно да увеличи плътността на водната реакционна среда, и във втори етап се отделя полученият диалкилов пероксидикарбонат посредством екстракция с помощта на водонеразтворим разтворител, за да се получи разтвор на диалкилов пероксидикарбонат в този разтворител.

9. Метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атома, съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че се използва неорганична сол в количество, достатъчно да доведе плътността на водната реакционна среда до стойност, най-малко равна на 1,05.

10. Метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атома, съгласно претенции 8 и 9, характеризиращ се с това, че неорганичната сол е натриев хлорид.

11. Метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атома, съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че водонеразтворимият разтворител се избира между органични съединения, неразтворими във вода, избрани между обичайните пластификатори за поливинилхлорид.

12. Метод за производство на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 атома въглерод, съгласно претенция 11, характеризиращ се с това, че водонеразтворимият разтворител се избира между диалкилови алкандикарбоксилати, производни на алкандикарбоксилни киселини с C_4 до C_8 и алканоли с C_6 до C_{10} .

13. Метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилни радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атома, съгласно претенция 12, характеризиращ се с това, че водонеразтворимият разтворител се избира между хександикарбоксилати (адипати), производни на адипиновата киселина и алканол с C_6 до C_{10} .

14. Метод за получаване на разтвор на диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атома, характеризиращ се с това, че в първи етап се получава диалкилов пероксидикарбонат, чиито алкилови радикали съдържат 2 или 3 въглеродни атома, чрез

взаимодействие във вода на подходящи количества от алкилов халогенформиат с неорганичен пероксид, в присъствие на неорганична сол в количество, достатъчно да увеличи плътността на водната реакционна среда, и във втори етап полученият диалкилов пероксидикарбонат се отделя посредством екстракция с помощта на водонеразтворим разтворител, избран между органични съединения, неразтворими във вода, избрани между обичайните за поливинилхлорида пластификатори, за да се получи разтвор на диалкилов пероксидикарбоната в този разтворител.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б. Божков

Редактор: А. Ерменкова

Пор. № 40969

Тираж: 40 MB