

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

266 570

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 2/20

(21) PV 4727-85
(22) Přihlášeno 27 06 85
(30) Právo přednosti od 29 06 84 JP (59-134177)

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 10 90

(72) Autor vynálezu

ITOH KENICHI, CLUTE (US), NOGUKI GENJI SHINNANYO-SHI,
TANAKA MOTOAKI, URAWA-SHI, OHBA HITOSHI, HIKI-GUN (JP)

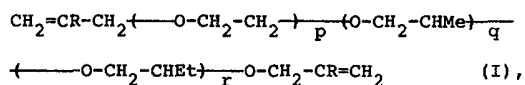
(73) Majitel patentu

SHIN-ETSU CHEMICAL Co., LTD., TOKYO (JP)

(54)

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu

(57) Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu nebo monomerní směsi obsahující více než 50 % hmot. vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti radikálového polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a zesíťovaného kopolymeru obsahujícího karboxyskupiny a neiontového povrchově aktivního činidla spočívá ve smíchání vodného prostředí s 0,01 až 2 díly hmot. zesíťovaného kopolymeru rozpustného ve vodě polymerovatelné nenasycené karboxylové kyseliny a síťovačů, na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerní směsi. Síťovač má vzorec



kde Me je methylová skupina, Et je ethylová skupina, R je atom vodíku nebo methylová skupina a p, q a r je nula nebo kladné číslo, s podmínkou, že p + q + r je kladné číslo nepřesahující 500. Uvedeným způsobem se zabrání usazování inkrustací polymeru na povrchu stěn reaktoru.

Vynález se týká zlepšeného způsobu suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodném prostředí, při kterém nedochází ke tvorbě inkrustací polymeru na vnitřních stěnách polymeračního reaktoru a povrchu míchadla a jiných částech přicházejících do styku s monomerm během polymerační reakce.

Není nutné konstatovat, že nejrozšířenějším způsobem polymerace vinylchloridu nebo monomerní směsi sestávající převážně z vinylchloridu je suspenzní polymerace monomeru nebo monomerní směsi ve vodném prostředí za přítomnosti polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru. Jak je dobře známo, jedním z vážných problémů při suspenzní polymeraci vinylchloridu nebo podobného monomeru je usazování inkrustací polymeru na vnitřních stěnách polymeračního reaktoru a povrchu míchadla a jiných částí přicházejících do styku s monomerm během polymerační reakce. Když se vnitřní stěny polymeračního reaktoru pokryjí usazenými inkrustacemi polymeru, chladicí kapacita polymeračního reaktoru se značně sníží, což má za následek snížení produktivity. Inkrustace polymeru odpadávající ze stěn reaktoru se případně smíchají s polymerním produktem, což vede ke snížení jakosti. Kromě toho se musí polymerní inkrustace usazené na povrchu odstranit, aby se mohla připravit další várka polymerace, což vyžaduje velmi mnoho práce a času, a toto čištění reaktoru je spojeno s velmi závažným problémem ohrožení zdraví pracovníků následkem toxicity vinylchloridu absorbovaného v polymerních inkrustacích ve značně velkém množství.

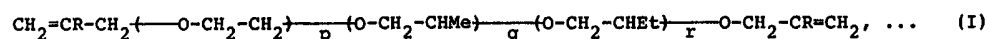
Jedním ze způsobů jak zabránit usazování inkrustací polymeru při suspenzní polymeraci vinylchloridu spočívá v tom, že se stěny reaktoru opatří povlakem určitých sloučenin, které nejsou náchylné k usazování inkrustací polymeru. Byly navrženy různé povlakové materiály jako aminy, chinony, aldehydy a podobně, barviva a pigmenty, reakční produkty polární organické sloučeniny nebo barviva s kovovou solí, směsi elektronového donoru a akceptoru, anorganické soli nebo komplexní sloučeniny a další.

Kromě výše uvedených způsobů spočívajících v povlečení stěn reaktoru ochrannou vrstvou byly učiněny pokusy snížit usazování inkrustací polymeru modifikací složení polymerní směsi uváděné do polymeračního reaktoru. Například japonský patent Kohyo 57-5 000 614 a 57- 500 650 uvádí způsob, při kterém se do vodného prostředí pro suspenzní polymeraci vinylchloridu přimísí dispergační činidlo, kterým je ve vodě nerozpustný zesíťovaný polymer připravený polymerací akrylové kyseliny a zesíťovatelného monomeru jako alkylpentaerytritu, allylsacharózy a podobně. Tento způsob není však zcela uspokojivý vzhledem k nízké účinnosti způsobu k zabránění usazování inkrustací polymeru.

Je proto úkolem vynálezu zajistit nový a vhodný způsob suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodném prostředí, při kterém nedochází buď vůbec, nebo jen v malé míře k usazování inkrustací polymeru na různém povrchu přicházejícím do styku s monomerm během polymerační reakce.

Dalším úkolem vynálezu je zlepšit suspenzní polymeraci vinylchloridu, kdy se může množství inkrustací polymeru usazených na stěnách reaktoru značně snížit smícháním vodného polymeračního prostředí s určitou přísadou.

Předmětem vynálezu je způsob suspenzní polymerace vinylchloridu nebo monomerní směsi obsahující více než 50 % hmot. vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti radikálového polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a zesíťovaného kopolymeru obsahujícího karboxyskupiny a neiontového povrchově aktivního činidla, který se vyznačuje tím, že se vodné prostředí smíchá v 0,01 až 2 díly hmot. zesíťovaného kopolymeru rozpustného ve vodě polymerovatelné nenasyčené karboxylové kyseliny a síťovadla vyjádřeného obecným vzorcem



kde Me je methylová skupina, Et je ethylová skupina, R je atom vodíku nebo methylová skupina a p, q a r je nula nebo kladné číslo, s podmínkou, že p + q + r je kladné číslo nepřesahující 500, na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerní směsi.

Výše uvedená polymerovatelná nenasyčená karboxylová kyselina je obvykle akrylová kyselina a síťovadlem vyjádřeným obecným vzorcem I je obvykle bisallyl nebo bismethallylether diethylen glykolu.

Jak vyplývá z výše uvedeného popisu, spočívá zlepšení podle vynálezu v přidání určitého zesíťovaného kopolymeru rozpustného ve vodě k vodnému polymeračnímu prostředí. Kopolymer se získá kopolymerací polymerovatelné nenasyčené karboxylové kyseliny a síťovadla obecného vzorce I, kde každý symbol má výše uvedený význam. Každý index p, q a r je nula nebo kladné číslo podle definice, ačkoliv může také být jako průměrná hodnota zlomkem.

Příkladem síťovadla vzorce I je diethylen glykolbisallylether, tj. sloučenina vzorce I, kde R je atom vodíku, $p = 2$, $q = 0$ a $r = 0$; diethylen glykolbismethallylether, tj. sloučenina vzorce I, kde R je methylová skupina, $p = 2$, $q = 0$ a $r = 0$; sloučenina vzorce I, kde R je methylová skupina, $p = 4,5$ v průměru $q = 0$ a $r = 0$; sloučenina vzorce I, kde R je atom vodíku, $p = 8$, $q = 2,6$ v průměru a $r = 0$; sloučenina vzorce I, kde R je atom vodíku, $p = 0$, $q = 17$ a $r = 0$; sloučenina vzorce I, kde R je methylová skupina, $p = 0$, $q = 2,6$ v průměru a $r = 0$; a podobně. Tato síťovadla se mohou použít buď jednotlivě nebo v kombinaci dvou nebo více druhů podle potřeby.

Příkladem polymerovatelné nenasyčené karboxylové kyseliny je kyselina akrylová, methakrylová, itakonová, chlorakrylová, kyanakrylová, alfa-fenylakrylová, alfa-benzylakrylová, krotonová, maleinová, fumarová, sorbová a podobně. Tyto polymerovatelné karboxylové kyseliny se mohou použít buď jednotlivě nebo jako směsi dvou nebo více druhů podle potřeby.

Síťovadlo obecného vzorce I se kopolymeruje s nenasyčenou karboxylovou kyselinou v množství 0,05 až 10 dílů hmot. nebo s výhodou 0,5 až 5 dílů hmot. na 100 dílů hmot. nenasyčené karboxylové kyseliny. Když je množství síťovadla menší než výše uvedeno, je stupeň zesíťení výsledného kopolymeru příliš malý, takže žádaný účinek zabránění usazování polymerních inkrustací může být nedostatečným, zatímco kopolymer připravený s příliš velkým množstvím síťovadla není již rozpustný ve vodě následkem nadměrného stupně zesíťení, takže takový kopolymer není vhodný pro použití podle vynálezu.

Je podstatné, že se výše popsaný zesíťovaný kopolymer rozpustný ve vodě přidá do vodného polymeračního prostředí v kombinaci s neiontovým povrchově aktivním činidlem. Příkladem neiontového povrchově aktivního činidla vhodného podle vynálezu jsou polyoxyethylenalkylethery, polyoxyethylenalkylfenylethery, polyoxyethylenpolystyrylfenylethery, polyoxyethylenpolyoxypropylenové blokové kopolymery, parciální estery glycerínu s mastnou kyselinou, parciální estery sorbitanu s mastnou kyselinou, parciální estery pentaerytritolu s mastnou kyselinou, monoestery propylenglykolu s mastnou kyselinou, parciální estery sacharózy s mastnou kyselinou, parciální estery polyoxyethylensorbitanu s mastnou kyselinou, parciální estery polyoxyethylensorbitu s mastnou kyselinou, parciální estery polyoxyethylen glycerínu s mastnou kyselinou, estery mastné kyseliny polyethylen glykolu, parciální estery polyglycerinu s mastnou kyselinou, polyoxyethylenové adukty ricínového oleje, diethanolamidy mastné kyseliny, N,N-bis(2-hydroxyalkyl)aminy, polyoxyethylenalkylaminy, estery mastné kyseliny triethanolaminu, trialkylamin oxidy a podobně. Tato neiontová povrchově aktivní činidla se mohou použít buď jednotlivě nebo jako směs dvou nebo více druhů podle potřeby.

Množství zesíťovaného kopolymeru rozpustného ve vodě a neiontového povrchově aktivního činidla přidané do vodného polymeračního prostředí je v rozmezí 0,01 až 2 dílů hmot. nebo s výhodou 0,02 až 0,5 dílu hmot. pro první složku a v rozmezí 0,005 až 1 dílu hmot. nebo s výhodou 0,01 až 0,5 dílu hmot. pro druhou složku na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerní směsi dispergované ve vodném prostředí. Tato množství jsou důležitá proto, aby se monomer dispergoval ve vodném prostředí ve formě velice jemných kapiček majících velkou stálost, což má za následek malé usazování inkrustací polymeru během polymerační reakce.

Je samozřejmě možné, že se výše popsany způsob podle vynálezu může provádět pro účinnější zabránění usazování inkrustací polymeru ve spojení s obvyklou metodou, při které se povrch stěn reaktoru a jiných částí opatří ochrannou vrstvou. Vhodné povlakové směsi zahrnují takové, které jsou popsány v japonských patentních spisech 45-30 343, 45-30 835, 56-5 442, 56-5 443, 56-5 444 a dalších. Zejména jsou vhodné jako povlakový materiál polární organické sloučeniny jako barviva, například přímá barviva, kyselá barviva, zásaditá barviva, kypová barviva, sirná barviva, mořidlová barviva, disperzní barviva, barviva rozpustná v oleji, reaktivní barviva a podobně, aminové sloučeniny, chinonové sloučeniny, aldehydové sloučeniny a podobně, ze kterých jsou zejména uspokojivá organická barviva mající alespoň jeden azinový kruh v molekule.

Stejně jako běžné postupy suspenzní polymerace vinylchloridu se provádí polymerační reakce podle vynálezu za přítomnosti polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru. Příkladem iniciátoru použitelného ve způsobu podle vynálezu jsou organické peroxidy jako diisopropylperoxodvojuhličitán, di-2-ethylhexylperoxodvojuhličitán, acetylcyklohexylsulfonylperoxid, terc.butylperoxopivalát, benzoylperoxid, lauroylperoxid a podobně a azosloučeniny jako azobisisobutyronitril, azobis-2,4-dimethylvaleronitril, azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril a podobně.

Způsob podle vynálezu je aplikovatelný nejen na homopolymeraci vinylchloridu, ale také na kopolymeraci vinylchloridu s alespoň jedním jiným kopolymerovatelným monomerem známým podle stavu techniky. Některé příklady těchto komonomerů zahrnují vinylestery, například vinylacetát, vinylethery, akrylovou a methakrylovou kyselinu a jejich estery, maleinovou a fumarovou kyselinu a jejich estery, anhydrid kyseliny maleinové, aromatické vinylové sloučeniny, například styren, nenasycené nitrilové sloučeniny, například akrylonitril, vinylidenové halogenidy, například vinylidenfluorid a vinylidenchlorid, olefiny, například ethylen a propylen a podobně.

Při provádění způsobu podle vynálezu se může dosáhnout dalšího zlepšeného účinku zabránění usazování inkrustací polymeru smícháním vodného prostředí s malým množstvím, například 1 % hmot. nebo méně, zásadité nebo alkalické sloučeniny rozpustné ve vodě.

Kromě přídavku zesíťovaného kopolymeru rozpustného ve vodě a neiontového povrchově aktivního činidla k vodnému polymeračnímu prostředí se polymerační reakce podle způsobu dle vynálezu může provádět za běžných polymeračních podmínek včetně množství polymeračního iniciátoru, teploty a doby polymerační reakce a další.

Způsob podle vynálezu bude blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1 až 5 a srovnávací příklad 1 a 2

Do polymerační kotle z nerezavějící oceli o objemu 100 l se zavede 60 g deionizované vody, 14 g di-2-ethylhexylperoxodvojuhličitánu jako polymeračního iniciátoru, 30 g jednoho z níže uvedených zesíťovaných kopolymerů I, II, III, IV a V a 30 g jednoho z níže uvedených neiontových povrchově aktivních činidel I, II a III, po evakuaci reaktoru na tlak 6,666 mPa se zavede 30 kg vinylchloridu za vytvoření polymerní směsi, která se zahřeje za míchání na teplotu 57 °C k zahájení reakce.

Když tlak uvnitř polymeračního reaktoru klesne po 6 hodinách od začátku polymerační reakce na 0,58 MPa, reakce se ukončí, nezreagovaný vinylchlorid se regeneruje a suspenze polymeru se odstraní z reaktoru, aby se na povrchu stěn reaktoru zjistil stav usazování polymerních inkrustací.

Stejný polymerační cyklus za použití výše uvedeného postupu se opakuje dokud se nezjistí při vizuálním zkoumání usazování inkrustací polymeru. Počet várek a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Zasíťované polymery

- I: kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 1 dílu hmot. diethylen-glykolbisallyletheru.
- II: kopolymer připravený ze 100 dílů hmot akrylové kyseliny a 2 dílů hmot. diethylen-glykolbisallyletheru.
- III: kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 2 dílů hmot. diethylen-glykolbismethallyletheru.
- IV: kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 0,3 dílu hmot. allyl-pentaerytritu.
- V: kopolymer připravený ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 1,3 dílu hmot. allylsacharózy.

Neiontová povrchově aktivní činidla

- I: sorbitanmonolaurát (Span 20)
- II: polyoxyethylensorbitanmonolaurát (Tween 20)
- III: polyoxyethylensorbitanmonocoleát (Tween 80)

P ř í k l a d 6 až 8

Vnitřní stěny stejného polymeračního reaktoru jako v předcházejících příkladech a povrch míchadla se povlečou povlakovou látkou uvedenou v tabulce 2 v množství 0,001 g/m² (sušina).

T a b u l k a 1

	Zasíťovaný polymer	Neiontové povrchově aktivní činidlo	Počet várek do usazení inkrustací
	1	I	12
	2	I	15
Příklad	3	I	16
	4	II	14
	5	III	10
Srovnávací	1	IV	4
příklad	2	V	3

Potom se zavede do polymeračního reaktoru 60 kg deionizované vody, 16 g směsi azobis-2,4-dimethylvaleronitrilu a di-2-ethylhexylperoxodikarbonátu jako polymeračního iniciátoru v hmotnostním poměru 1:1, 30 g zasíťovaného kopolymeru I použitého v předchozích příkladech a 30 g neiontového povrchově aktivního činidla III použitého v předchozích příkladech a po evakuaci reaktoru k vyloučení kyslíku se dále přidá 30 kg vinylchloridu za vytvoření polymerní směsi, která se zahřeje za míchání na 57 °C k zahájení polymerační reakce. Když tlak uvnitř reaktoru klesne po 6 hodinách od začátku reakce na 0,58 MPa, reakce se ukončí a nezreagovaný vinylchlorid se regeneruje a potom se suspenze polymeru odstraní, aby se vizuálně zjistil stav stěn reaktoru.

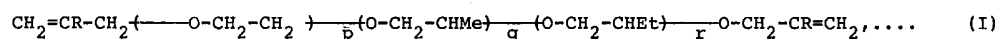
Uvedený polymerační cyklus se opakuje dokud se nezjistí na stěnách reaktoru usazování inkrustací. Počet zopakovaných várek a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Příklad č.	6	7	8
Povlaková látka	Solvent Black 7	Solvent Black 5	Směs Acid Black 2 a fytové kyseliny
Počet várek do usazení inkrustací	100	100	115

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu nebo monomerní směsi obsahující více než 50 % hmot. vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti radikálového polymeračního iniciátoru rozpustného v monomeru a zesíťovaného kopolymeru obsahujícího karboxyskupiny a neiontového povrchově aktivního činidla, vyznačený tím, že se vodné prostředí smíchá s 0,01 až 2 díly hmot. zesíťovaného kopolymeru rozpustného ve vodě polymerovatelné nenasyčené karboxylové kyseliny a síťovadla vyjádřeného obecným vzorcem



kde Me je methylová skupina, Et je ethylová skupina, R je atom vodíku nebo methylová skupina a p, q a r je nula nebo kladné číslo, s podmínkou, že p + q + r je kladné číslo nepřesahující 500, na 100 dílů hmot. vinylchloridu nebo monomerní směsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že zesíťovaný kopolymer rozpustný ve vodě je kopolymer ze 100 dílů hmot. akrylové kyseliny a 0,05 až 10 dílů hmot. bisallyletheru nebo bismethallyletheru diethylen glykolu.