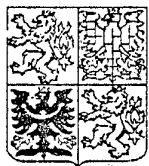


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2286-89

(22) Přihlášeno: 13. 04. 89

(40) Zveřejněno: 17. 06. 92

(47) Uděleno: 28. 04. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 06. 93

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁵:

C 08 F 114/06

C 08 F 2/20

(73) Majitel patentu:

CHZ ČSSP s. p. Litvínov, VÚ
makromolekulární chemie, Brno, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Novák Zdeněk, Neratovice, CZ;
Koubek Ivan ing., Neratovice, CZ;
Antoš Jan ing., Neratovice, CZ;
Skala Otto ing., Neratovice, CZ;
Zdražil Josef ing., Brno, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob suspenzní polymerace
vinylchloridu**

(57) Anotace:

Při suspenzní polymeraci vinylchloridu v přítomnosti iniciátorů polymerace, nerozpustných solí karboxylových kyselin s 12 až 24 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a/nebo vícemocných kovů, směsí methylhydroxypropylcelulozy a hydroxypropylcelulozy a popřípadě dalších přísad se zabrání vzniku úsad tím, že se polymerační reaktor a jeho příslušenství chrání filmem 10 až 90 dílů hmot. methylhydroxypropylcelulozy, 10 až 90 dílů hmot. nigrosinu a 0,1 až 5 dílů hmot. hydroxidu kovu alkalických zemin. Hmotnost ochranného filmu je 0,02 až 5 g/m² plochy. Ochrana se vylepší přidávkem nigrosinu do vodní fáze.

Vynález se týká suspenzní polymerace vinylchloridu. Suspenzní polymerace vinylchloridu se provádí za tlaku a zvýšené teploty ve vodní fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů, tenzidů, regulátorů pH a dalších přísad. Vlastnosti polymerů závisejí zejména na složení vodní fáze, polymeračních podmínkách a režimu míchání.

Při suspenzní polymeraci vinylchloridu vznikají na stěnách reaktoru, míchadle, narážkách a ostatních částech reaktoru úsady polymeru, které mohou dosáhnout po jedné polymeraci až 0,3 g polymeru na dm^2 . Úsady zhoršují převod tepla, snižují výtěžnost, dostávají se do hlavního produktu a zhoršují jeho užité vlastnosti, mění režim míchání, takže se zvyšuje rozptýl základních vlastností polymeru. Proto se provádí pravidelná čištění reaktorů nejčastěji automaticky tlakovou vodou po každé polymeraci, které však není dostačující, takže periodicky jsou nutná mechanická čištění spojená se vstupem obsluhy do reaktoru. Mechanické čištění je časově náročné, takže se snižuje výrobní kapacita. Závažná je skutečnost, že při čištění reaktoru je ohroženo zdraví obsluhy, protože vinylchlorid je prokázaným karcinogenem.

Vznik a množství úsad závisejí na kvalitě vinylchloridu, vody a pomocných komponent. K nim patří zejména iniciátory polymerace, makromolekulární emulgátory, tenzidy, regulátory pH a další. Vliv má i režim polymerace, jako je způsob inertizace reaktoru, postup při dávkování, způsob vyhřívání vsádky, teplotní režim, konverze a podobně. Významný vliv má režim míchání i charakteristika polymeračního reaktoru, to je jeho tvar a velikosti, typ míchadla a narážek, zpětný chladič, stav povrchu reaktoru a ostatního vnitřního příslušenství, zejména drsnost. K tomu přistupuje skutečnost, že množství úsad závisí na typu vyráběného polymeru, zejména na K-hodnotě, distribuci velikosti částic, jejich morfologii a poresitě.

O tom, jakým technickým problémem je tvorba úsad svědčí řada přihlášek vynálezů, které se týkají tohoto problému.

V Čs. autorském osvědčení č. 211935, 229 186 a 251 829 je popsán způsob suspenzní polymerace vinylchloridu, při němž jako tenzidy pro nastavení porezity polymeru jsou používány nerozpustné soli nenasycených karboxylových kyselin za přídavku makromolekulárních emulgátorů, iniciátorů polymerace, regulátorů pH, popřípadě dalších přísad. Ve srovnání s obvykle používanými tenzity pro nastavení porezity, jakou jsou parciální estery mastných kyselin s glycerinem, sorbitanem, speciální typy polyvinylalkoholu a jiné, vzniká při postupu podle uvedených vynálezů menší množství úsad. Toto zlepšení je však nedostatečné, množství úsad po každé polymeraci dosahuje místy až 100 mg/dm^2 .

Některá opatření pro potlačení vzniku úsad uváděná v literatuře (například Plaste und Kautschuk strana 552, ročník 26, rok 1979) byla za použití emulgačního systému popsaného v uvedených autorských osvědčení zkoušena, výsledek však byl neuspokojivý. Za současného stavu vyplývá, že nebylo dosud nalezeno univerzální řešení pro potlačení vzniku úsad, navržená

řešení jsou specifická pro každý výrobní proces a technologické zařízení, protože je příliš mnoho faktorů, které vznik a množství úsad ovlivňují. Bylo proto hledáno řešení, jehož cílem bylo snížit množství úsad po polymeraci na méně než 1 mg/dm² plochy reaktoru a jeho příslušenství, které by spočívalo v úpravě stěn reaktoru a jeho příslušenství před každou polymerací spojené popřípadě s přidavkem vhodné komponenty do vodní fáze.

Předmětem vynálezu je suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku a zvýšené teploty v přítomnosti iniciátorů polymerace, nerozpustných solí karboxylových kyselin s 12 až 24 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a/nebo vícemocných kovů, směsi methylhydroxypropylcelulozy a hydroxypropylcelulozy a popřípadě dalších přísad, při kterém se stěny polymeračního reaktoru a jeho příslušenství chrání proti úsadám filmem 10 až 90 dílů hmot. methylhydroxypropylcelulozy, 10 až 90 dílů hmot. nigrosinu a 0,1 až 5 dílů hmot. hydroxidu kovu alkalických zemin, přičemž hmotnost filmu je 0,02 až 5 g/m² plochy.

Při postupu podle vynálezu se k vytvoření ochranného filmu používá methylhydroxypropylceluloza, která obsahuje 27 až 31 % hmot. metoxylových a 4 až 12 % hmot. hydroxypropoxylových skupin s viskozitou 2% (hmot.) vodného roztoku při 25 °C 15 až 60 mPas a bodem zákalu 1 % vodného roztoku 50 až 75 °C. Vhodnými typy nigrosinu jsou ty, které jsou rozpustné ve vodě nebo etanolu. Nigrosiny jsou barviva azinového typu připravovaná zahříváním anilinu, nitrobenzenu a anilinhydrochloridu se železnými pilinami (Borodkin V. F. Chemie organických barviv, SNTL Praha 1987).

Při přípravě roztoku se nejlépe postupuje tak, že se nejdříve připraví odděleně vodné roztoky methylhydroxypropylcelulozy a nigrosinu o koncentraci 1 až 5 % hmot. a nasycený roztok hydroxidu alkalické zeminy, nejlépe hydroxidu vápenatého. Z nich se připraví roztok vhodného složení přidavkem vody a etanolu. Jestliže se použije nigrosin rozpustný v etanolu, potom se tento roztok přidává k vodnému roztoku methylhydroxypropylcelulozy a hydroxidu vápenatého. Potřebný film se nejlépe připraví vhodným stříkacím zařízením roztoku, vhodná koncentrace roztoku je 0,2 až 2 % hmot.

Protože vzniklý film musí být souvislý a rovnoměrný, je třeba, aby roztok obsahoval 20 až 60 % hmot. etanolu, čímž se zajistí dokonalé smočení stěn. Pro vytvoření filmu je třeba roztok po nastříkání odpařit například zahřátím stěn reaktoru. V případě, že se před dávkováním vinylchloridu provádí inertizace nebo zkouška těsnosti reaktoru evakuací, není zahřátí stěn nutné. Film je třeba vytvořit nejen na stěnách reaktoru, ale i na příslušenství jako jsou míchadlo, narážky, teploměrné jímky a popřípadě zpětný chladič.

Přestože se během polymerace ochranný film postupně rozpouští, zvýšená koncentrace jeho složek na stěnách má dostatečný účinek. Protože methylhydroxypropylceluloza a hydroxid vápenatý jsou obsaženy i ve vodní fázi, pokles jejich koncentrace na stěnách reaktoru je malý. Z tohoto důvodu je výhodné přidat

do vodní fázi vodorozpustný nigrosin v množství 0,5 až 5 gramů na tunu vinylchloridu. Toto množství neovlivňuje průběh polymerace ani vlastnosti polymeru.

Postup podle vynálezu je vhodný pro suspenzní polymeraci vinylchloridu podle čs. autorského osvědčení č. 211935, 299186, 251829. Není omezen typem použitých iniciátorů polymerace, ani obvyklou polymerační teplotou a ani přidavkem hlavních komponent, například antioxidantu, vodorozpustných peroxidů a podobně.

Podstatným snížením nebo potlačením vzniku úsad se dosáhne dobrého převodu tepla, stabilizace kvality, snížení množství odpadu, výrazně se sníží riziko ohrožení zdraví obsluhy a ztrátové časy vyvolané čištěním. Po nastříkání míst, na nichž se utvořily úsady, se tyto v dalších polymeracích uvolňují. Postup podle vynálezu umožňuje hlubší zásady do polymeračního režimu a polymeračních receptur, takže je možná záměna komponent emulgačního systému zejména tehdy, když větší změnou receptury, která by byla výhodná, dochází ke zvýšené tvorbě úsad.

Uvedené příklady ukazují výhody postupu podle vynálezu. Údaje o koncentraci jsou uvedeny v hmotnostních poměrech. Pro označení methylhydroxypropylcelulózy je používána zkratka MHPC, hydroxypropylcelulózy HPC, vinylchloridu VCM a polyvinylchloridu PVC.

Označení nigrosinu rozpustného ve vodě je V-nigrosin a označení nigrosinu rozpustného v etanolu je E-nigrosin. Polymery byly hodnoceny podle ČSN 64 3200. Analýzy všech polymerů připravených podle uvedených příkladů splňovaly ustanovení této normy, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

Vyšetřování podmínek vzniku a potlačení úsad bylo prováděno v laboratorním autoklávu o obsahu 8 litrů, a to tak, že za standartních polymeračních podmínek byla do autoklávu pevně umístěna zkušební tělíska zhotovená z materiálu jakosti 17246,4 (nerez) o síle 0,5 mm, rozměrech 160 x 35 mm. Celková plocha obou stran byla 1,12 dm², drsnost povrchu R_a (ČSN 01 4450, Vrzal B., Strojnické tabulky, SNTL 1972) byla jednak 0,2 až 0,3, jednak 0,7 až 0,9.

Při zkouškách bylo zjištěno, že se vytvářejí v podstatě dva typy úsad. Primární úsady vznikají ihned na počátku polymerace a nevytvářejí souvislý film. Jejich tvar je nepravidelně kruhový až eliptický s nízkým profilem, jsou zpravidla uspořádány ve směru nerovností povrchu a vyznačují se distribucí velikosti. Profil těchto úsad v průběhu polymerace roste. Souvislá vrstva se vytváří asi po 3 až 4 polymeracích a po dalších polymeracích začíná postupně opadávat. Sekundární typ úsad vzniká v průběhu polymerace. Je tvořen jemně disperzními částicemi polymeru, které ulpívají na primárních úsadách. Nejmenší částice polymeru nejsou po usazení strženy prouděním vodní fáze, probíhá částečné samotřídění.

Úsady nejsou na stěnách rozloženy rovnoměrně. Jsou větší v místech zhoršené turbulence, například za nárážkami. Nejmeně úsad vzniká v části reaktoru, která byla zatopena vodní fází před nadávkováním vinylchloridu, rostou směrem k rozhraní vodní fáze - monomer a největší jsou na rozhraní suspenze - parní prostor. Úsady rostou z počátku přibližně aritmetickou řadou, po vzniku souvislé vrstvy řadou geometrickou s kvocientem asi 3 až 4. Vliv drsnosti povrchu je jednoznačný. Při drsnosti R_a asi 0,8 jsou úsady asi 3krát větší než při drsnosti povrchu R_a asi 0,2.

Z tohoto důvodu byla používána tělíska o větší drsnosti R_a cca 0,8, čímž se zvýšila rozlišovací schopnost.

Tělíska byla před polymerací umístěna do tří různých pozic, a to tak, že byla v průběhu polymerace omývána suspenzí na obou plochách.

V první pozici P1 bylo tělísko umístěno tak, že před zahájením míchání bylo těsně pod hladinou vinylchloridu, tady nejvýše. Protože při polymeraci probíhá objemová kontrakce cca 0,4 l na kg VCM, tělísko postupně vystupuje z polymerující suspenze a na konci polymerace je asi ze čtyř pětín nad hladinou, na níž je vytvořena pěna. V pozici P1 je množství úsad na tělísku i stěnách reaktoru největší. V pozici P2 bylo tělísko umístěno na rozhraní vodní fáze-VCM. V pozici P3 bylo tělísko ponořeno před začátkem míchání do vodní fáze. Tělíska v těchto dvou pozicích byla po zahájení míchání a v průběhu celé polymerace ponořena do suspenze. Do každé pozice byla umístěna dvě tělíska, jedno s upraveným povrchem, druhé bez úpravy pro srovnání.

Při zkouškách bylo dodržováno standartní složení vodní fáze a polymerační podmínky. Do polymeračního reaktoru bylo nadávkováno 4 200 ml vodní fáze a pomocné komponenty. Po uzavření reaktoru bylo nadávkováno 2 400 g VCM. Jako makromolekulární emulgátor byla použita směs MHPC a HPC v množství 1,3 g na kg VCM, jako tenzid nenasycené karboxylové kyseliny jodové číslo 180, esterové číslo 5 v množství 0,08 g na kg VCM, hydroxid vápenatý v množství 0,18 g na kg VCM a dicetylperoxydikarbonát v množství 2,8 mM na kg VCM. Reakční směs byla za míchání udržována automaticky na teplotě $54 \pm 0,5$ °C. Polymerace byla přerušena odpuštěním monometru při konverzi 86 až 88 %. Tělíska byla po vyjmutí omyta vodou a po vysušení zvážena.

Byla provedena série polymerací, při níž byl sledován vliv filmu vytvořeného z MHPC na tělískách ponořením do 0,5 až 4% roztoku MHPC ve směsi voda-etanol 1 ku 1 (hmot.) a následným usušením.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Je v ní uvedeno množství MHPC v mg/dm^2 plochy tělíska a množství úsad PVC v mg/dm^2 po polymeraci při jednotlivých pozicích tělíska.

Tabulka 1

MHPC mg/dm ²	0,6 až 0,8	2 až 3	6 až 8	12 až 14	24 až 26	
mg PVC/dm ²						
pozice	1	16	14	6	8	17
	2	5	3	2,4	2,4	4
	3	1,3	1,4	1,2	1,2	1,5

Množství na tělískách bez úpravy v pozici 1 bylo 110 až 150 mg/dm², 10 až 40 mg/dm² v pozici 2 a 2 až 6 mg/dm² v pozici 3. Další zvyšování množství MHPC na tělísku se neprojevovalo.

Byly zkoušeny jiné makromolekulární emulgátory, například hydroxypropylcelulosa, metylcelulosa, polyvinylalkohol, polystyren-maleinová kyselina, polyvinylpyrolidon, získané výsledky byly vesměs znatelně horší.

Příklad 2

Za stejných polymeračních podmínek jako v příkladu 1 byla provedena série polymerací, při níž byl na tělískách vytvořen film z nigrosinu. Byl použit vodorozpustný nigrosin. Ze 4% roztoku ve vodě byly připraveny 0,5 až 2% roztoky ve směsi etanol - voda 1 ku 1. Film byl vytvořen ponořením tělísek do roztoku s následným vysušením. Protože rozdíly v množství úsad na tělísku v pozici 3 byly malé a s malou rozlišovací schopností, byla tělíska umísťována jen do pozic 1 a 2. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Je v ní uvedeno množství nigrosinu v mg/dm² plochy tělíska a množství úsad PVC v mg/dm² v pozicích 1 a 2.

Tabulka 2

nigrosin mg/dm ²	0,3 až 0,6	1 až 2	3 až 4	5 až 6	8 až 10
mg PVC/dm ²					
pozice	1	4	3,5	4	6
	2	1	1	1	3

Při použití nigrosinu rozpustného v etanolu byly získány shodné výsledky. V tomto případě bylo však nutné použít pro přípravu roztoků nigrosinu a vytvoření souvislého a rovnoměrného filmu na tělískách nejméně 80% etanol, při větším zředění vodou tento typ nigrosinu z roztoku postupně vypadával a výsledky byly méně reprodukovatelné. Množství úsad na tělískách bez úpravy je uvedeno v příkladu 1.

Při použití nigrosinu rozpustného v uhlovodících byly získány negativní výsledky.

Příklad 3

Za polymeračních podmínek uvedených v příkladu 1 byla provedena série polymerací, při níž byl do vodní fáze přidáván vodorozpustný nigrosin v množství 0,5 až 8 mg na kg VCM. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Je v ní uvedeno množství nigrosinu dávkovaného jako vodný roztok v mg nigrosinu na kg VCM, množství úsad na neupravených tělískách po polymeraci v mg PVC na dm² plochy tělíska a bělost výsledného práškovitého polymeru.

Tabulka 3

nigrosin mg/kg VCM mg PVC/dm ²		0	1	2	4	8
pozice	1	128	86	79	73	73
	2	22	11	2	2	2
bělost v %		96,5	96,6	96,3	95,9	94,

Zvyšování koncentrace V-nigrosinu nad 4 mg/kg VCM nemělo pozitivní vliv, docházelo ke snížení bělosti polymeru. Použití E-nigrosinu nemělo za stejných podmínek účinek.

Příklad 4

Podle příkladu 1 byla provedena série polymerací s těmito změnami: jako makromolekulární emulgátor byla použita MHPC v koncentraci 0,8 g/kg VCM v kombinaci s HPC, jejíž koncentrace byla měněna v rozmezí 0 až 0,8 g/kg VCM. Na tělískách byl vytvořen film o hmotnosti 6 až 8 mg na dm² plochy tělíska, což odpovídá tloušťce filmu cca 0,5 až 0,7 μm. Film byl připraven z roztoku, který obsahoval v 1 l 50% etanolu 10 g MHPC, 2 g V-nigrosinu a 0,1 g hydroxidu vápenatého.

V tabulce 4 je uvedeno množství úsad na tělískách bez úpravy v závislosti na koncentraci HPC ve vodní fázi.

Tabulka 4

HPC g/kg VCM mg PVC/dm ²		0	0,06	0,12	0,24	0,5	0,8
pozice	1	60	240	280	260	130	120
	2	12	70	50	45	35	35

Změnou koncentrace HPC v emulgačním systému se mění množství úsad zejména na tělískách v pozici 1 a na stěnách reaktoru v tomto prostoru.

Na tělískách opatřených filmem uvedeného složení nebyly za uvedených experimentálních podmínek úsady zjištěny. Film vytvořený z MHPC (příklad 1) nebo nigrosinu (příklad 2) potlačuje vznik úsad významně, ale ne dostatečně. Kombinací obou komponent a alkalizací roztoku pro přípravu filmu hydroxidem vápenatým se projevuje synergické působení a bylo dosaženo požadového účinku, a to i za podmínek, kdy úpravou složení vodní fáze množství úsad znatelně roste.

Příklad 5

Za polymeračních podmínek uvedených v příkladu 1 byly provedeny srovnávací polymerace s tím rozdílem, že jako tenzid byl použit sorbitanmonolaurát v koncentraci 1,4 g/kg VCM. Na zkušebních tělískách byl vytvořen film podle příkladu 4, hmotnost filmu byla 7 až 8 mg na dm^2 plochy tělíska.

Na tělískách bez filmu se vytvořila v pozici 1 úsady v množství 280 mg/dm^2 , v pozici 2 v množství 110 mg/dm^2 . Na tělískách opatřených filtrem vznikly v pozici 1 úsady v množství 7 mg/dm^2 , v pozici 2 v množství 4 mg/dm^2 .

Zvýšené množství úsad vzniklo i při použití jiných tenzidů jako mono-diglyceridu mastných kyselin, etoxylovaného sorbitansteáratu a jiných. Film pro potlačení úsad neměl plný účinek.

Film pro potlačení vzniku úsad vytvořený podle vynálezu má specifický účinek pro emulgační systém založený na směsi MHPC a HPC v kombinaci s tenzidem odvozeným od nerozpustných solí nenasyčených karboxylových kyselin.

Příklad 6

Polymerace byly provedeny za podmínek uvedených v příkladu 1. Po dvou polymeracích se vytvořily na neupravených tělískách v pozici 1 úsady v množství 240 až 260 mg/dm^2 , v pozici 2 v množství 60 až 70 mg/dm^2 . Pro následující polymeraci byl na tělískách vytvořen film podle příkladu 4. Po polymeraci vzrostly na neupravených tělískách úsady v pozici 1 na 350 mg/dm^2 , v pozici 2 na 95 mg/dm^2 . Na dodatečně upravených tělískách podstatná část úsad odpadla, jejich množství kleslo v pozici 1 na 20 mg/dm^2 , v pozici 2 na 5 mg/dm^2 .

Příklad 7

Při polymerační teplotě $59 \pm 0,5$ °C byla provedena série polymerací, při níž byl zjišťován vliv složení a hmotnosti filmu na vznik úsad. Po nadávkování 4 200 ml vodní fáze, konponent a uzavření reaktoru bylo nadávkováno 2 400 g VCM, jako emulgátory směs MHPC a HPC v množství 1,1 g/kg VCM, jako tenzid nenasyčené karboxylové kyseliny jodové číslo 180, esterové číslo 5 v množství 0,03 g/kg VCM a hydroxid vápenatý v množství 0,16 g/kg VCM. Dále bylo nadávkováno 0,03 g/kg VCM peroxidu vodíku a 0,40 g/kg VCM antioxidantu. Polymerace byla zastavena při poklesu tlaku o 0,02 MPa to je při konverzi 86 až 88 %.

Roztoky pro vytvoření filmu byly připravovány z vodných roztoků MHPC, V-nigrosinu a hydroxidů vápenatého nebo barnatého ředěním vodou a etanolem, přičemž etanol byl přidáván za míchání jako poslední. Výsledný poměr vody k etanolu byl 1 ku 1 hmot.

Při přípravě roztoků obsahujících E-nigrosin bylo postupováno tak, že etanolový roztok E-nigrosinu byl za míchání přidáván k vodnému roztoku MHPC a hydroxidu alkalické zeminy,

příčemž výsledný poměr etanolu k vodě byl 3 ku 2 hmot. Za těchto podmínek nedocházelo k vypadání E-nigrosinu nebo se vytvořil dostatečně stabilní koloidní roztok E-nigrosinu stabilizovaný MHPC.

Hmotnost filmu byla dosahována buď koncentrací roztoku, nebo opakovaným namočením tělíska v roztoku komponent.

Množství úsad na neupravených tělíscích bylo v pozici 1 v rozmezí 120 až 160 mg/dm², v pozici 2 v rozmezí 10 až 40 mg/dm².

V tabulce 5 je uvedeno složení filmu ve hmot. %, hmotnost filmu v mg/dm², množství úsad v pozici 1 a 2 v mg/dm². V tabulce 5 jsou výsledky při použití V-nigrosinu, v tabulce 6 při použití E-nigrosinu.

Tabulka 5

složení filmu						
MHPC %	5	20	40	60	80	
V-nigrosin %	94,5	79,5	59,5	39,5	19,5	
Ca(OH) ₂ %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
hmotnost filmu						
mg/dm ²	9	8	9	10	9	
úsady mg/dm ²						
pozice 1	2	0	0	0	0	
pozice 2	0	0	0	0	0	

Tabulka 6

složení filmu						
MHPC %	5	30	50	70	90	
E-nigrosin %	94,5	69,5	49,5	29,5	9,5	
B ^a (OH) ₂ %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
hmotnost filmu						
mg/dm ²	11	10	10	11	12	
úsady mg/dm ²						
pozice 1	4	0	0	0	2	
pozice 2	1	0	0	0	1	

V tabulce 7 je uvedeno množství úsad polymeru v závislosti na hmotnosti filmu, jehož složení bylo MHPC 60 %, V-nigrosin 39 % a hydroxid vápenatý 1 %.

Tabulka 7

hmotnost filmu						
mg/dm ²	0,5	5	10	20	40	
úsady mg/dm ²						
pozice 1	1	0	0	0	0	
pozice 2	0	0	0	0	0	

Jestliže roztok pro přípravu filmu nebyl alkalizován hydroxidem vápenatým, potom tělísko bylo někdy slabě znečištěno nevažitelným množstvím úsad, které byly viditelné v mikroskopu. Toto znečištění nepřevyšovalo 2 % plochy tělíska.

Příklad 8

V provozních reaktorech o objemu $42,5 \text{ m}^3$ byl při polymeračních teplotách 54 až 67°C vyráběn suspenzní roztok PVC s K-hodnotami 58 až 70 za použití směsi MHPC s HPC v kombinaci s nerozpustným tenzidem odvozeným od vápenatých solí nenasycených mastných kyselin jodové číslo 180, esterové číslo 3, pH vodní fáze bylo nastaveno na pH 9 až 10 jako iniciátor byly používány dicetylperoxydikarbonát a dilauroyl-peroxid. Reaktor byl po vypuštění suspenze čištěn po každé polymeraci proudem vody o tlaku cca 20 MPa. Po 40 až 50ti polymeracích bylo nutné provést mechanické čištění spojené se vstupem obsluhy do reaktoru.

Na stejném reaktoru byla za stejných polymeračních podmínek prováděna údržba před každou polymerací impregnace stěn a příslušenství reaktoru roztokem, který obsahoval ve 100 litrech 55% etanolu 0,6 kg MHPC, 0,2 kg V-nigrosinu a 0,04 kg hydroxidu vápenatého. Postřík reaktoru byl prováděn automatickou stříkací pistolí, spotřeba roztoku byla cca 10 až 12 litrů před každou polymerací. Film byl vytvořen po uzavření reaktoru evakuací. Vnitřní stav povrchu reaktoru byl posuzován z hlediska množství úsad po každé polymeraci. Bylo zjištěno, že povrch reaktoru a jeho součástí na nichž byl soustavně vytvářen film uvedeným postupem měl po 190 polymeracích kovový vzhled, nebylo jej třeba mechanicky čistit a reaktor byl schopen dalšího provozu.

Příklad 9

Za polymeračních podmínek uvedených v příkladu 1 byla provedena série stejných polymerací. Roztok pro přípravu filmu na zkušebních tělískách obsahoval v 1 litru 60% etanolu 5 g MHPC, 1 g dimetylo-močoviny a 3 g E-nigrosinu, pH upraveno na 3.

Hmotnost filmu na tělískách byla 9 až 10 mg/dm^2 . Sítování bylo provedeno při 120°C po dobu 30 minut. Po polymeraci byla tělíska omyta vodou, film nebyl obnovován.

V tabulce 8 je uveden počet polymerací a množství úsad v mg PVC na dm^2 .

Tabulka 8

počet polymerací		3	5	10	15
úsady v mg/dm^2					
pozice	1	0	1,4	12	odpadání
pozice	2	0	0	0	0

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku a zvýšené teploty v přítomnosti iniciátorů polymerace, nerozpustných solí karboxylových kyselin s 12 až 24 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a nebo vícemocných kovů, směsi methylhydroxypropylcelulozy a hydroxypropylcelulozy a popřípadě dalších přísad, vyznačující se tím, že stěny polymeračního reaktoru a jeho příslušenství se chrání proti úsadám filmem 10 až 90 dílů hmot. methylhydroxypropylcelulozy, 10 až 90 dílů hmot. nigrosinu a 0,1 až 5 dílů hmot. hydroxidu kovu alkalických zemin, přičemž hmotnost filmu je 0,02 až 5 g/dm² plochy.
2. Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu podle bodu 1, vyznačující se tím, že vodní fáze obsahuje 0,5 až 5 g nigrosinu rozpustného ve vodě na Mg vinylchloridu.

Konec dokumentu
