



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.12.74 (P. 176375)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl.² C08F 14/06
C08F 2/20

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
P.O. Box 10000, Warszawa

Twórcy wynalazku: Zbigniew Szczypiński, Andrzej Tarnowski,
Karol Faruga, Maria Gąsiorek

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego,
Tarnów (Polska)

Sposób otrzymywania suspensyjnego polichlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania suspensyjnego polichlorku winylu, stosowanego zwłaszcza do sporządzania past w mieszaninie z emulsyjnym polichlorkiem winylu.

Znany jest suspensyjny polichlorek winylu pastotwórczy, który stosowany samodzielnie zdolny jest tworzyć pasty w postaci zawiesiny w cieklach zmiękczacach. Patent Stanów Zjednoczonych Ameryki — Nr 3654248 podaje sposób wytwarzania na drodze polimeryzacji suspensyjnej pastotwórczego polichlorku winylu. Sposób ten polega na polimeryzowaniu chlorku winylu w zawiesinie wodnej w obecności powszechnie stosowanych katalizatorów nadtlenkowych lub azowych rozpuszczalnych w monomerze, w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej będącej alkilarylosulfonianem i z zastosowaniem, stanowiącym nowość według tego patentu, chlorowcowanego węglowodoru o 8 atomach węgla i zawartości chlorowca wynoszącej 20—70%.

Otrzymany polichlorek winylu posiada ziarno o wielkości rzędu kilku mikronów, czym różni się od tradycyjnego, suspensyjnego polichlorku winylu, mającego ziarno w granicach 60—200 mikronów, jednocześnie różni się od emulsyjnego polichlorku winylu brakiem typowych dla tego ostatniego zanieczyszczeń. Wspomniany tradycyjny, suspensyjny polichlorek winylu otrzymywany jest przez polimeryzację chlorku winylu w zawiesinie wodnej w obecności inicjatorów polimeryzacji rozpuszczal-

2

nych w chlorku winylu, w obecności koloidów ochronnych a także środków powierzchniowo-czynnych, spełniających rolę emulgatorów. Najczęściej stosowanymi spośród wyżej wymienionych są inicjatory będące nadtlenczkami organicznymi, należące do grupy nadtlenczków dwuacylowych, koloidy ochronne z grupy eterów celulozowych i polialkohol winylowy oraz środki powierzchniowo-czynne, jonowe lub niejonowe. Wśród tych ostatnich stosowane są powszechnie związki będące produktem estryfikacji alkoholi wielowodorotlenowych mienasyconymi kwasami tłuszczowymi.

Znany jest sposób sporządzania past polegający na mieszanii w odpowiednim stosunku polichlorku suspensyjnego z polichlorkiem emulsyjnym. Stwierdzono przy tym, że warunkiem zastosowania suspensyjnego polichlorku winylu do otrzymywania past w mieszaninie z emulsyjnym polichlorkiem winylu jest posiadanie przez polichlorek suspensyjny odpowiedniej granulacji — to jest, aby główna frakcja produktu zawarta była w granicach 10—80 mikronów, a dopuszczalna ilość frakcji o ziarnie powyżej 80 mikronów wynosiła najwyżej 5%, z tym jednak, aby pozostałość na sicie o wielkości oczek 200 mikronów, równa była zeru. Warunki te dadzą się ująć metodą graficzną przedstawienia analizy sitowej w przemyśle tworzyw sztucznych według ROSIN-RAMMLERA (Kunststoffe 52, Nr 3 (1962), str. 131—132). Zgodnie z tą metodą, wypośrodkowana wielkość ziarna dla wy-

zej wymienionych warunków powinna wynosić poniżej 70 mikronów. Dla otrzymania polichlorku suspensyjnego o tego rodzaju granulacji stosuje się metodę segregacji sitowej. Sposób ten jest jednak wysoce uciążliwy ze względu na trudności związane z przesiewaniem polichlorku winylu, który podczas tej operacji ładuje się elektrostatycznie. Ponadto jest to sposób nieekonomiczny, gdyż obok dodatkowych kosztów przesiewania daje frakcje odpadowe, nieprzydatne do przetwórstwa.

Z opisu patentowego RFN DOS nr 2125586 znany jest też sposób wytwarzania polichlorku winylu przydatnego do sporządzania plastizoli, w którym w trakcie polimeryzacji prowadzonej z zastosowaniem emulgatorów typowych dla metody emulsyjnej i inicjatorów stosowanych w metodzie suspensyjnej dodaje się nieznaczne ilości organicznego środka kompleksującego metale ciężkie. Obecność metali ciężkich w polimerze wpływa na jego niską stabilność termiczną w trakcie przetwórstwa. Skompleksowanie tych metali przez dodatek środka kompleksującego daje eliminację tego wpływu. Sprzyja temu zastosowana obróbka polimeru to jest suszenie rozbryzgowe, które nie usuwa dodatkowego środka kompleksującego z produktu. Ilości środka wynoszą od 1 do 20 ppm w stosunku do monomeru, przy czym użycie ilości większych nie powoduje żadnego wzrostu oddziaływania kompleksującego.

Celem wynalazku jest sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu dla otrzymania suspensyjnego polichlorku winylu, który by spełniał warunki niezbędne dla tworzenia pasty w mieszaniu z emulsyjnym polichlorkiem winylu. Cel ten osiągnięto prowadząc polimeryzację chlorku winylu w wodnej suspensji w obecności znanych, rozpuszczalnych w chlorku winylu inicjatorów polimeryzacji typu nadtlenuków dwuacylowych, znanych koloidów ochronnych typu eterów celulozowych a także polialkoholu winylowego oraz emulgatorów typu niejonowego, będących estrami alkoholi wielowodorotlenowych i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Obok tych środków wprowadzono dodatkowo do środowiska polimeryzacji sól sodową kwasu nitrylotrójoctowego. Sól ta, jak to nieoczekiwanie stwierdzono, oprócz kompleksowania śladów żelaza, magnezu i wapnia, zmniejsza napięcie powierzchniowe pomiędzy kroplami monomeru i wodą, dzięki czemu przy współdziałaniu z odpowiednio dobraną intensywnością mieszania suspensji — powoduje rozdrobnienie monomeru w wodzie na kropelki odpowiednio małych wymiarów, oraz przeciwdziała aglomeracji ziarenek polimeru.

Zastosowanie dodatku soli sodowej kwasu nitrylotrójoctowego w sposobie według wynalazku ma zasadnicze znaczenie nie w celu kompleksowania minimalnej ilości żelaza, lecz ze względu na typowo suspensyjny charakter polimeryzacji w celu wytworzenia określonego składu granulometrycznego produktu.

Według wynalazku sól sodową kwasu nitrylotrójoctowego stosuje się w ilości 0,015—0,1% w stosunku wagowym do chlorku winylu. Ilość ta jest co najmniej kilkakrotnie większa niż ilości środ-

ka kompleksującego przewidziane w sposobie známym z przytoczonego opisu RFN i dopiero taka ilość jest według wynalazku skuteczna. Ilości mniejsze nie wywierają działania zmniejszającego napięcie powierzchniowe.

Dodatkowym czynnikiem, warunkującym otrzymanie właściwego składu granulometrycznego jest odpowiednio intensywne mieszanie masy polimeryzacyjnej, wahające się od 30 do 500 kgm/sek/m³ w zależności od pojemności i naplęcenia autoklawu polimeryzacyjnego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymanie suspensyjnego polichlorku winylu, który mieszany w szerokim zakresie z emulsyjnym polichlorkiem winylu daje w stanie dyspersji w zmniejszającym wysokogatunkową pastę. Stwarza to w dalszej konsekwencji możliwość wykorzystania istniejących instalacji produkcyjnych polichlorku winylu suspensyjnego i emulsyjnego, bez budowania nowych, w celu otrzymania surowca dla pasty z polichlorku winylu.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności V=10 m³, zaopatrzonego w mieszadło łopatkowe o intensywności mieszania 60 kgm/sek/m³, załadowano poszczególne składniki:

1. woda zdemineralizowana	— 5100 kg
2. chlorek winylu	— 3400 kg
3. nadtlenuk lauroilu	— 0,09%
4. nadtlenuk dwuwęglan dwucykloheksyloizobutylo- (Perkadoks 16)	— 0,03%
5. Hydroksypropylometylo- celuloza (Methocel HG-65)	— 0,3%
6. polialkohol winylowy	— 0,15%
7. oleinian sorbitu	— 0,08%
8. sól sodowa kwasu nitrylotrójoctowego	— 0,015%

Uwaga: Podane procenty wyrażają stosunek wagi do użytego chlorku winylu.

Temperatura polimeryzacji wynosiła 58°C.

W wyniku otrzymano polichlorek winylu suspensyjny, który charakteryzował się następującymi własnościami:

1. liczba K — 64
2. chłonność zmniejszacza według ASTM 106 g/100 g
3. ziarno mieszane o strukturze szklistej i porowatej
4. analiza sitowa na sucho według PN-72/C-89201, ark. 17

wielkość ziarna mikrony	udział %
250	0,0
200	0,0
160	0,0
100	1,2
71	6,0
63	16,7
45	25,4
40	18,7
32	22,2
25	8,6
pozostałość	1,2

5. wypośrodkowana wielkość ziarna według
ROSIN-RAMMLERA — około 50 mikronów

Przykład porównawczy do przykładu I.

Przeprowadzono próbę polimeryzacji w tych samych warunkach i z tymi samymi namiarami jak w przykładzie I, z tą różnicą, że nie zastosowano soli sodowej kwasu nitrylotrójowego.

Otrzymano polichlorek winylu suspensyjny, który charakteryzował się następującymi własnościami:

1. liczba K — 64
2. chłonność zmiękczacza — 106 g/100 g pcw
3. ziarno porowate
4. analiza sitowa na sucho według
PN-72/C-89291, ark. 17

wielkość ziarna mikrony		udział %
250	—	0,0
200	—	0,4
160	—	2,5
100	—	63,1
71	—	20,0
63	—	8,0
poniżej 63	—	6,0

5. wypośrodkowana wielkość ziarna według
ROSIN-RAMMLERA — około 100 mikronów

Przykład II. Przeprowadzono próbę polimeryzacji jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast Perkadoksu 16 zastosowano tylko sam nadtlenek lauroilu w ilości 0,11%, przy czym temperatura polimeryzacji wynosiła 63°C. Otrzymano polichlorek winylu, który charakteryzował się następującymi własnościami:

1. Liczba K — 60
2. chłonność zmiękczacza według ASTM — 98 g/100 g pcw
3. ziarno o strukturze szklistej i porowatej
4. analiza sitowa na sucho według
PN-72/C-89291, ark. 17

wielkość ziarna mikrony		udział %
250	—	0,0
200	—	0,0
160	—	0,4
100	—	1,6
71	—	3,5
63	—	17,5
45	—	23,0
40	—	42,8
32	—	6,0
25	—	4,0
pozostałość	—	1,2

5. wypośrodkowana wielkość ziarna według
ROSIN-RAMMLERA — około 50 mikronów

Przykład porównawczy do przykładu II.

Przeprowadzono próbę polimeryzacji w tych samych warunkach i z tymi samymi namiarami jak w przykładzie II, z tą różnicą, że nie zastosowano soli sodowej kwasu nitrylotrójowego.

Otrzymano polichlorek winylu, który charakteryzował się następującymi własnościami:

1. Liczba K — 60
2. chłonność zmiękczacza — 90 g/100 g pcw
3. ziarno porowate
4. analiza sitowa na sucho według
PN-72/C-89291, ark. 17

wielkość ziarna mikrony		udział %
250	—	0,0
200	—	0,2
160	—	2,5
100	—	50,0
71	—	30,0
63	—	10,3
poniżej 63	—	7,0

5. wypośrodkowana wielkość ziarna według
ROSIN-RAMMLERA — około 100 mikronów

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania suspensyjnego polichloroku winylu, stosowanego zwłaszcza do sporządzania past w mieszaninie z emulsyjnym polichlorkiem winylu, na drodze polimeryzacji suspensyjnej w obecności organicznych, rozpuszczalnych w chloroku winylu inicjatorów polimeryzacji typu nadtlenuków dwuacylowych i koloidów ochronnych typu eterów celulozowych oraz polialkoholu winylowego, w obecności niejonowych emulgatorów typu estrów pochodzących od alkoholi wielowodorotlenowych i nienasyconych kwasów tłuszczowych, a także w obecności związków zaliczanych do grupy kompleksujących metale ciężkie, **znamienny tym**, że do polimeryzacji stosuje się sól sodową kwasu nitrylotrójowego w ilości 0,015—0,1% wagowych w stosunku do monomeru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się mieszając zawartość autoklawu polimeryzacyjnego z intensywnością od 30 do 500 kgm/sek/m³ cieczy w zależności od pojemności i stopnia napełnienia autoklawu.