



HU000230963B1

(19) **HU****MAGYARORSZÁG**
Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala(11) Lajstromszám: **230 963**(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 04 02472**(22) A bejelentés napja: **2002. 12. 17.**(40) A közzététel napja: **2005. 03. 29.**(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2019. 06. 28.**(51) Int. Cl.: **C08F 14/06** (2006.01)**C08F 6/00** (2006.01)**C08F 2/00** (2006.01)**C08F 4/32** (2006.01)

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/EP 02/14371

(87) A nemzetközi közzétételi szám:

WO 03054039

(30) Elsőbbségi adatok:

60/342,434 2001. 12. 21.**US****02077471.7** 2002. 06. 18.**EP**

(73) Jogosult(ak):

Akzo Nobel Chemicals International B. V.,
Arnhem (NL)

(72) Feltaláló(k):

Meulenbrugge, Lambertus, Westervoort (NL)
Vanduffel, Koen Antoon Kornelis, Deventer (NL)
Westmijze, Hans, Bathmen (NL)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Jogi Iroda Kft.,
Budapest(54) **Eljárás szerves iniciátorok adagolására a nyomásesés folyamán vinil-klorid monomer polimerizációs reakcióiban**

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás egy vagy több monomert tartalmazó elegyek polimerizálására, amelynek során két vagy több iniciátort és adott esetben egy vagy több felületaktív anyagot adnak az elegyhez, amikor a polimerizációs reaktorban a nyomás a vinil-klorid, az egyik monomer kifogyása következtében esik. Az eljárás lehetővé teszi, hogy a gyorsabban végbemenő nyomásesésnek köszönhetően lerövidítsék a polimerizációs időt, és a polimerizációs reaktor hűtőkapacitását jobban kihasználják.

Eljárás szerves iniciátorok adagolására a nyomásesés
folyamán vinil-klorid monomer polimerizációs reakcióiban

A találmány tárgya eljárás egy vagy több iniciátor
alkalmazására egy vagy több monomert tartalmazó elegy poli-
5 merizálásában, amelyek egyike vinil-klorid monomer (VCM).

Szakember számára ismeretes, hogy az ilyen eljárások
különféle módokon hajthatók végre. Általában kívánatos,
hogy a teljes polimerizálási időt lerövidítsük. Ez elérhető
úgy, hogy csökkentjük a polimerizációs reaktorban a nyomás
10 konstans értéken való tartásának idejét, vagy pedig csök-
kentjük a polimerizációs reakció teljessé tételének idejét,
miután a reaktorban a nyomás elkezd esni. A nyomás esésének
idejét csökkentő eljárást ismertet például az US-5 908 905
számú irat, ahol olyan eljárást ismertetnek, amelyet maga-
15 sabb hőmérsékleten tesznek teljessé, mint a jelen polimeri-
zációs reakció hőmérséklete. Az ilyen hőmérsékletemelés
azonban a polimer elszíneződését okozhatja. Mindenek előtt
azonban az a hátránya, hogy a képződő polimer molekulatöme-
gét is érinti. Az US-5 739 222 számú irat egy másik eljá-
20 rást ismertet, amelyben ha a reaktor belső nyomása esik,
további monomert adagolnak. Ezen eljárás jelentős mértékben
hat a polimerrészecskék fizikai tulajdonságaira. Az
US-4 015 065 számú irat olyan eljárást ismertet, amelyben a
nyomás esésekor polimerizációs iniciátort adnak a képződött
25 polimerhez, miközben a polimert rádiófrekvenciás dielektro-
mos hevítésnek vetik alá. Ezen eljárásnak az a célja, hogy
a vinil-halogenid polimerből eltávolítsák vagy részlegesen
eltávolítsák a főlegben jelen levő vinil-halogenid mono-
mert. A rádiófrekvenciás dielektromos hevítés kevésbé kívá-
30 natos, mivel ez egy intenzív energiaközlési módszer, amely
hat a tulajdonságokra, így a kapott polimer termikus stabi-
litására és színére.

A találmány célja olyan javított eljárás biztosítása, amellyel kiküszöböljük a technika állása szerinti eljárások hátrányait. Közelebbről olyan eljárást kívánunk biztosítani, amelyben a teljes polimerizációs időt csökkentjük a nyomásesés idejének lerövidítésével.

A találmány tehát egy a bevezetőben ismertetett eljárásra vonatkozik, amelyben egy vagy több iniciátort adagolunk a polimerizációs elegyhez azon hőmérsékletnél, ahol a polimerizációs reaktorban a nyomás elkezdi esni a vinil-klorid monomer kifogyása következtében, azzal a feltétellel, hogy a képződött polimert a szerves adalék-iniciátor jelenlétében nem vetjük alá rádiófrekvenciás dielektromos hevítésnek.

VCM-polimerizációk során a nyomás eleinte arányos a reakcióelegy hőmérsékletével. Ez azért van így, mivel a polimerizációs reaktorban a nyomást főképpen a polimerizációs elegyben jelen levő VCM gőznyomása határozza meg. A polimerizációs reakció vége felé a VCM kifogy. Egy bizonyos pillanatban nincs jelen több folyékony fázisú VCM, a reaktorban a nyomás elkezdi csökkenni, és az ilyen hőmérsékletnél egyébként megfigyelt érték alá esik. A nyomásesés után és/vagy folyamán a gázfázisban még van jelen VCM, de tipikusan egyre több adszorbeálódik a reakcióelegy víz- és polimerfázisában. Ekkor a polimerizáció sebessége szokásosan lecsökken, és a reaktor hűtőkapacitása nincs optimálisan kihasználva.

Felismertük ezt a problémát, és úgy találtuk, hogy a reaktor rendelkezésre álló hűtőkapacitása hatékonyabban használható ki, ha a polimerizáció sebességét fokozzuk egy vagy több iniciátor adagolásával a kezdeti nyomásesés után és/vagy a nyomásesés folyamán. Az iniciátort előnyösen abban a pillanatban vagy az után adagoljuk a reaktorba, amikor a nyomás esik. Kevésbé előnyös, ha az iniciátort ezen

időpont előtt adagoljuk, mivel ez a reakció nemkívánatos felgyorsulásához vezethet, amit általában a nyomás nemkívánatos és veszélyes emelkedése kísér. Amellett, hogy a hűtőkapacitást hatékonyabban használjuk ki, a teljes polimerizációs időt lerövidítjük a nyomás gyorsabb csökkentésével, ezáltal lerövidül az az időszak, amíg a reaktorban a nyomáscsökkenés végbemegy. Ezáltal a reaktorban való tartózkodási idő kihasználása is javul.

A „nyomásesés kezdete után és/vagy a nyomásesés folyamán” kifejezésen azt az időt értjük, ami alatt a reaktorban a nyomás esik, beleértve 30 percet, előnyösen 20 percet, előnyösebben 10 percet és legelőnyösebben 5 percet, mielőtt a nyomásesést valóságosan megfigyelnénk. Legelőnyösebb, ha az iniciátor adagolása akkor történik, amikor a nyomás alacsonyabbá válik, mint az ugyanazon hőmérsékleten korábban megfigyelt érték.

Az iniciátor bármilyen, a polimerizációs eljárásban alkalmazható szerves peroxid lehet, ilyenek a peroxidikarbonátok és acetil-ciklohexil-szulfonil-peroxid. Így az adalék-iniciátor lehet a nyomásesés előtt a polimerizációban alkalmazott iniciátorral/iniciátorokkal azonos vagy attól/azoktól eltérő. Előnyösebb adalék-iniciátorok a gyors iniciátorok, ilyenek a polimerizációs hőmérsékleten 0,0001-1 óra felezési idővel rendelkező szerves peroxidok. Még előnyösebb adalék-iniciátorok a polimerizációs hőmérsékleten 0,0001-0,5 óra felezési idővel rendelkező peroxidok. Legelőnyösebb adalék-iniciátorok a polimerizációs hőmérsékleten 0,0001-0,005 óra felezési idővel rendelkező különösen gyors peroxidok. A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható szerves peroxidok például 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroximetoxi-acetát, terc-butil-peroximetoxi-acetát, terc-amil-peroximetoxi-acetát, terc-butil-peroxietoxi-acetát, diizopropil-peroxid (Trigonox® 187),

hexanoil-pivaloil-peroxid, 2-etil-butanoil-izononanoil-peroxid, izobutanoil-lauroil-peroxid, izobutanoil-izononanoil-peroxid, bisz(terc-butylperoxi)oxalát, ciklododecyl-terc-butylperoxi-oxalát, 2,2-bisz(2-etilhexanoilperoxi)-4-metilpentán, 2,2-bisz(2-etilbutanoilperoxi)-4-metilpentán, 2,2-bisz(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metilpentán, 1-(2-etilhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutyl-1-peroxipivalát (Trigon® 267) vagy 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodekanoát (Trigon® 423), terc-amil-peroxineodekanoát (Trigon® 123), terc-butylperoxi-neodekanoát (Trigon® 23), benzol-(m,p)di-(2-izopropil-2-peroxi-neodekanoát, 2-metil-4-hidrozipentán-2-peroxineodekanoát, α -kumil-peroxineodekanoát (Trigon® 99) és peroxidikarbonátok, például di(szek-butyl)peroxidikarbonát (Trigon® SBP), di(4-terc-butylciklohexil)peroxidikarbonát (Perkadox® 16) és di(2-etilhexil)peroxidikarbonát (Trigon® EHP). További, a polimerizációs hőmérsékletnél 0,0001-1 óra felezési idővel rendelkező szerves peroxidok szintén alkalmazhatók. Hogy a peroxid alkalmas-e és a kívánt felezési idővel rendelkezik-e, szokásos, monoklór-benzolban végzett termikus bomlási vizsgálatokkal meghatározható, amint ez a szakterületen jártas szakemberek számára ismeretes (lásd például a következő kiadványt: „Initiators for high polymers” kódszám: 10013921001, beszerezhető Akzo Nobel-től).

A találmány szerinti iniciátor lehet egy redox iniciációs rendszer. Ilyen esetben, a találmány értelmében adagolható redukálószer, oxidálószer vagy mindkettő. Az ilyen redox rendszerek esetén a redox rendszer felezési ideje az a felezési idő, amelyet akkor mérünk, amikor a rendszer összes komponense jelen van. Tekintetbe véve azonban, hogy a redox rendszerek tipikusan nehézfémeket és/vagy nemkívánatos redukálószerket tartalmaznak, a találmány szerinti iniciátorok előnyösen nem ilyen redox iniciációs

rendszerek.

A találmány szerinti eljárásban a nyomásesés kezdete előtt és/vagy a nyomásesés folyamán alkalmazandó iniciátor(ok) mennyisége a polimerizációs eljárásokban szokásosan alkalmazott tartományba esik. Ez a tartomány tipikusan leg-
 5 alább 0,001 tömeg%, előnyösen 0,005 tömeg%, még előnyösebben 0,005 tömeg% és legfeljebb 0,3 tömeg%, előnyösen 0,2 tömeg% még előnyösebben 0,05 tömeg% adalék-iniciátor, az alkalmazott VCM monomer tömegére vonatkoztatva.

10 Az adalék-iniciátort a reaktorba tiszta formában vagy előnyösen hígított oldat vagy diszperzió (így szuszpenzió vagy emulzió) formájában adagoljuk. Az iniciátor hígítására egy vagy több alkalmas oldószert használhatunk. Az ilyen oldószerek előnyösen könnyen eltávolíthatók azokban a lépé-
 15 sekben, amikor a polimert a polimerizációs eljárás után feldolgozzuk, ilyenek az alkoholok, vagy pedig olyan természetűek, hogy a végső polimerben maradékként benne hagyhatók, ilyenek azok az oldószerek, amelyek a kész gyanta kívánatos lágyítószer-
 20 zerei. Előnyös lehet továbbá - azonban nem szükségszerűen kívánatos -, ha az ilyen oldószerek nem befolyásolják károsan a bennük oldott iniciátor termikus stabilitását, ami úgy ellenőrizhető, hogy meghatározzuk az iniciátor felezési idejét az adott oldószerben. Ilyen oldó-
 25 szer például az izododekán. Ha egy iniciátort diszperzió formájában adagolunk, akkor a diszperzió lehet maga az iniciátor, vagy az iniciátor oldata, előnyösen az említett alkalmas oldószerekben. A diszperzió előnyösen vizes diszperzió. Az iniciátort előnyösen legalább 0,1 tömeg%, előnyösebben 0,5 tömeg%, még előnyösebben 2 tömeg% és legfeljebb
 30 75 tömeg%, előnyösen legfeljebb 60 tömeg%, még előnyösebben legfeljebb 50 tömeg%, még annál is előnyösebben 25 tömeg%, legelőnyösebben 15 tömeg% koncentrációban adagoljuk. Az iniciátor hígabb oldata vagy diszperziója az iniciátor és a

polimerizációs elegy gyors elkeveredését biztosítja, amely az iniciátor hatékonyabb kihasználását teszi lehetővé, ami fontos az alkalmazott gyors iniciátorok esetén.

A nyomásesés kezdete után és/vagy a nyomásesés közben
5 történő adagoláskor előnyösen gyors iniciátorokat adagolunk, amelyek felezési ideje a polimerizációs hőmérsékleten 1 óránál rövidebb, így a képződő polimerben viszonylag kevés maradék iniciátor fog megmaradni. Ahhoz, hogy a maradék mennyiségét még jobban csökkentjük, előnyös, ha különösen
10 gyors peroxidokat adagolunk, amelyek felezési ideje a polimerizációs hőmérsékleten 0,05 óránál rövidebb. Alkalmazható azonban lassabb iniciátor is. Ilyen esetben előnyös lehet, ha gyökfogót is adagolunk, amely a következő lépések valamelyikében semlegesíti vagy elbontja a maradék iniciátort
15 olyan mértékig, amely maradék iniciátor-mennyiség a polimerben elfogadható. Meggondolandó, hogy gyökfogót akkor is adagoljunk, amikor gyors és/vagy különösen gyors peroxidokat alkalmazunk.

A polimerizációs reakció első részében bármilyen szokásos iniciálós rendszer alkalmazható. Ekkor az iniciátort
20 adagolhatjuk időszakosan vagy folyamatosan a polimerizációs elegyhez, a polimerizációs hőmérsékleten. Az összes iniciátor adagolható a reaktorba egyszerre, akár egyetlen adagban. Ilyen esetben előnyös, ha viszonylag lassú iniciátort
25 alkalmazunk, amelynek felezési ideje 1 óránál hosszabb. Az iniciátor adagolható legalább 2, előnyösen legalább 4, még előnyösebben legalább 10 és még annál is előnyösebben legalább 20 részletben.

A találmány szerinti polimerizációs eljárásban tipikusan egy vagy több védőkolloidot alkalmazunk. Alkalmas védőkolloidok például a polivinilalkoholok (PVA), amelyek lehetnek például (részlegesen) elszappanosított polivinilacetátok, legalább 40%, előnyösen legalább 60%, legelőnyö-

sebben legalább 62%, valamint legfeljebb 90%, előnyösen legfeljebb 85%, legelőnyösebben legalább 80% hidrolízisfokkal. Ha például két PVA-t alkalmazunk, a két PVA hasonló hidrolízisfokkal rendelkezhet. Mérlegelhető, hogy a két PVA
5 különböző hidrolízisfokkal rendelkezzen. Bár az említett PVA-k előnyös védőkolloidok a találmány szerinti eljárásban, alkalmazhatók azonban más szokásos védőkolloidok is, így például cellulózszármazékok, vízzoldható polimerek, olajban oldható emulgeálószeresek vagy vízzoldható emulgeálószeresek. Az említett védőkolloidok közül kettőnek vagy többnek a kombinációja is alkalmazható. Az alkalmazandó kolloidok mennyisége és típusa jól ismert és szokásos. Adott esetben az ilyen kolloidokat szintén adagolhatjuk a nyomásesés kezdete után és/vagy a nyomásesés folyamán. Ha a nyomásesés kezdete után és/vagy a nyomásesés folyamán alkalmazzuk, adagolhatók a találmány értelmében adagolt iniciátorral együtt vagy attól külön.
15

Egy előnyös megvalósítási mód értelmében egy vagy több felületaktív anyagot adagolunk a nyomásesés kezdete után és/vagy a nyomásesés folyamán. Ha ilyen módon alkalmazuk, a felületaktív anyagok adagolhatók a találmány értelmében adagolt iniciátorral együtt vagy attól külön. Úgy találtuk, hogy az ilyen felületaktív anyagok adagolása nagyon hasznos, mert ezzel csökkentjük az eljárásban (főlegben) képződő habot. Ilyen alkalmas felületaktív anyagok például a polivinil-acetátok, amelyek hidrolízisfoka 60%-nál kisebb, valamint a szokásos, szakember számára ismert habzásgátlók. A felületaktív anyagot előnyösen az adalék-iniciátorral együtt adagoljuk.
25

30 Az iniciátor, az adott esetben adagolt védőkolloid és az adott esetben adagolt felületaktív anyag adagolása előnyösen történhet a konstans nyomás idején, vagy pedig a nyomásesés után és/vagy annak folyamán, a reaktor bármely

alkalmas pontján. Az ilyen adagolási pontok elhelyezhetők a reakcióelegy felszíne alá vagy fölé, kívánság szerint. E vegyületek adagolhatók a reaktorba egyedi adagolási pontoknál, vagy előzetesen összekeverhetők és adagolhatók egyetlen adagolási pontnál, vagy pedig az említett módszerek kombinációja is alkalmazható. Ha a polimerizációs reakció folyamán vizet is adagolunk, például a reaktor tartalmának a polimerizációs reakció következtében bekövetkező zsugorodása kompenzálására, előnyös lehet, ha a víz adagolására szolgáló csövet alkalmazzuk az iniciátor és/vagy az adott esetben adagolt védőkolloid és/vagy az adott esetben adagolt felületaktív anyag adagolására is. A reaktor azonban tartalmazhat előre kijelölt csővezetékeket és több adagolási pontot, amelyek a reaktor kerületének különböző helyein helyezkednek el, hogy az iniciátor, védőkolloid és/vagy felületaktív anyag jobb, gyorsabb és homogénebb elkeverését biztosítsuk a reakcióelegyben. Ha a reaktor továbbá visszafolyatós hűtővel is fel van szerelve, az említett vegyületek a visszafolyatós hűtőn keresztül is adagolhatók a reakcióelegyhez.

A találmány szerinti eljárás vinil-klorid monomert (VCM) tartalmazó monomerelegyek polimerizálására szolgáló eljárásra vonatkozik. A találmány szerinti eljárás előnyösen olyan monomerelegyek polimerizálására szolgál, amelyek az összes monomerre vonatkoztatva legalább 5 tömeg% VCM-t, előnyösen 10 tömeg% VCM-t, még előnyösebben legalább 20 tömeg% VCM-t és legelőnyösebben legalább 50 tömeg% VCM-t tartalmaznak. Az alkalmazható komonomerek lehetnek a szokásosak, ilyenek a vinil-klorid, vinil-acetát, etilén, propilén, akrilnitril, sztírol és (met)akrilátok. Még előnyösebben a polimerizálandó monomereknek legalább 80 tömeg%-át VCM teszi ki, és a legelőnyösebb eljárásban a monomer lényegében véve VCM-ből áll. Amint a technika állása szerint

ismeretes, az ilyen eljárások polimerizációs hőmérséklete nagymértékben meghatározza a képződő gyanta molekula-tömegét.

A polimerizációs eljárás vezethető tömegeljárás for-
5 májában, amikor a reakcióelegy főleg monomerből áll, vagy
pedig szuszpenziós eljárás formájában, amikor a reakció-
elegy tipikusan a monomer vízzel készült szuszpenziója,
vagy pedig emulziós vagy mikroemulziós eljárás formájában,
amikor a monomer tipikusan vízzel készült emulzió formájá-
10 ban van. Az ilyen eljárásokban a szokásos adalékanyagokat
kell alkalmazni. Így például, ha a monomer vízzel készült
szuszpenzió formájában van jelen, a szokásos adalékanyagok,
például felületaktív anyag(ok), duguláselleni ágens(ek),
puffer(ek) stb. lehetnek. A kívánt polimer típusától függő-
15 en az említett eljárások bármelyike előnyös lehet. A talá-
lmány szerinti eljárás különösen alkalmas a szuszpenziós el-
járásokban való alkalmazáshoz.

A polimerizálás után a kapott (ko)polimert (vagy
gyantát) a technika állása szerinti szokásos módszerekkel
20 feldolgozzuk. A találmány szerinti szuszpenziós polimerizá-
ciós eljárással kapott polimereket például a szokásos szá-
ritásnak és szitálásnak vetjük alá. Előnyös, ha a kapott
gyanta közvetlenül az 1 óra hosszat 60 °C-on végzett szárí-
tás és szitálás után 50 ppm-nél kevesebb, még előnyösebben
25 40 ppm-nél kevesebb és legelőnyösebben 25 ppm-nél kevesebb
maradék iniciátort tartalmaz, mivel az ilyen gyanták kiváló
termikus stabilitást mutatnak, Metrastat® PSD260 tesztke-
mencében, az ISO 182-2 (1990E) szabvány szerint mérve. A jó
termikus stabilitást igazolja, hogy a gyanta alig színező-
30 dik el, ha ömlesztő sajtolásnak vetjük alá, például formá-
zott cikkek kialakításakor. Így az eljárás magában foglal-
hat egy további lépést, amikor a fölösleges iniciátort el-
bontjuk. Az ilyen további eljárási lépést előnyösen a poli-

merizációs reakció befejezése után és a gyanta szárítása előtt hajtjuk végre.

Gyors peroxidok PVC szuszpenziós polimerizációjában nyomásesés során történő adagolásának nem-várt hatását a
5 következő példákkal szemléltetjük.

Kísérlet

Egy standard szuszpenziós polimerizációs kísérletben, egy 1 literes, egy terelőlemezzel, egy háromszárnyas keverővel, nyomásátalakítóval, VCM-adagoló csővel és nitrogén-
10 öblítő csővel felszerelt rozsdamentes Büchi-reaktorba bemértünk 425 g ásványmentes vizet, Alcotex B72 (1000 ppm VCM) ásványmentes vízzel készült 5 tömeg%-os oldatát, és nitrogénnel 15 barg nyomást hoztunk létre. Ha folyás nem volt megfigyelhető, a reaktort kiürítettük, majd nitrogén-
15 nel 5 barg-ig terjedő nyomást hoztunk létre háromszor, az összes levegő kiszorítására. Ezután a reaktort kiürítettük, 250 g VCM-mel (Akzo Nobel Salt & Basícs) töltöttük, majd a reaktort 30-60 perc alatt polimerizációs hőmérsékletre melegítettük. A szokásos, polimerizáció iniciálására alkalmazott peroxidot, például Trigon® EHP-t (TxEHP) forróindítási
20 módszerben adagoltuk. A forróindítási módszer azt jelenti, hogy a peroxidot a polimerizációs hőmérsékleten nagyon rövid idő alatt, például 1-5 perc alatt adagoljuk a reaktorba.

25 A polimerizáció nyomásesése alatt gyors iniciátort - amelynek felezési ideje a polimerizációs hőmérsékleten 0,1 óránál rövidebb - adagoltunk a reaktorba, amíg a reaktorban a nyomás 3,5 bar-ral nem csökkent. A gyors (adalék-) iniciátor adagolásához viszonylag alacsony koncentrációjú
30 (kb. 1 tömeg%-os) emulziót alkalmaztunk. Az összehasonlító példában a gyors (adalék-) iniciátor adagolását elhagytuk.

Az említett 3,5 bar nyomásesés elérése után a peroxid adagolását leállítottuk, és a reaktort 20-25 °C-ra lehűtöt-

tók, kiürítettük, és az összes maradék VCM-től megszabadítottuk. A polimert szűrés, mosás és szárítás után (60 °C-on 1 óra hosszat fluidágyban) kaptuk.

1. példa

5 Az alkalmazott iniciátorokat [TxEHP (75 tömeg%) izododekánban oldva és Tx 187 (0,3 tömeg%-os vizes emulzió)], ezek adagolt mennyiségét, az adagolási módszert és a polimerizációs eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

10 A polimerizációs hőmérséklet elérése után a TxEHP megadott mennyiségét (VCM-re számítva) izododekánban oldva 1-5 perc alatt adagoltuk.

1. táblázat

VCM di(2-etilhexil)peroxidikarbonáttal (TxEHP) 57 °C-on végzett szuszpenziós polimerizációja, diizobutanoil-peroxid
15 (Tx 187) adagolása nélkül (összehasonlító példa), illetve adagolásával a nyomásesés folyamán (1. példa)

	1. példa	Összehasonlító példa
Forróindítás, peroxid és mennyisége	800 ppm TxEHP	800 ppm TxEHP
Peroxid adagolása a nyomásesés során	80 ppm Tx 187 30 percig	-----
Konstans nyomás ideje	182 perc	180 perc
Nyomásesés sebessége	7 bar/óra	4 bar/óra
Polimerizációs idő, amíg a reaktor nyomása 3,5 barg-ig csökken	210 perc	230 perc
PVC kihozatal	91%	87%

Amint az 1. táblázatból látható, az 1. példa esetén szignifikánsan nagyobb nyomásesési sebességet kaptunk az összehasonlító példa szerinti szokásos eljáráshoz képest. A
20 nyomásesés ilyen, nagyobb sebessége rövidebb polimerizációs időhöz vezet. A nagyobb polimerizációs sebesség egyértelműen lehetővé teszi a reaktor hűtőkapacitásának jobb kihasználását.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás, egy vagy több monomert tartalmazó elegyek polimerizálására egy vagy több iniciátor használatával, ahol az egyik monomer vinil-klorid monomer, ahol az iniciátorok legalább egy részletét a polimerizációs elegyhez azon a hőmérsékleten adagoljuk, amikor a polimerizációs reaktorban a nyomás a vinil-klorid monomer kifogyása következtében esik, és ahol a polimerizációs reaktorban a nyomás esésekor adagolt iniciátor egy szerves peroxid, amelynek felezési ideje a polimerizáció hőmérsékletén 0,0001 óra – 1 óra, azzal a megkötéssel, hogy a képződött polimert nem vetjük alá rádiófrekvenciás dielektromos hevítésnek további szerves iniciátor jelenlétében, továbbá azzal a megkötéssel, hogy ki van zárva az az eljárás, amely vinil-klorid monomer szuszpenzióban 57°C-on 1000 ppm polivinil-alkohol jelenlétében (i) 330 ppm diizobutanoil-peroxid 12 percen át történő mérésével, majd 670 ppm diizobutanoil-peroxid 220 vagy 245 percen át történő mérésével vagy (ii) 480 ppm 1-(2-etilhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutil-1-peroxipivalát 15 percen át történő mérésével, majd 1120 ppm 1-(2-etilhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutil-1-peroxipivalát 120 percen át történő mérésével végzett polimerizálását tartalmazza, ahol az összes mennyiség vinil-klorid monomerre van vonatkoztatva és az összes peroxid 0,8 tömeg%-os metanos oldat formában van mérve.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, ahol a szerves peroxid felezési ideje a polimerizációs hőmérsékleten 0,0001 és 0,05 óra közötti.
3. Az 1-2. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol felületaktív anyagot adagolunk, amikor a polimerizációs reaktorban a nyomás a vinil-klorid monomer kifogyása miatt esik, és így csökkentjük a habképződést.



SZTNH-100171036