

ROMANIA

(19) **OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI**
București



(11) **Nr. brevet: 111685 B1**
(51) **Int.Cl.⁶ C 08 F 2/18;**
C 08 F 114/06

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) **Nr. cerere: 94-00167**

(22) **Data de depozit: 04.02.1994**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1996 BOPI nr. **12/1996**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 85540; 89030

(71) Solicitant: **S.C. OLTCHIM S.A., Râmnicu-Vâlcea, județul Vâlcea, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Pătrașcu Marian, Negrețu Radu, Ichim Iuliana, Vîrtej Grigore, Șerban Vasile, RO**

(74) Mandatar:

(54) **Procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie pentru obținerea policlorurii de vinil cu densitate mărită**

(57) **Rezumat:** Invenția descrie un procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie prin care se poate obține PVC-S cu densitate mărită și caracteristici morfologice îmbunătățite. Reacția de polimerizare se conduce în mediu reducător, eventual alcalin, în prezența unui inițiator rapid adăugat după formarea suspensiei monomer/apă în apropierea temperaturii de polimerizare prescrise și a

unui sistem ternar de agenți de suspensie, format dintr-o metilhidroxipropilceluloză (MHPC) și două tipuri de hidroxipropilceluloză (HPC) utilizate în cantități de (față de clorura de vinil): 0,025...0,040%, 0,009...0,012% și respectiv 0,006...0,009%.

Revendicări: 2

RO 111685 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie prin care se obține policlorigura de vinil (PVC-S) cu densitate mărită și caracteristici morfologice îmbunătățite.

PVC-S cu densitate mărită asigură o productivitate ridicată a utilajelor de prelucrare și dacă morfologia este corespunzătoare, prelucratele finale (rigide) prezintă caracteristici de utilizare îmbunătățite.

Densitatea netasată a PVC-S depinde în primul rând de sistemul de agenți de suspensie utilizat.

Se cunosc procedee de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie care pentru obținerea PCV-S cu densitate mărită utilizează diverse amestecuri de agenți de suspensie formate din anumite tipuri de eteri ai celulozei și/sau alcoolii polivinilici parțial saponificați. În general, creșterile de densitate netasată ale PVC-S pe care le realizează aceste sisteme sunt modeste.

Două procedee cunoscute au la bază un sistem binar de agenți de suspensie format din metilhidroxipropilceluloză (MHPC) și hidroxipropilceluloză (HPC). Acești agenți de suspensie nu au însă bine precizate caracteristicile calitative, respectiv nu orice combinație de acest timp conduce automat la obținerea PCV-S cu densitate mărită. În plus, consumul de agent de suspensie primar este mărit, mai ales în cazul alcalinizării, care este menționată în unul din aceste procedee.

De asemenea, alcalinizarea realizată cu carbonat de sodiu deteriorează spectrul granulometric (il lărgeste) al PVC-S rezultată.

Alte procedee pentru obținerea PVC-S cu densitate mărită necesită utilizarea unor agenți de suspensie cu caracteristici speciale și/sau a unor aditivi de polimerizare speciali (scumpi).

În sfârșit, sunt cunoscute procedee care implică adăugarea în trepte, la anumite conversii, a unuia dintre agenți de suspensie și/sau adăugarea monomerului în trepte. Aceste procedee,

pentru a putea fi aplicate, necesită amenajări speciale.

Pe de altă parte morfologia PVC-S cu densitate mărită este foarte importantă din punct de vedere al prelucrabilității polimerului și al caracteristicilor calitative ale prelucratelor finale. În general procedeele cunoscute conduc la obținerea de PVC-S a cărei prelucrabilitate și calitate a prelucratelor finale se înrăutățesc pe măsură ce densitatea netasată a polimerului de bază crește.

Invenția de față își propune ca obiectiv obținerea PVC-S cu densitate mai mare decât cea obținută prin procedeele cunoscute și în același timp cu caracteristici morfologice îmbunătățite.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea unui sistem special de agenți de suspensie care să permită atingerea scopului propus.

Invenția de față înlătură dezavantajele menționate prin aceea că polimerizarea clorurii de vinil are loc în suspensie la temperaturi de polimerizare de 52-65°C, cu șarjarea apei demineralizate preîncălzite la 40-65°C, în mediu ușor reducător realizat prin adăugarea în amestecul de polimerizare a 5-20 ppm azotit de sodiu față de clorigura de vinil și eventual alcalin realizat cu soluție apoasă de amoniac 25% utilizată în concentrații de 0,06-0,08% față de clorigura de vinil și în prezența unui inițiator radicalic rapid adăugat în amestecul de polimerizare cu maxim 5°C sub temperatura de polimerizare prescrisă și a unui sistem ternar de agenți de suspensie format dintr-o MHPC cu conținut de grupări de metoxil de 22-30% molar, un conținut de grupări hidroxipropil de 2-9% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 35-60 cP, care se utilizează în concentrații de 0,025-0,040% față de clorigura de vinil, o HPC cu un conținut de grupări hidroxipropil de 32-40% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 7-14 cP, care se utilizează în concentrații de 0,009-0,012% față de clorigura de vinil și o HPC cu un conținut de grupări hidroxipropil de 46-56% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la

20°C de 15-30 cP, care se utilizează în concentrații de 0,006-0,009% față de clorura de vinil.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea PVC-S cu densitate mai mare decât procedeele cunoscute pentru obținerea PVC-S destinată prelucrărilor rigide cu un consum mai mic de agent de suspensie primar (MHPC), polimerul rezultat având caracteristici morfologice îmbunătățite: granulație optimă, spectru granulometric îngust, distribuție îngustă a greutateilor moleculare, omogenitate morfologică ridicată și stabilitate termică ridicată;

- procedeul este ușor de aplicat și asigură o reproductibilitate ridicată a caracteristicilor calitative ale polimerului rezultat și de asemenea o productivitate înaltă a instalațiilor de polimerizare cu un consum energetic mai mic.

În continuare, se dau exemple de realizare a invenției și alte două exemple de comparație:

Exemplul 1.

Într-o autoclavă de polimerizare din oțel inoxidabil de 20 m³ s-au încărcat 10500 l apă demineralizată cu temperatura de 60°C, apoi sub agitare (120 rot/min) 2,1 kg MHPC cu un conținut de grupări metoxil de 28,5% molar, un conținut de grupări hidroxipropil de 7,5% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 42 cP, 0,6 kg HPC (tip I) cu un conținut de grupări hidroxipropil de 38% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 12 cP și 0,6 kg HPC (tip II) cu un conținut de grupări hidroxipropil de 52% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 24 cP. Soluția rezultată a avut un pH de 7,8. S-a închis autoclava, s-a realizat proba de presiune la 8 bari, apoi autoclava s-a vacuumat până la o presiune remanentă de 0,35 bari. Printr-un vas de 10 l legat de vacuum și presiune de azot, s-au introdus în autoclavă de 0,060 kg de azotit pe sodiu dizolvat în 2-3 l apă demineralizată. S-a oprit agitare și s-au introdus în autoclavă 6500 kg clavă de

vinil. După încărcarea monomerului s-a pornit agitare și s-a trecut autoclava pe încălzire prin vasul de 10 l legat la vacuum și presiune de azot s-au introdus 2,2 kg de di-2-etilhexilperoxidicarbonat sub formă de soluție 45% în tetraclorură de carbon. După 4,5 ore de polimerizare la 57,5°C presiunea a început să scadă. Când presiunea a ajuns la 5 bari s-au introdus prin vasul de 10 l legat la vacuum și presiune de azot 0,500 kg de antioxidant fenolic sub formă de soluție în toluen. S-a ridicat temperatura la 70°C și s-a menținut autoclava la această temperatură timp de o oră, după care autoclava s-a degazat și s-a vacuumat. Suspensia de PVC rezultată având un pH de 3,8 s-a centrifugat și turta s-a uscat pneumatic în două trepte. Au rezultat 5980 kg de PVC-S cu caracteristicile calitative prezentate în tabelul 1.

Exemplul 2.

S-a repetat exemplul 1 cu diferența că MHPC s-a utilizat în cantitate de 2,3 kg, iar după adăugarea agenților de suspensie în autoclavă s-au introdus 4 kg de soluție apoasă de amoniac 25%. Înainte de introducerea soluției de amoniac, pH-ul soluției din autoclavă a fost de 8, iar după adăugarea soluției de amoniac pH-ul a fost de 9,6.

Suspensia finală de PVC-S a avut un pH de 6,7. S-au obținut 5930 kg PVC-S având caracteristicile calitative prezentate în tabelul 1.

Exemplul 3. (de comparație)

S-a repetat exemplul 1 cu diferența că sistemul ternar de agenți de suspensie a fost înlocuit cu un sistem binar format din 2,1 kg MHPC cu aceleași caracteristici ca în exemplul 1 și 1,2 kg HPC cu un conținut de grupări hidroxipropil de 52% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 24 cP (tipul II de HPC din exemplul 1).

Soluția inițială a avut pH-ul de 7,6, iar suspensia de PVC de 3,4. Au rezultat 5850 kg de PVC-S cu caracteristicile calitative prezentate în tabelul 1.

Exemplul 4. (de comparație)

S-a repetat procedura din exemplul 2 cu diferența că cele două tipuri de HPC au fost înlocuite de 1,2 kg de HPC de tipul II (ca în exemplul 3).

Soluția inițială (fără amoniac) a avut pH-ul de 7,9, soluția după adăugarea amoniacului a avut pH-ul de 9,8 iar suspensia de PVC a avut pH-ul de 6,5. Au rezultat 5810 kg de PVC-S cu

Precizăm că în mod normal PVC-S cu densitate mărită nu se prelucurează cu plastifiant, însă caracteristicile de absorbție a plastifiantului dau indicații despre ușurința cu care acest tip de PVC-S se poate prelucra. Astfel cu cât absorbția totală de plastifiant și mai ales absorbția ireversibilă de plastifiant sunt mai mari iar timpul de absorbție mai mic cu atât prelucrarea polimerului decurge mai ușor.

Tabelul 1A

A.	Caracteristicile recepturale și de proces:	Exemplul			
		1	2	3	4
1.	Apă demineralizată, kg	10.500	10.500	10.500	10.500
2.	MHPC, kg	2,1	2,3	2,1	2,3
3.	HPC tip I, kg	0,6	0,6	-	-
4.	HPC tip II, kg	0,6	0,6	1,2	1,2
5.	DEHPC, kg	2,2	2,2	2,2	2,2
6.	NaNO ₂	0,06	0,06	0,06	0,06
7.	Amoniac, sol.apoasă 25%, kg	-	4,0	-	4,0
8.	Clorură de vinil, kg	6.500	6.500	6.500	6.500
9.	Antioxidant, kg	0,5	0,5	0,5	0,5
10.	Temperatura de polimerizare, °C	57,5	57,5	57,5	57,5

Tabelul 1B

B.	Caracteristicile calitative ale PVC-S:	Exemplul			
		1	2	3	4
1.	Valoare K	66,9	66,8	67,1	68,9
2.	Densitate netasă, g/cm ³	0,626	0,640	0,588	0,602

Continuare tabelul 1B

3.	Rezidii pe sita de:	- 0,063 mm	99,86	99,94	98,36	98,82
		- 0,100 mm	92,68	95,72	80,44	86,58
		- 0,160 mm	4,20	6,96	49,88	62,46
		- 0,200 mm	0,36	0,48	6,64	10,62
		- 0,250 mm	0,10	0,16	1,02	1,84
		- 0,315 mm	0,0	0,0	0,26	0,38
4.	Absorbție de plastifiant:					
		- totală, %	88,0	82,0	78,0	72,0
		- ireversibilă, %	28,0	23,0	21,0	17,0
		- timp, min.	16	18	22	23
5.	Stabilitate termică cu Roșu de Congo la 180°C, min		54	56	47	49

Avantajele procedurii, conform invenției, se datorează combinației ternare de agenți de suspensie corelată cu modul de operare prezentat (șarjarea apei demineralizate preîncălzite și dozarea inițiatorului la o temperatură apropiată de temperatura de polimerizare prescrisă).

Spre exemplu, în alte aplicații comparative realizate, pentru reglarea granulației polimerului rezultat a fost necesar să se mărească cantitatea de MHPC de la 2,1 kg la 2,5 kg/șarjă în cazul exemplului 3 și de la 2,3 kg la 2,8 kg/șarjă în cazul exemplului 4.

Revendicări

1. Procedu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie pentru obținerea PVC-S cu densitate mărită, în prezență de metilhidroxipropilceluloză și hidroxipropilceluloză ca agenți de suspensie, **caracterizat prin aceea că**, reacția de polimerizare decurge în mediu reducător și eventual alcalin în prezența unui inițiator radicalic rapid și a unei combinații ternare de agenți de suspensie constituită din: 0,025-0,040%

față de clorură de vinil metilhidroxipropilceluloză cu conținutul de grupări metoxil de 22-30% molar, conținutul de grupări hidroxilpropil de 2-9% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 35-60 cP, 0,009-0,012% față de clorura de vinil hidroxipropilceluloză cu conținut de grupări hidroxipropil de 32-40% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 7-14 cP și 0,006-0,009% față de clorura de vinil HPC cu conținut de grupări hidroxipropil de 46-56% molar și vâscozitatea soluției apoase 2% la 20°C de 15-30 cP.

2. Procedu de polimerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, apa demineralizată se șarjează preîncălzită în exteriorul autoclavei de polimerizare la o temperatură de 40-65°C, mediul reducător se realizează prin utilizarea a 0,06-0,08% față de clorura de vinil soluție apoasă 25% amoniac, iar inițiatorul rapid se introduce în amestecul de polimerizare după formarea suspensiei clorură de vinil/apă, temperatura amestecului a ajungând cu cel mult 5°C sub temperatura de polimerizare prescrisă, care poate fi de 52-65°C.

Președintele comisiei de examinare: **farm. Pentelescu Elena**

Examinator: **chim. Novac Maria**

