



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203963

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 14/06

(22) Přihlášeno 06 05 71
(21) (PV 3314-71)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 10 83

(72) (73)
**Autor vynálezu
a současně
majitel patentu**

KOYANAGI SHUNICHI, TAJIMA SHIGENOBU,
KIRI YOSHITAKA a KURIMOTO KAZUHIKO, NIIGATA [Japonsko]

(54) **Způsob potlačování usazování šupin polymeru na povrchu polymerační nádoby**

1

Vynález se týká způsobu suspensní polymerace vinylchloridu nebo směsí vinylových monomerů, obsahujících alespoň 50 % vinylchloridu.

Suspensní polymerace vinylchloridu se obvykle provádí ve vodném prostředí, obsahujícím

1) suspensní činidlo, například syntetické nebo přírodní polymery, které slouží jako ochranné koloidy, jako například částečně zmydlený polyvinylacetát, ethery celulosy nebo želatinu, pevné dispersní činidlo, jako například uhlíčitý vápenatý, uhlíčitý hořečnatý, síran barnatý, titanovou bělobu a kyslíčník hlinitý,

2) katalysátor, například organické peroxidy, jako dialyrylperoxid, dibenzoylperoxid, isopropylperoxydikarbonát a acetylcyklohexylsulfonylperoxid, azosloučeniny, jako azobisisobutyronitril nebo dimethylvaleronitril.

Při provádění polymerace se vodné prostředí obsahující shora uvedené látky a přísady umístí v polymerační nádobě, vybavené míchadlem a chladičím pláštěm. Teplota uvnitř nádoby se udržuje na 30 až 60 °C a vodné prostředí se intenzivně míchá. V tomto případě se jak známo na vnitřních stěnách nádoby ukládají šupiny polymeru, což snižuje výtěžek polymeru a kapacitu

2

chlazení polymerační nádoby. Rovněž může docházet ke směšování polymeru usazeného ve formě šupin na stěnách nádoby s produktem, což má za následek zhoršení fyzikálních vlastností produktu. Ukládání šupin polymeru má za následek též zpomalování provozu polymeračního zařízení, poněvadž odstraňování šupin je pracné a trvá dlouhou dobu. Usazování šupin polymeru na stěnách nádoby, které se s časem stále zvětšuje, je jedním z hlavních faktorů, které zabraňují provádět polymeraci kontinuálně. Na překonání těchto obtíží bylo navrženo mnoho způsobů, ale žádných uspokojivých výsledků se až dosud nedosáhlo. Každý způsob má své vlastní výhody a nevýhody.

Když se má vinylchloridový polymer vyrábět ve velkém, je nutno zvětšit kapacitu polymerační nádoby. V tomto případě však povrch stěn neroste úměrně se zvětšováním objemu nádoby a plocha pro odvádění tepla je proto příliš malá. Bylo proto navrženo vybavit polymerační nádobu kondensátorem, aby se zintenzívnilo chlazení a míchání reakčního systému. V průběhu provozu se však šupiny polymeru často ukládají na vnitřních stěnách potrubí spojujícího část polymerační nádoby, ve které je umístěna plynná fáze a kondensátor, a rovněž na vnitřních stěnách kondensátoru tam,

kde přichází kondensátor do styku s monomerním, což má za následek, že kondensátor nemůže pracovat a navíc se zhoršuje kvalita vyráběného polymeru a ohrožuje se celý průběh polymerace. Zjistilo se tedy, že tento způsob je pro suspensní polymeraci nevhodný.

Předmětem vynálezu je způsob suspensní polymerace vinylchloridu, který má ve srovnání s dosavadními způsoby tu výhodu, že se při jeho provádění na stěnách polymerační nádoby téměř neusazují žádné šupiny polymeru.

Další výhodou vynálezu je, že roste rychlost polymerace, takže lze vyrábět polyvinylchlorid ve velkém. Při polymeraci podle vynálezu nedochází k usazování šupin, ale nezhoršuje se přitom zpracovatelnost produktu, distribuce velikosti částic, počáteční barva a tepelná stabilita produktu.

Vynález vychází z objevu, že se při suspensní polymeraci vinylchloridu nebo směsí vinylových monomerů obsahující vinylchlorid jako hlavní složku ve vodném prostředí, obsahujícím suspensní prostředek a katalysátor rozpustný v oleji, dosáhne shora uvedených výhod tak, že se vnitřní stěny polymerační nádoby a stěny míchacích lopatek nebo/a kondensátoru, kterým je nádoba vybavena, opatří povlakem alespoň jedné sloučeniny vybrané ze skupiny polárních organických sloučenin, zahrnující organické sloučeniny obsahující dusík, jako sloučeniny obsahující azoskupiny, nitroskupiny, azomethinové skupiny a azinové kruhy a aminoskupiny; organické sloučeniny obsahující atom síry, jako sloučeniny obsahující thiokarbonylové zbytky, thioetherové zbytky a thiolalkoholové zbytky; ketony; aldehydy; alkoholy obsahující alespoň 6 atomů uhlíku; karboxylové kyseliny obsahující alespoň 6 atomů uhlíku; ze skupiny organických barviv, jako azinových barviv, tj. azinů, oxazinů a thiazinů obsahujících atomy kyslíku, síry nebo dusíku, chinonových barviv, azobarviv, ftalocyaninových barviv a anilinové černi; nebo/a ze skupiny anorganických pigmentů, jako chromové žlutí nebo zinkové běloby.

Při suspensní polymeraci vinylchloridu se šupiny polymeru obvykle usazují na vnitřních stěnách polymeru z toho důvodu, že se na vnitřních stěnách polymerační nádoby nejprve adsorbuje monomer, který pak dodatečně zpolymeruje. K adsorpci monomeru na vnitřních stěnách polymerační nádoby dochází patrně proto, že povrch stěn je nerovný, nebo proto, že povrch stěn je aktivován korosí, ke které dochází ionty halogenu vznikajícími v průběhu polymerace.

Při pracích na vynálezu se zjistilo, že se ukládání šupin polymeru zabrání, když se plochy, na kterých mají šupiny tendenci se usazovat, opatří povlakem jedné nebo více ze shora uvedených organických nebo anorganických látek. K tomuto účelu postačuje

velmi malé množství povlakové látky, která navíc nezhoršuje fyzikální vlastnosti připravovaného polymeru vinylchloridu, takže je polymerace velmi výhodná a lze ji provádět i kontinuálně. Při provádění způsobu podle vynálezu není nutno používat velkých množství suspensního činidla nebo činidel, jak je v tomto případě obvyklé, aby se zabránilo usazování šupin. Výsledný produkt má mnoho výhodných vlastností.

Když se polymerace provádí v polymerační nádobě vybavené kondensátorem, je třeba povrch kondensátoru, kde dochází obvykle k vylučování šupin, upravit stejným způsobem, jak shora uvedeno. Tím se zabrání ucpávání kondensátoru a zvýší se tak jeho účinnost. Funkce kondensátoru spočívá v tom, že odnímá z částic polyvinylchloridu latentní teplo odpařováním monomerního vinylchloridu, který se z částic přímo odpařuje, a zabraňuje tak jejich přehřívání. V důsledku toho má pak získaný polyvinylchlorid jednotný a vhodný polymerační stupeň.

Povlak, který se podle vynálezu vytváří na vnitřních stěnách zařízení za použití shora uvedených látek, je velmi tenký. Při vytváření povlaku se látek používá ve formě roztoku nebo spolu se zředovadly. Povlakem se opatřuje povrch vnitřních stěn nádob, míchací lopatky a přepážky, kde může docházet k vylučování šupin polymeru. Když je kondensátor umístěn v části polymerační nádoby, která je ve styku s plynnou fází, nebo když je umístěn mimo nádobu a připojen k polymerační nádobě, je nejvýhodnější, když se stejným způsobem upraví i vnitřní povrch kondensátoru a potrubí spojujícího kondensátor s polymerační nádobou. Látku není nutno aplikovat v tlusté vrstvě. Tloušťka vrstvy má být přednostně taková, aby spotřeba látky byla alespoň 0,001 g/m². Je-li povlak tenčí, tj. použije-li se látky v množství menším než 0,001 g/m², není účinek úpravy příliš dlouhodobý. Když má být polymerační nádoba v provozu dlouhou dobu, není možno v takovém případě očekávat, že se zabrání vylučování šupin polymeru. Horní hranice tloušťky povlaku neexistuje, pokud povlak nemá nepříznivý vliv na vlastnosti vyrobeného polyvinylchloridu. Povlak může odpovídat tedy například množství 1 g/m² nebo může být i tlustší.

Při polymeraci vinylchloridu podle vynálezu je výhodné, když se k matečné kapalné fázi přidá malé množství shora uvedené organické látky nebo látek nebo alkalické látky nebo látek nebo/a určitý druh anorganické kyslíkaté sloučeniny. Jinými slovy, je výhodné přidat do matečné kapaliny malé množství látky nebo látek (několik až 100 ppm), kterých bylo použito k vytvoření povlaku na vnitřních stěnách nádoby, ve které se polymerace provádí. Přídavek této látky snižuje možnost rozpouštění látek tvořících povlak na stěnách ve vodné nebo olejové fázi, přítomné v polymerační nádobě.

bě. Navíc se tato přísada shromažďuje na povrchu suspendovaných částic a dále zabráňuje ukládání šupin polymeru.

Když mají alkoholy nebo karboxylové kysličníky alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin buď před, anebo v průběhu polymerace v takovém množství, že pH kapaliny na konci polymerace je alespoň 6 nebo výhodou alespoň 8, zabrání se tím ukládání šupin polymeru ještě intenzivněji. Když se však jako suspensního činidla při polymeraci použije částečně zmýdelněného polyvinylacetátu, má přídavek zásady za následek další zmýdelnění polyvinylacetátu. To má nepříznivý vliv na distribuci velikosti částic vyrobeného polyvinylchloridu. V takovém případě se má zásada přidat až tehdy, když konverse vinylchloridu dosáhne alespoň několika %. V případě, že jsou stěny polymerační nádoby vyrobeny z kovu, je účinný přídavek některé anorganické kyslikaté sloučeniny k matečné kapalině. Přídavek dvochromanu draselného nebo manganistanu draselného jako této sloučeniny do vodného prostředí před počátkem polymerace znásobí ještě více ochranný účinek těchto anorganických sloučenin nanesených na stěnách nebo jiných částech polymerační nádoby proti vylučování šupin polymeru.

Účinný je přídavek několika ppm až několika desítek ppm kyslikaté sloučeniny ke kapalině. Je-li použité množství mimo uvedené hranice, má látka nepříznivý vliv na distribuci částic a na kvalitu vyrobeného polyvinylchloridu.

Jako příklad sloučenin, kterých lze použít k vytvoření povlaku na stěnách polymerační nádoby, míchadla nebo/a kondenzátoru, lze uvést následující látky:

Mezi polární organické sloučeniny, kterých se může použít při způsobu podle vynálezu, jak již bylo shora uvedeno, patří sloučeniny obsahující jeden nebo více druhů atomů nebo skupin s nepárovými elektrony, jako jsou atomy kyslíku, dusíku nebo síry. Mezi tyto sloučeniny spadají organické sloučeniny obsahující atomy dusíku, vybrané ze skupin sloučenin obsahujících azoskupiny, nitroskupiny, nitrososkupiny, azomethinové zbytky a aminoskupiny, jako například azomethan, azobenzen, nitrobenzen, nitrosobenzen, monoaminomononitroazobenzen, pyrazin, pyridin, thiazin, oxazin, (morpholin atd.), anilin, benzanilin, kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), α -naftylamin, ethanolamin, diethanolamin, methylenová modř, nigrosinová čern, čern „oil black“ a „spirit black“, kliš, dále organické sloučeniny obsahující atomy síry, vybrané ze skupin sloučenin obsahujících thioalkoholové zbytky, thioetherové zbytky, thioalkoholové zbytky, jako jsou například kyselina thioglykolová, thiomochovina, kyselina thiokarbanilová, kyselina thiokarbaminová, kyselina thiobenzoová, různé thioethery a merkaptany obecného vzorce $R-S-R'$, kde R a R' , stejné nebo

různé, představují alkylové zbytky; chinony, jako například parabenzochinon; aldehydy, jako například formaldehyd, acetaldehyd a benzaldehyd; ketony, jako například aceton; alkoholy obsahující alespoň 6 atomů uhlíku, jako například cetylalkohol a oktylalkohol; karboxylové kyseliny obsahující alespoň 6 atomů uhlíku, jako například kyselina stearová.

Když se ke kapalině přidá hydroxid nebo seleny pouze 1 až 5 atomů uhlíku, nedosáhne se uspokojivých výsledků. Aniontové a neiontové povrchově aktivní látky jsou rovněž polárními organickými sloučeninami speciálního typu a jsou účinné při snižování ukládání šupin polymeru, ale délka jejich alkylových zbytků je omezena. Horní hranice délky těchto alkylových zbytků je přibližně 18 atomů uhlíku. Použité polární organické sloučeniny mají být vůči polymeraci inertní. Mezi barviva, kterých lze použít při způsobu podle vynálezu, patří azobarviva, jako vodorozpuštěná monoazo- a polyazobarviva, azobarviva obsahující kov, naftolová barviva (azoická a neaktivní azoická barviva- a dispergovatelná azobarviva; antrachinonová barviva, jako barviva na bázi kyselin antrachinonu, antrachinonová kypová barviva, anthronová kypová barviva, alizarinová barviva, dispergovatelná anthrachinonová barviva, indigoidní barviva, jako například Brilliant Indigo B, Indanthrene red violet RH a Indanthrene printing black B; sirná barviva, jako například Sulphur blue F. B. B. a Sulfur black B; ftalocyaninové pigmenty, jako například ftalocyaninová sloučenina mědi, a ftalocyaninové sloučeniny neobsahující kov; difenylmethanová a trifenylmethanová barviva; nitrobarviva, nitronová barviva, thiazolová barviva; xanthenová barviva; akridinová barviva; azinová barviva; oxazinová barviva; thiazinová barviva; benzochinonová barviva a naphthochinonová barviva; cyaninová barviva. Mezi anorganické pigmenty, kterých lze rovněž použít, patří chromová žlut, zinková žlut, chroman zinečnatý typu ZTO, minimum, práškovité kysličníky železa a zinková běloba.

Pro fixaci těchto barviv nebo pigmentů k povrchu stěn nádoby se může použít různých fixačních prostředků. Jako příklady těchto fixačních prostředků lze uvést přírodní a syntetické polymery, jako je kliš, želatina, deriváty celulosy, polyvinylalkohol a polyakrylová kyselina, polystyren a polyvinylchlorid; termosety, jako například šelakové pryskyřice, fenolické pryskyřice, alkydové pryskyřice, epoxidové pryskyřice, uretanové pryskyřice a čínský dřevní olej; alkoholy, jako methanol, isopropylalkohol a cetylalkohol; organické kyseliny, jako je kyselina octová, kyselina p-toluensulfonová a kalafuna; ketony, jako aceton; aromatické uhlovodíky, jako toluen, benzen a xylen; estery, jako ethylacetát, butylacetát a dioktylfthalát; a vodu. Jako přísady lze po-

užít jedné látky nebo více látek současně.

Způsobu podle vynálezu se může použít pro suspensní polymeraci vinylchloridu v přítomnosti jakéhokoli suspensního prostředku. Jako příklady suspensních prostředků lze uvést polyvinylalkohol, polyvinylacetát, kopolymer vinylacetátu a maleinanhydridu, kopolymer styrenu a maleinanhydridu, polyakrylovou kyselinu, želatinu, škrob, a deriváty celulosy, jako je methylcelulosa, hydroxymethylcelulosa a karboxymethylcelulosa.

Jako katalyzátoru polymerace se může použít peroxidů, jako hydroperoxidů rozpustných v oleji, diacylperoxidů, jako dibenzoylperoxidu, dilauroylperoxidu, a dalších radikálotvorných katalyzátorů, jako například azobisisobutyronitrilu, který tvoří azonitřilové radikály; v tomto případě se reakce provádí za normálního míchání a při teplotě od 20 do 70 °C.

Způsobu podle vynálezu se může použít nejen na polymeraci vinylchloridu, ale též na jeho kopolymeraci. Mezi vinylové monomery, které jsou kopolymerovatelné s vinylchloridem, náleží vinylestery, vinylethery, kyselina akrylová a methakrylová a jejich estery, kyselina maleinová a fumarová a jejich estery a anhydridy, vinylaromatické sloučeniny, vinylidenhalogenidy a olefiny.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu, v žádném směru však vynález neomezuje.

Příklad 1

Vnitřní povrch polymerační nádoby z nerezové oceli o vnitřním objemu 1000 l a vnější povrch lopatkového míchadla (Ø 600 milimetrů), kterým je polymerační nádoba vybavena, se rovnoměrně povlečou různými sloučeninami uvedenými v tabulce 1, v množství 0,005 g/m². Na povlékání se použije buď sloučenin jako takových, nebo ve formě roztoku v malém množství benzenu nebo ethanolu. Povlečený povrch se pak vysuší a do polymerační nádoby se uvede 200 kilogramů vinylchloridu, 500 kg čisté vody, 200 g methylcelulózy a 200 g dilauroylperoxidu. Míchadlo pracuje rychlostí 100 ot/min a teplota se za míchání zvýší na 57 °C. Při této teplotě se vinylchlorid polymeruje po dobu 16 hodin. Množství šupin polymeru usazených v části polymerační nádoby, která je ve styku s kapalnou fází, jsou uvedena v tabulce 1. Tato množství jsou značně nižší, než když se polymerační nádoba a míchadlo nepovlečou žádnou z uvedených sloučenin. K polymerační nádobě je připojen též trubkový kondenzátor, skládající se z mnoha trubek o celkové výměnné ploše 1 m², a to v části nádoby, která je ve styku s plynnou fází. Množství šupin usazených v kondenzátoru je rovněž značně sníženo. Nedojde k žádnému ucpání kondenzátoru.

Tabulka 1

Pokus číslo	Sloučenina nanesená na stěny polymerační nádoby a jiné části	Množství uložených šupin polymeru		
		Na částech, které jsou ve styku s kapalnou fází (g)	Na částech, které jsou ve styku s plynnou fází (g)	Celkové množství šupin (g)
a	b	c	d	e
1	anilin	1,5	0,5	2,0
2	formaldehyd	3	2	5
3	thioglykolová kyselina	1,1	0,4	1,5
4	azobenzen	2,5	0,5	3,0
5	nitrobenzen	7	3	10
6	nitrosobenzen	5	3	8
7	pyrazin	2,5	0,5	3
8	pyridin	3	1	4
9	thiazin	2,5	0,5	3
10	morfolin	2,5	0,5	3
11	benzalanilin	3,5	1,5	5
12	methylthioether	5	2	7
13	thiomočovina	5	1	6

a	b	c	d	e
14	methylenová modř	0,7	0,3	1
15	alizarinová žluť	1,3	0,2	1,5
16	žluť Fast light yellow G	0	0	0
17	nigrosinová čern	0	0	0
18	čern Oil black	0	0	0
19	čern Spirit black	0	0	0
20	žluť Indanthrene golden yellow-RX	0	0	0
21	červen Alizarin red V2A	0	0	0
22	šed Indanthrene grey-X	0	0	0
23	modř Oil blue-G extra	0	0	0
24	parabenzochinon	5	1	6
25	klih	2	1	3
26	monoaminonitrosobenzen	0,3	0,2	0,5
27	cetylalkohol	5	5	10
28	kyselina stearová	7	8	15
29	oktylalkohol	10	3	13
30	aceton	8	2	10
31	anilinová čern	0	0	0
32	0	500	200	700

Příklad 2

Postupuje se naprosto stejným způsobem jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že se na vnitřní stěny polymerační nádoby a na míchadlo nanese EDTA, α -naftylamin, thiomocovina, ftalocyaninová modř nebo žluť „Fast

oil yellow G“ v množstvích uvedených v tabulce 2.

V takto upravené nádobě se provede ce 2. V takto upravené nádobě se provede polymerace vinylchloridu. Množství uložených šupin a vlastnosti vyrobené polyvinylchloridu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Pokus číslo	Použitá sloučenina	0 g/m ²	0,001 g/m ²	0,005 g/m ²	1 g/m ²
33	EDTA	Množství šupin (g) Distribuce velikosti částic [propad sítem s otvory 0,147 mm (%)] Tepelná stabilita Počáteční zbarvení	700 100 50,5 dobrá	100 1 50,7 dobrá	1 1 49,3 dobrá
34	α -naftylamin	Příměsi (kusů) Množství šupin (g) Distribuce velikosti částic (propad sítem s otvory 0,147 mm/%) Tepelná stabilita	15 700 50,5 dobrá	13 90 51,0 dobrá	17 0,7 49,2 dobrá
35	thiomocovina	Příměsi (kusů) Množství šupin (g) Distribuce velikosti částic (propad sítem s otvory 0,147 mm/%) Tepelná stabilita	15 700 50,5 dobrá	18 130 51,0 dobrá	16 3 50,1 dobrá
36	ftalocyaninová modř	Příměsi (kusů) Množství šupin (g) Distribuce velikosti částic (propad sítem s otvory 0,147 mm/%) Tepelná stabilita	15 700 50,5 dobrá	14 70 49,2 dobrá	17 1 49,7 dobrá

Pokus číslo	Použitá sloučenina		0 g/m ²	0,001 g/m ²	0,005 g/m ²	1 g/m ²
37	žlut Fast oil yellow G	Množství šupin (g)	700	70	1,5	0,8
		Distribuce velikostí částic [propad sítím s otvory 0,147 mm (%)]	50,5	49,7	49,5	50,0
		Tepelná stabilita	dobrá	dobrá	dobrá	dost špatná
		Počáteční zbarvení	dobré	dobré	dobré	dost špatné
		Příměsi (kusů)	15	19	13	18

Příklad 3

Vnitřní povrch polymerační nádoby z ne-rezové oceli o vnitřním objemu 1000 l, vnější povrch lopatkového míchadla (Ø 600 mm) a jedna přepážka, kterými je polymerační nádoba vybavena, se povlečou sloučeninami uvedenými v tabulce 3 vždy v množství 0,005 g/m² a pak se povrch vysuší. Do takto upravené nádoby se uvede 200 kg vinylchloridu, 500 kg čisté vody, 200 g methylcelulózy a 60 gramů dimethylvaleronitrilu spolu s 10 ppm stejné sloučeniny jako té, které bylo použito

na povlečení stěn. Míchadlo pracuje rychlostí 100 ot/min a polymerace se provádí 16 hodin při 57 °C. Pak se polymer vyjme (1 várka) a provádějí se další polymerace vždy po 16 hodinách tak dlouho, až je na stěnách polymerační nádoby na vzhled zřetelná „námraza“ polymeru ve srovnání s obnaženým povrchem, takže je zřejmé, že začne docházet při další várce k vylučování šupin, nebo tak dlouho, až je množství šupin vyšší než 1 g. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Pokus číslo	Použitá sloučenina	Počet po sobě jdoucích várek		
		Přidána	Nanesena na povrch	Přidána i nanesena na povrch
38	thioglykolová kyselina	1	3	5
39	anilin	1	2	4
40	alizarinová žlut	1	4	6
41	nigrosinová čern	1	10	15
42	čern Oil black	1	10	15
43	čern Spirit black	1	10	15
44	thiazin	1	7	12
45	chromová žlut	—	2	—

Příklad 4

Provedou se podobné pokusy jako v příkladu 3, přičemž se však k reakčním složkám přidají jiné sloučeniny než sloučeniny, kterých se použije k vytvoření povlaku na

vnitřních stěnách polymerační nádoby a jiných částech. Počet po sobě jdoucích várek před tím, než se započnou vylučovat šupiny, a fyzikální vlastnosti získaných polymerů jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Pokus číslo	Použitá sloučenina	Přidaná sloučenina	Počet po sobě Sloučenina přidána	jdoucích várek Sloučeniny přidány i nanesený
46	thioglykolová kyselina	nigrosinová čern	5	6
47	anilin	nigrosinová čern	2	5
48	nigrosinová čern	thiazin	10	15
49	čern Oil black	čern Spirit black	10	15
50	čern Spirit black	anilin	10	13
51	thiazin	nigrosinová čern	7	12
52	0	0	—	—

Tabulka 4 — pokračování

Pokus číslo	Fyzikální vlastnosti polymeru			
	Distribuce velikosti částic [propad sítem s otvory 0,147 mm/%]	Tepelná stabilita	Počáteční zbarvení	Příměsi (kusů)
46	45 — 56	dobrá	dobré	10 — 15
47	45 — 56	dobrá	dobré	12 — 16
48	42 — 53	dobrá	dobré	16 — 20
49	44 — 58	dobrá	dobré	10 — 18
50	45 — 55	dobrá	dobré	10 — 20
51	42 — 54	dobrá	dobré	10 — 16
52	42 — 58	dobrá	dost špatné	10 — 20

Příklad 5

Provedou se pokusy podobné pokusům č. 48 až 50 v příkladu 4, ale přísad se použije

v množství 100 ppm a 1000 ppm. Počet po sobě jdoucích várek před tím, než se započnou vylučovat šupiny, a fyzikální vlastnosti získaných polymerů jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Pokus číslo	Nanosená sloučenina	Přidaná sloučenina	Množství přidané sloučeniny	0	100 ppm	1000 ppm
53	nigrosinová čern	thiazin	Počet po sobě jdoucích várek dříve, než se začnou vylučovat šupiny Distribuce velikosti částic (propad sítem s otvory 0,147 mm/%) Tepelná stabilita Počáteční zbarvení Příměsi (kusů)	10	15	15
				51,2 dobrá	51,5 dobrá	53,5 špatná
				dobré 20	dobré 20	špatné 25
54	anilin	nigrosinová čern	Počet po sobě jdoucích várek dříve, než se začnou vylučovat šupiny Distribuce velikosti částic (propad sítem s otvory 0,147 mm/%) Tepelná stabilita Počáteční zbarvení Příměsi (kusů)	2	5	5
				49,0 dobrá	50,0 dobrá	51,6 špatná
				dobré 15	dobré 18	špatné 20

Příklad 6

Do polymerační nádoby z nerezavé oceli o vnitřním objemu 1000 l, vybavené lopatkovým míchadlem ($\varnothing$ 800 mm) a přepážkou, se umístí 200 kg vinylchloridu, 500 kg čisté vody, 200 g methylcelulózy a 100 g azobisisobutyronitrilu spolu se sloučeninami uvedenými v tabulce 6 a 0,01 % zásady uvedené rovněž v tabulce 6. Míchadlo běží rychlostí 100 ot/min a polymerace se provádí při 57 °C.

Před započítím polymerace se povrch vnitřních stěn polymerační nádoby, vnější povrch lopatek a přepážka rovnoměrně povlečou sloučeninami uvedenými v tabulce 6 v množství 0,005 g/m². Na vytvoření povlaku se použije buď sloučenin jako takových, nebo ve formě roztoku v malém množství benzenu. Vzniklý povlak se vysuší. Množství usazených šupin polymeru a fyzikální vlastnosti získaných polymerů jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Pokus číslo	55	56	57	58	59	60	61	62
P o d m í n k y								
Látka regulující pH (zásada)								
Nanesená sloučenina								
Přidaná sloučenina								
Zásada přidána								
V ý s l e d k y								
Počet po sobě jdoucích várek								
pH								
Distribuce								
velikosti částic (propad sítím s otvory 0,147 mm/%)								
Tepelná stabilita								
Počáteční zbarvení								
Příměsi (kusů)								
	46 — 55 dobrá dobré 18	50 — 55 dobrá dobré 10 — 20	42 — 55 dobrá dobré 10 — 18	51 — 55 dobrá dobré 10 — 21	47 — 55 dobrá dobré 10 — 20	50 — 55 dobrá dobré 14 — 25	chromová žlutá vodorozpuštěná nigrosinová černá ne 2 — 4	Ca(OH) ₂ nigrosinová černá ano 7 12 6 — 8

Příklad 7

Do polymerační nádoby z nerezavé oceli o vnitřním objemu 1000 l, vybavené lopatkovým míchadlem ($\varnothing$ 600 mm) a přepážkou, se umístí 200 kg vinylchloridu, 500 kg čisté vody, 200 g částečně zmýdelněného polyvinylacetátu, 30 g isopropylperoxidikarbonátu a 10 ppm nigrosinové černi. Míchadlo běží rychlostí 100 ot/min a polymerace se provádí při 57 °C.

Před započítáním polymerace se povrch vnitřních stěn polymerační nádoby, vnější povrch lopatek a přepážka rovnoměrně povleku v množství 0,005 g/m² černí Spirit black, rozpuštěnou v malém množství benzenu. Jako zásady se použije vodného roztoku NaOH. Vliv množství použité zásady a vliv způsobu jejího přidání na reakční rychlost, množství usazených šupin polymeru a fyzikální vlastnosti polymerů jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7

Pokus číslo	63	64	65	66	67	68
Množství zásady (NaOH) vztaž. na množství vinylchloridu	0,01 %		0,01 %		0,01 %	
Doba přidání zásady	Současně s přidáním vody		1 h. po začátku reakce		1,5–4 h po začátku reakce	
Počet várek před započítáním vylučování šupin	25		23		22	
pH mateřské kapaliny po skončení polymerace	7–9		7–9		7–9	
Distribuce velikosti částic						
Síto s otvory (mm)	0,246	0,147	0,246	0,147	0,246	0,147
propad (%)	80,3	21,2	99,2	47,3	99,8	53,4
Počáteční zbarvení	dobré		dobré		dobré	
Reakční doba* hod.	$\eta=60$ % 12		$\eta=70$ % 9,5		$\eta=88$ % 9	
Pokus číslo	69	70	71	72	73	74
Množství zásady (NaOH) vztaženo na množství vinylchloridu	0,01 %		0,001 %		0,1 %	
Doba přidání zásady	3 h. po začátku reakce		Současně s přidáním vody		Současně s přidáním vody	
Počet várek před započítáním vylučování šupin	18		18		30	
pH mateřské kapaliny po skončení polymerace	7–9		5		10–11	
Distribuce velikosti částic						
Síto s otvory (mm)	0,246	0,147	0,246	0,147	0,246	0,147
propad (%)	99,9	54,0	93,4	30,1	65,1	13,8
Počáteční zbarvení	dobré		dobré		dost špatné	
Reakční doba* hod.	$\eta=90$ % 9		$\eta=90$ % 9,5		$\eta=50$ % 20	

* Pod reakční dobou je zde uveden čas potřebný k dosažení shora uvedené hodnoty konverze.

Příklad 8

Do polymerační nádoby z nerezové oceli o vnitřním objemu 1000 l, vybavené lopatkovým míchadlem (Ø 600 mm) a přepážkou se umístí 200 kg vinylchloridu, 500 kg čisté vody, 200 g částečně zmýdlněného polyvinylacetátu a 100 g azobisisobutyronitrilu spolu s 10 ppm přísady a 1 ppm oxidačního činidla, které jsou uvedeny v tabulce 8. Míchadlo běží rychlostí 100 ot/min a polymerace se provádí při 57 °C. Před započítím po-

lymerace se povrch vnitřních stěn polymerační nádoby, vnější povrch lopatek a přepážka rovnoměrně povlečou sloučeninami uvedenými v tabulce 8 v množství 0,005 g/m². Na vytvoření povlaku se použije buď sloučenin jako takových, nebo ve formě roztoku v malém množství toluenu nebo methanolu. Povlečené povrchy se vysuší. Dvě hodiny po započítí polymerace se přidá 0,01 % NaOH. Množství usazených šupin polymeru s fyzikální vlastností získaných polymerů jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

Pokus číslo	75	76	77	78	79	80
Nanesená sloučenina	Spirit black		nigrosinová čern		nigrosinová čern	
Přidaná sloučenina	0		methylenová modř		nigrosinová čern	
NaOH přidán	ne		ano		ano	
Oxidační činidlo	ne	ano	Dvojchroman draselný		ne	ano
Počet várek před započítím vylučování šupin	10	15	23	30	25	35
Vlastnosti síto s otvory 0,147 mm	46	40—	41—	40—	41—	40—
propad (%)		45	45	42	45	43
Tepelná stabilita	dobrá	dobrá	dobrá	dobrá	dobrá	dobrá
Počáteční zbarvení	dobré	dobré	dobré	dobré	dobré	dobré
Příměsi (kusů)	15	15— 20	12— 16	12— 16	14— 18	11— 19

Poznámka: Pokud se ve shora uvedených pokusech použije částečně zmýdlněného polyvinylacetátu, přidává se NaOH v průběhu polymerace.

Pokus číslo	81	82	83	84	85	86
Nanesená sloučenina	ftalocyaninová modř		ftalocyaninová modř		ftalocyaninová modř	
Přidaná sloučenina	0		ftalocyaninová modř		anilin	
NaOH přidán	ano		ne		ano	
Oxidační činidlo	ne	ano	síran ceřičitý			
Počet várek před započítím vylučování šupin	10	17	7	12	14	19
Vlastnosti síto s otvory 0,147 mm	41—	43—	46—	40—	41—	40—
propad (%)	46	55	55	55	46	46
Tepelná stabilita	dobrá	dobrá	dobrá	dobrá	dobré	dobrá
Počáteční zbarvení	dobré	dobré	dobré	dobré	dobrá	dobré
Příměsi (kusů)	13— 17	13— 17	10— 20	10— 17	16— 18	17— 21

Pokus číslo	87	88
Nanesená sloučenina	černí Spirit black	ftalocyaninová modř
NaOH přidán	0	0
Oxidační činidlo	0	0
Počet várek před započítáním vylučování šupin	—	—
Vlastnosti		
propad sítím s otvory 0,147 milimetrů (%)	45—56	48
Tepelná stabilita	dobrá	dobrá
Počáteční zbarvení	dobré	dobré
Příměsi (kusů)	18—25	22

Příklad 9

Do stejné polymerační nádoby jako nádoby použité v příkladu 1 se uvádí kapalná methylcelulosa a vinylchlorid pomocí dávkovacího čerpadla v množstvích dále uvedených a předepsané množství katalysátoru (azobisisobutyronitrilu) pomocí dávkovacího čerpadla pro malá množství. Reakční kapalina se regulačním ventilem vlastním tlakem převádí do zásobníku produktu. Polymerace se provádí 60 hodin. Množství usazených šupin na stěnách polymerační nádoby a na dalších částech na konci polymerace je uvedeno v tabulce 9. Před započítáním poly-

merace se povrch vnitřních stěn polymerační nádoby rovnoměrně povleče černí „oil black“ nebo nigrosinovou černí v množství 0,005 g/m² a do polymeračního systému se přidá 10 ppm černí „oil black“ a 1 ppm Na₂Cr₂O₇, vztaženo na množství vinylchloridu. Aby se udrželo pH reakční kapaliny v rozmezí 7 až 8, přidá se k reakčním složkám též přibližně 0,01 % (vztaženo na vsazený vinylchlorid) NaOH. Přísady pro zabránění vylučování šupin se přidávají buď ve formě roztoku, nebo suspence v čisté vodě.

Druh a množství látek přidávaných do polymerační nádoby:

a	Čistá voda	160 kg/h	
b	methylcelulosa	80 g/h	
c	černí Oil black	0,08 g/h	(ve formě suspence ve vodném roztoku toluenu)
d	Na ₂ Cr ₂ O ₇	0,08 g/h	
e	NaOH	8 g/h	
f	vinylchlorid	80 kg/h	
g	azobisisobutyronitril	30 g/h	

Reakční podmínky:

Míchání: 600 mm Ø lopatky, 100 ot/min

Reakční teplota: 57 °C

Tabulka 9

Pokus číslo	89	90	91	92
Nanesená sloučenina	černí Oil black	nigrosinová černí	0	nigrosinová černí
Doba uplynulá před započítáním vylučování šupin	60	60	15	60
Množství usazených šupin (g)	~0	~0	2000	~0
Po přerušení polymerace množství šupin uložených v části, která je ve styku s plynnou fází	~0	~0	1500	~0
množství šupin uložených v části, která je ve styku s kapalnou fází	~0	~0	500	~0

V pokusu č. 92 je k polymerační nádobě v části, která je ve styku s plynným vinylchloridem, připojen kondensátor o výměnné ploše 0,5 m². Množství vráceného kondensá-

tu (kapalného vinylchloridu) je 50 kg/hod. I v tomto případě je množství šupin usazených na stěnách nádoby i na stěnách kondensátoru prakticky nulové.

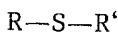
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob potlačování usazování šupin polymeru na povrchu polymerační nádoby, který je ve styku s monomerem nebo směsí monomerů v průběhu suspenzní polymerace vinylchloridu nebo směsí vinylových monomerů obsahujících vinylchlorid ve vodné polymerační směsi obsahující suspenzní prostředek a katalyzátor rozpustný v oleji, vyznačený tím, že se před polymerací na uvedený povrch nanese povlak sloučeniny vybrané ze skupiny polárních organických sloučenin, kterými jsou azosloučeniny, nitrosloučeniny, nitrososloučeniny, sloučeniny obsahující azomethinové skupiny nebo azinové kruhy, aminy, sloučeniny obsahující thiokarbonylové zbytky, sloučeniny obsahující thioetherové zbytky a thioalkoholy, chinony, aldehydy, ketony, alkoholy alespoň se 6 atomy uhlíku a karboxylové kyseliny alespoň se 6 atomy uhlíku, anionická a neionická povrchově aktivní činidla s alkylovými radikály obsahujícími do 18 atomů uhlíku; ze skupiny organických barviv, kterými jsou vodorozpustná monoazobarviva, vodorozpustná polyazobarviva, azobarviva obsahující kov, naftolová barviva a dispergovatelná azobarviva, antrachinonová kyselá barviva, anthrachinonová kypová barviva, antronová kypová barviva, alizarinová barviva a dispergovatelná anthrachinonová barviva, indigoidní barviva, například Brilliant Indigo B, Indanthrene red violet RH a Indanthrene printing black B, sírná barviva, například Sulfur blue F. B. B. a sulfur black B, ftalocyaninová barviva, například sloučeniny ftalocyaninu a mědi nebo ftalocyaninové sloučeniny neobsahující kov; nebo ze skupiny anorganických pigmentů, kterými jsou chromová žlut, zinková žlut, chroman zinečnatý typu ZTO, mini-um, práškovitý kysličník železa a zinková běloba nebo směsi uvedených sloučenin, o tloušťce odpovídající jejich spotřebě alespoň 0,001 g/m² povrchu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako alizarinových barviv použije alizarinové žlutí nebo alizarinové červení V2A.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím,

že se jako azosloučenin použije sloučenin ze skupiny zahrnující azomethan, azobenzen a monoaminonitrosobenzen; jako nitrosloučenin se použije nitrosobenzenu; jako cyklických azidů se použije sloučenin ze skupiny zahrnující pyrazin, pyridin, thiazin, oxazin, methylenovou modř, nigrosinovou čern, čern Oil black, čern Spirit black; jako aminů se použije sloučenin ze skupiny zahrnující anilin, benzalanilin, ethylendiaminotetraoctová kyselina, α -naftylamin, ethanol amin, diethanolamin a kliš; jako sloučenin obsahujících thiokarbonylovou skupinu se použije sloučenin ze skupiny zahrnující kyselinu thioglykolovou, kyselinu thiokarbaminovou, kyselinu thiokarbanilovou a kyselinu thiobenzoovou, jako sloučenin obsahujících thioetherový zbytek se použije sloučenin ze skupiny zahrnující thiomochovinu a dimethylthioether; jako thioalkoholů se použije merkaptanů obecného vzorce



kde

R a R' představují alkylové zbytky; jako chinonů se použije p-benzochinonu; jako aldehydů se použije sloučenin vybraných ze skupiny zahrnující formaldehyd, acetaldehyd a benzaldehyd; jako ketonů se použije acetonu; jako alkoholu se použije cetylalkoholu nebo oktylalkoholu a jako karboxylové kyseliny se použije kyseliny stearové.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k polymerační směsi, k monomeru nebo k polymerační směsi a monomeru přidá až 100 ppm sloučeniny používané ke tvorbě povlaku.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se k polymerační směsi přidá zásaditá látka v takovém množství, aby pH polymerační směsi při skončení polymerace bylo alespoň 6.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se k polymerační směsi přidá navíc přísada vybraná ze skupiny zahrnující soli kyseliny manganisté, dvojchromany a síran ceričitý.