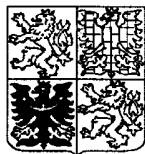


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 600

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1993 - 2606**

(22) Přihlášeno: **02.12.1993**

(40) Zveřejněno: **12.07.1995**

(Věstník č. 7/1995)

(47) Uděleno: **01.11.2000**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.01.2001**

(Věstník č. 1/2001)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 F 14/06

C 08 F 2/18

(73) Majitel patentu:

SPOLANA NERATOVICE, A. S., Neratovice,
CZ;

(72) Původce vynálezu:

Skala Otto ing., Neratovice, CZ;
Daniel Ladislav ing., Neratovice, CZ;
Koubek Ivan ing., Neratovice, CZ;
Mrzílek Antonín, Neratovice, CZ;
Antoš Jan ing., Neratovice, CZ;
Vojáček František, Mělník, CZ;

(54) Název vynálezu:

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu

(57) Anotace:

Suspenzní polymerace a/nebo kopolymerace vinylchloridu prováděná diskontinuálně v polymeračních reaktorech se zpětným chladičem pro odvod části polymeračního tepla je stabilizována roztoky nebo směsí roztoků stabilizátorů na bázi éterů celulózy, z nichž alespoň jeden v množství 1 až 60 % hmotn. z celkového množství stabilizátoru má teplotu bodu zákalu vyšší než 70 °C. Jako regulátor porezity zrna jsou použity soli nenasycených mastných kyselin dvou a vícemocných kovů.

CZ 287600 B6

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu

Oblast techniky

5

Vynález se týká suspenzní polymerace nebo kopolymerace vinylových monomerů prováděné diskontinuálně v polymeračních reaktorech opatřených zpětným chladičem pro odvod části polymeračního tepla.

10

Dosavadní stav techniky

Suspenzní polymerace, např. vinylchloridu, se provádí zpravidla za tlaku v míchaných polymeračních reaktorech, kde uvolněné polymerační teplo je odváděno jak chlazením pláště reaktoru chladicím médiem, tak v některých případech zpětným chladičem, kdy větší část polymeračního tepla je odváděna odpařením a zpětnou kondenzací monomeru.

Monomer je při suspenzní polymeraci dispergován a stabilizován ve vodě pomocí makromolekulárních dispergátorů, jako např. éterů celulózy, částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů, příp. jejich kombinací. Jednou z charakteristických veličin těchto dispergátorů je teplota zákalu, tj. teplota při jejíž překročení dojde k vysrážení dispergátoru a tím ke snížení jeho účinnosti. Běžně používané dispergátory (stabilizátory) mají teplotu bodu zákalu do 65 °C.

Při dopolymeraci monomeru, např. vinylchloridu, která probíhá při vyšší teplotě než je teplota zákalu použitých dispergátorů (např. S-PVC s K-hodnotou 55 až 60), případně při technologii polymerace, která pro zvýšení konverze předpokládá dopolymeraci při vyšší teplotě (až 82 °C) dochází k situaci, že při použití zpětného chladiče pro odvod reakčního tepla, část odpařeného a zkondenzovaného monomeru nemůže být dostatečně stabilizována v důsledku vysrážení části stabilizátorů při vyšší teplotě. To negativně ovlivní kvalitu výsledného polymeru, především vznik větších beztvarych částic, zhoršení sypatelnosti, snížení sypané hmotnosti, ev. může dojít k výskytu nehomogenních částic při zpracování. Některé technologie řeší tento problém zablokováním funkce zpětného chladiče po část doby polymerace.

Pro zlepšení vnitřní struktury zrna polymeru se při polymeraci používají tzv. regulátory porezity (emulgátory resp. sekundární stabilizátory). Mohou to být neionogenní tenzidy jako např. estery vyšších mastných kyselin se sorbitanem, glyceridy vyšších mastných kyselin apod. S výhodou se používají také soli nenasycených mastných kyselin s kationty dvou a vícemocných kovů vytvářejících „in situ“, které příznivě ovlivňují tvar, velikost a distribuci pórů zrna polymeru.

40

Podstata vynálezu

Vynález řeší problémy uvedené v popisu současného stavu techniky zavedením vícesložkového stabilizačního systému, přičemž alespoň jeden z použitých stabilizátorů na bázi éterů celulózy má teplotu bodu zákalu vyšší jak 70 °C a koncentrace tohoto stabilizátoru představuje maximálně 60 % hmotn. a minimálně 1 % hmotn. z celkového množství stabilizátorů (s výhodou 20 až 40 %). Případný negativní vliv přítomnosti tohoto stabilizátoru na vnitřní strukturu zrna polymeru může být eliminován zvýšením koncentrace regulátoru porezity na bázi nenasycených mastných kyselin. Výsledný polymer se vyznačuje lepšími kvalitativními i užitnými vlastnostmi.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Do polymeračního reaktoru o obsahu 1 m³ opatřeného míchadlem a zpětným chladičem bylo nadávkováno 450 l demineralizované vody a přidáno 12,5 kg roztoků derivátů celulózy jako stabilizátorů. Z toho bylo 40 % stabilizátoru s bodem zákalu cca 45 °C a 60 % s teplotou zákalu 65 °C. Dále bylo nadávkováno 0,4 kg roztoku směsi nenasycených mastných kyselin (dále NMK), 0,52 kg iniciátoru (org. peroxid), 0,2 kg roztoku H₂O₂, 0,1 kg Ca(OH)₂ a 0,01 kg antioxidantu. Po nadávkování byl reaktor podroben inertizaci, dále byl evakuován a po provedení těsností vakuové zkoušky bylo nadávkováno 340 kg vinylchloridu. Po ohřevu reaktoru pláštěm byla zahájena polymerace při teplotě 52 ± 0,5 °C. Po skončení polymerace za 220 min a poklesu tlaku proběhla copolymerace při teplotě 75 °C. Zbytkový monomer byl pak tlakově a vakuově odplyněn a zbylá suspenze podrobena demonomeraci stripováním přímou parou při teplotě max. 95 °C. Demonomerovaná suspenze pak byla odstředěna a sušena v proudové a fluidní sušárně.

10

15

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

20 K hodnota 68,7;
 sypná hmotnost 0,469 kg/dm³;
 síťová analýza: síto 0,250 mm 0,4 % hmotn.; 0,160 mm 9,6 % hmotn.; 0,100 mm 71,6 %
 hmotn.; 0,063 mm 13,2 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 5,2 % hmotn.;
 čas absorbance změkčovadla (AZ) 10 min;
 25 rybí oko (RO) 1 ks/g.

Příklad 2

30 Polymerační postup a zařízení stejné jako v příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že bylo nadávkováno 12,3 kg roztoku stabilizátorů, z čehož bylo 40 % hmotn. s bodem zákalu 45 °C, 30 % hmotn. s bodem zákalu 65 °C a 30 % s teplotou bodu zákalu 75 °C.

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

35

K hodnota 69,5;
 sypná hmotnost 0,504 kg/dm³;
 síťová analýza: síto 0,250 mm 0,1 % hmotn.; 0,160 mm 18,1 % hmotn.; 0,100 mm 77,2 %
 hmotn.; 0,063 mm 4,3 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 0,3 % hmotn.;
 40 čas AZ 12 min;
 počet RO 1 ks/g.

Příklad 3

45

Postup, zařízení a složení stabilizátorů stejné jako v příkladu 2. Množství NMK zvýšeno o 20 % z 0,4 kg na 0,5 kg roztoku.

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

50

K hodnota 69,0;
 sypná hmotnost 0,494 kg/dm³;

sítová analýza: síto 0,250 mm 0,2 % hmotn.; 0,160 mm 20,6 % hmotn.; 0,100 mm 75,5 % hmotn.; 0,063 mm 3,2 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 0,3 % hmotn.;
čas AZ 9 min;
počet RO 1 ks/g.

5

Příklad 4

Postup, zařízení a koncentrace NMK stejná jako v příkladu 3. Koncentrace stabilizátorů zůstává 12,3 kg na várku, složení se mění na: 40 % hmotn. stabilizátoru s teplotou zákalu 40 °C; 20 % hmotn. s teplotou zákalu 65 °C a 40 % hmotn. s teplotou zákalu 75 °C.

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

15 K hodnota 69,7;
sypná hmotnost 0,526 kg/dm³;
sítová analýza: síto 0,250 mm 1,5 % hmotn.; 0,160 mm 54,3 % hmotn.; 0,100 mm 44,0 % hmotn.; 0,063 mm 0,2 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 0 % hmotn.;
čas AZ 10 min;
20 počet RO 6 ks/g.

Příklad 5

25 Postup, zařízení a koncentrace NMK jako v příkladu 3. Koncentrace stabilizátorů je snížena na 11,5 kg roztoku na várku, složení se mění na 35 % hmotn. stabilizátoru s teplotou zákalu 45 °C, 43 % hmotn. s teplotou zákalu 65 °C a 22 % hmotn. s teplotou zákalu 75 °C.

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

30 K hodnota 69,9;
sypná hmotnost 0,485 kg/dm³;
sítová analýza: síto 0,250 mm 0,1 % hmotn.; 0,160 mm 8,7 % hmotn.; 0,100 mm 77,5 % hmotn.; 0,063 mm 13,4 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 0,3 % hmotn.;
35 čas AZ 10 min;
počet RO 1 ks/g.

Příklad 6

40

Technologické zařízení a postup je stejný jako v příkladu 1. Je nadávkováno 430 l DV, přidáno 11,8 kg roztoku stabilizátorů ve složení 40 % hmotn. stabilizátoru s teplotou zákalu 45 °C a 60 % hmotn. s teplotou zákalu 65 °C. Dále 0,014 kg roztoku NMK 0,275 kg dilauroylperoxidu a 0,185 kg dicetylperoxidicarbonátu, 0,2 kg roztoku H₂O₂, 0,1 kg Ca(OH)₂ a 0,01 kg anti-oxidantu. Pak nadávkováno 350 kg VCM.

45

Teplota polymerace byla 65 ± 0,5 °C, copolymerace probíhala při teplotě 82 °C.

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

50

K hodnota 59,0;
sypná hmotnost 0,580 kg/dm³;

síťová analýza: síto 0,250 mm 2,2 % hmotn.; 0,160 mm 26,4 % hmotn.; 0,100 mm 63,5 % hmotn.; 0,063 mm 7,6 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 0,3 % hmotn.;
čas AZ 21 min;
počet RO 2 ks/g.

5

Příklad 7

Zařízení, postup a receptura stejná jako v příkladu 6. Celkové množství stabilizátorů je 11,8 kg roztoku na várku ve složení 40 % hmotn. s teplotou zákalu 45 °C, 40 % hmotn. s teplotou zákalu 65 °C a 20 % hmotn. s teplotou zákalu 75 °C.

10

Výsledný produkt vykazoval následující parametry:

15 K hodnota 59,2;
sypná hmotnost 0,615 kg/dm³;
síťová analýza: síto 0,250 mm 0,2 % hmotn.; 0,160 mm 18,4 % hmotn.; 0,100 mm 67,5 % hmotn.; 0,063 mm 12,5 % hmotn. a menší jak 0,063 mm 1,4 % hmotn.;
čas AZ 23 min;
20 počet RO 2 ks/g.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob suspenzní polymerace nebo kopolymerace vinylových monomerů, s výhodou vinylchloridu, prováděné diskontinuálně v polymeračních reaktorech opatřených pro odvod části
30 polymeračního tepla zpětným chladičem, probíhající po celou, případně po část doby polymerace eventuálně dopolymerace při teplotě vyšší než 65 °C, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako primární stabilizátory se použijí roztoky nebo směs roztoků stabilizátorů na bázi éterů celulózy, z nichž alespoň jeden v množství 1 až 60 % hmotn., s výhodou 20 až 40 % hmotn., z celkového množství stabilizátorů má teplotu bodu zákalu vyšší než 70 °C, a jako regulátor porezity zrna se
35 použijí soli nenasycených mastných kyselin s kationty dvou a vícemocných kovů připravených „in situ“ při polymerační reakci probíhající v alkalickém prostředí.

40

Konec dokumentu
