

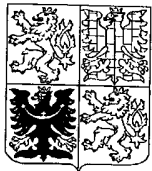
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1998 -2174

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.07.1998**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 14/06

C 08 F 2/18

(71) Přihlašovatel:

SPOLANA A.S., Neratovice, CZ;

(72) Původce:

Skala Otto, Neratovice, CZ;
Koubek Ivan, Neratovice, CZ;
Němeček Milan, Neratovice, CZ;
Antoš Jan, Neratovice, CZ;
Nachtigal Milan, Neratovice, CZ;
Daniel Ladislav, Neratovice, CZ;
Skála Ladislav, Neratovice, CZ;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby suspenzního PVC

(57) Anotace:

Suspenzní polymerace vinylchloridu se provádí diskontinuálně v polymeračních reaktorech se zpětným chladičem, směsi stabilizátorů, z nichž alespoň jeden je hydrolyzovaný polyvinylacetát se stupněm hydrolyzy 50 - 69 % v množství 5 - 60 % z celkového množství stabilizátorů. Porezita je regulována použitím solí nenasycených mastných kyselin dvou a vícemocných kovů a polymerace probíhá v alkalickém prostředí.

CZ 1998 - 2174 A3

Způsob výroby suspenzního PVC

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu suspenzní polymerace, ev. kopolymerace vinylových monomerů - především vinylchloridu, prováděném diskontinuálně v polymeračních reaktorech, u nichž je množství odváděného tepla v převážné míře zajišťováno zpětným chladičem, přičemž stabilizační systém je tvořen kombinací éterů celulózy a částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů s různým stupněm polymerace a hydrolyzy.

Dosavadní stav techniky

Suspenzní polymerace (např. vinylchloridu) se provádí zpravidla diskontinuálně v míchaných polymeračních reaktorech. Polymerační teplo je odváděno chlazením pláště reaktoru chladícím médiem a nebo prostřednictvím zpětného chladiče, kde je teplo odváděno odpařením a zpětnou kondenzací monomeru.

Monomer je při polymeraci dispergován a stabilizován ve vodě pomocí makromolekulárních dispergátorů, což mohou být étery celulózy, částečně hydrolyzované polyvinylacetáty ev. jejich kombinace případně další látky. Polymerace probíhá v mírně kyselém prostředí, ale při použití samotného éteru celulózy se polymeruje i v prostředí alkalickém.

Pro zlepšení vnitřní struktury zrna polymeru se před zahájením polymerace přidávají neionogenní tensidy jako např. estery vyšších mastných kyselin se sorbitolem, glyceridy vyšších mastných kyselin, ev. soli nenasycených mastných kyselin s kationty dvou a vícemocných kovů. Přidávky těchto látek příznivě ovlivňují tvar, velikost a distribuci pórů zrna polymeru.

Podstata vynálezu

Vynález řeší způsob alkalické polymerace vinylchloridu v polymeračních reaktorech, opatřených zpětnými chladiči, kde stabilizační systém je tvořen směsí derivátů celulózy a částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu se stupněm hydrolyzy 50 - 69 % (obsah polyvinylalkoholu). Ve směsi polyvinylacetátu a derivátů celulózy představuje podíl polyvinylacetátu 5 - 60 %, s výhodou 30 - 40 % a z derivátů celulózy je alespoň

jeden v množství minimálně 1 % z celkového množství stabilizátorů, jehož teplota tvorby gelu (bod zákalu) je vyšší než 70 °C. Polymerace probíhá za přítomnosti soli nenasyčených mastných kyselin s kationty dvoumocných kovů, přičemž pH vyrobené suspenze se udržuje v rozmezí 7 - 11, s výhodou 8 - 10.

Výsledný produkt polymerace za uvedených podmínek vykazuje v porovnání s produktem, vyrobeným bez použití uvedeného polyvinylacetátu, ev. při nižším pH, lepší kvalitativní a užitné vlastnosti, což souvisí s užší distribucí velikosti částic, jejich rovnoměrnějším tvarem a strukturou a lepší sfericitou.

Příklady provedení

Příklad č. 1

Do polymeračního reaktoru o obsahu 1 m³, opatřeného zpětným chladičem, je nadávkováno 450 l demineralizované vody a přidáno 9,5 kg roztoku derivátů celulózy a 1,0 kg roztoku směsi nenasyčených mastných kyselin v ethanolu. Pak je přidáno 0,7 kg iniciátoru (org. peroxid) a 0,05 kg Ca(OH)₂ a další přísady neovlivňující kvalitu produktu a ani průběh polymerace.

Po inertizaci a evakuaci reaktoru je přidáno 340 kg vinylchloridu. Po ohřevu pláštěm reaktoru je za míchání provedena polymerace při teplotě 53 ± 1 °C. Po skončení polymerace a dopolymerace je nezreagovaný monomer odplyněn tlakově a vakuově. Vyrobená suspenze je demonomerována, odstředěna a usušena na proudové a fluidní sušárně.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	70,5
sytná hmotnost	0,506 kg/dm ³
zbytek na síti: > 0,25 mm	0,1 %
0,16 mm	31,5 %
0,10 mm	64,6 %
0,063 mm	3,3 %
< 0,063 mm	0,5 %
absorbce změkčovadla	31,8 g/100 g PVC
počet rybích ok	7 ks/g
pH suspenze	8,4

Příklad č. 2

Zařízení a postup polymerace je stejný jako v Příkladu č. 1. Do polymeračního reaktoru je po nadávkování demineralizované vody vsazeno 9,5 kg roztoku směsi derivátů celulózy a hydrolyzovaného polyvinylacetátu se stupněm hydrolyzy 55 % v poměru 2 : 1. Ostatní komponenty jsou stejné jako v Příkladu č. 1.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	70,6
sypná hmotnost	0,479 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	0,1 %
0,16 mm	20,5 %
0,10 mm	69,1 %
0,063 mm	9,7 %
< 0,063 mm	0,6 %
absorbce změkčovadla	32,4 g/100 g PVC
počet rybích ok	2 ks/g
pH suspenze	7,85

Produkt vykazuje v porovnání s produktem Příkladu č. 1 vyšší porezitu a užší distribuční křivku velikosti částic.

Příklad č. 3

Zařízení a pracovní postup je stejný jako v Příkladu č. 1, použité komponenty a jejich množství jsou stejné jako v Příkladu č. 2, pouze je sníženo množství hydroxidu vápenatého na 0,03 kg.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	70,0
sypná hmotnost	0,528 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	8,5 %
0,16 mm	74,9 %
0,10 mm	16,1 %
0,063 mm	0,3 %
< 0,063 mm	0,2 %
absorbce změkčovadla	30,3 g/100 g PVC
počet rybích ok	1 ks/g
pH suspenze	4,41

V kyselém prostředí došlo ke snížení porezity a zvýšení průměrné velikosti částic.

Příklad č. 4

Zařízení a postup polymerace je stejný jako v Příkladu č. 1. Do polymeračního reaktoru je nadávkováno 400 l demineralizované vody, přidáno 10,3 kg roztoku derivátů celulózy jako stabilizátorů, 0,04 kg roztoku nenasycené mastné kyseliny, 0,5 kg iniciátoru a 0,07 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pak je přidáno 370 kg vinylchloridu. Další postup je stejný jako v Příkladu č. 1, polymerační teplota je $56 \pm 1^\circ\text{C}$.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	68,1
sytná hmotnost	0,578 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	0,9 %
0,16 mm	47,7 %
0,10 mm	43,8 %
0,063 mm	5,2 %
< 0,063 mm	2,4 %
počet rybích ok	2 ks/g
pH suspenze	8,23

Příklad č. 5

Zařízení, postup i receptura je stejná jako v Příkladu č. 4, pouze část derivátů celulózy (cca 40 %) je nahrazena polyvinylacetátem se stupněm hydrolyzy 55 %.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	67,6
sytná hmotnost	0,580 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	0,6 %
0,16 mm	32,8 %
0,10 mm	55,7 %
0,063 mm	8,9 %
< 0,063 mm	2,0 %
počet rybích ok	2 ks/g
pH suspenze	8,08

Výsledný produkt vykazuje proti Příkladu č. 4 užší distribuci částic s lepší sfericitou.

Příklad č. 6

Zařízení, postup i receptura je stejná jako v Příkladu č. 5, pouze je sníženo množství hydroxidu vápenatého na 0,04 kg.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	68,2
sypná hmotnost	0,576 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	1,0 %
0,16 mm	44,6 %
0,10 mm	45,5 %
0,063 mm	5,5 %
< 0,063 mm	3,4 %
počet rybích ok	6 ks/g
pH suspenze	5,7

V kyselém prostředí došlo k rozšíření a posunu distribuce a zvýšení počtu rybích ok.

Příklad č. 7

Zařízení a postup polymerace je stejný jako v Příkladu č. 1. Po nadávkování 430 l de-mineralizované vody je do reaktoru vneseno 10,0 kg roztoku derivátu celulózy, 0,05 kg roztoku nenasycených mastných kyselin, 0,46 kg kombinace dvou iniciátorů (org. peroxidů) a 0,1 kg hydroxidu vápenatého. Po nadávkování 350 kg vinylchloridu se směs zahřeje na teplotu 65 ± 1 °C, při které polymeruje.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	60,7
sypná hmotnost	0,585 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	0,4 %
0,16 mm	20,8 %
0,10 mm	68,5 %
0,063 mm	8,9 %
< 0,063 mm	1,4 %
počet rybích ok	1 ks/g
pH suspenze	8,43

Příklad č. 8

Zařízení, postup a receptura je stejná jako v Příkladu č. 7, pouze s tou změnou, že část roztoku derivátů celulózy (cca 35 %) je nahrazena hydrolyzovaným polyvinylacetátem se stupněm hydrolýzy 55 %.

Výsledná kvalita produktu:

K - hodnota	59,9
sypná hmotnost	0,600 kg/dm ³
zbytek na síť: > 0,25 mm	0,2 %
0,16 mm	11,0 %
0,10 mm	74,7%
0,063 mm	12,7%
< 0,063 mm	1,4 %
počet rybích ok	1 ks/g
pH suspenze	8,12

Polymer vykazuje vyšší sypnou hmotnost, užší distribuční křivku a lepší a pravidelnější tvar částic v porovnání s polymerem Příkladu č. 7.

09.07.98

2174-98

PATENTOVÉ NÁROKY

Způsob výroby suspenzního PVC polymerací vinylových monomerů, s výhodou vinylchloridu, prováděný šaržovitě v polymeračních reaktorech opatřených zpětným chladičem **vyznačený tím**, že se celá polymerace provádí v alkalickém prostředí, přičemž jako stabilizátor suspenze se používá směs éterů celulózy a hydrolyzovaného polyvinylacetátu se stupněm hydrolyzy 50 - 69 %, z čehož podíl polyvinylacetátu v celkovém množství stabilizátoru je 5 - 60 %, s výhodou 30 - 40 %, za přítomnosti solí nenasycených mastných kyselin dvou a vícemocných kovů, a že pH suspenze po polymeraci je 7 - 11, s výhodou 8 - 10.