



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248977

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 114/06
C 08 F 6/20

[22] Prihlášené 25 04 84

[21] [PV 3061-84]

[40] Zverejnené 14 08 83

[45] Vydané 15 03 88

(75)
Autor vynálezu

BOBULA STANISLAV ing., BOJNICE, MONDOČKO JOZEF ing.,
GLEVITZKÝ EDMUND ing., KRÁL BOHUMIL ing. CSc., PRIEVIDZA,
NOVÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY, SMEJKAL VÁCLAV ing., PRIEVIDZA,
BROKEŠ PETER ing. CSc., BRATISLAVA, KOHÚT ANTON dipl. tech.,
DIVIACKA NOVÁ VES

(54) Spôsob výroby emulzného polyvinylchloridu

1

2

Podstata riešenia spočíva v tom, že latex o povrchovom napätí, ktoré je 1- až 2násobok, s výhodou 1- až 1,2násobok povrchového napätia, aké má použitý emulgátor pri jeho kritickej micelárnej koncentrácii, sa najprv demonomerizuje na obsah vinylchloridu pod 3 000 ppm, s výhodou pod 1 000 ppm a potom sa podrobí ultrafiltrácii pri rýchlostiach prúdenia latexu nad membránou 0,3 m/s až 3 m/s.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby emulzného polyvinylchloridu so zlepšenými kvalitatívnymi vlastnosťami a zníženou energetickou náročnosťou pri výrobe.

Emulzný polyvinylchlorid sa podľa známeho stavu techniky pripravuje polymerizáciou vinylchloridu vo vodnej emulzii za prítomnosti povrchovoaktívnych látok, radikálových iniciátorov rozpustných vo vode, pufrovacích činidiel udržiavajúcich počas polymerizačnej reakcie pH prostredia a prípadných ďalších látok, ako sú aktivátory, modifikátory molekulovej hmotnosti a pod.

Polymerizácia sa uskutočňuje za tlaku, pri zvýšenej teplote v polymerizačných autoklávoch šaržovitým alebo kontinuálnym spôsobom. Po dosiahnutí dostatočnej konverzie vinylchloridu, obvykle nad 90 %, sa ako výsledok polymerizácie obdrží vodná disperzia, ktorá pozostáva z 2 až 10 % hmotnostných nezreagovaného monoméru, zo 40 až 55 % hmotnostných polyvinylchloridových častíc a 45 až 55 % hmot. disperznej fázy, ktorá sa skladá z vody a v nej rozpustených zložiek polymerizačného systému, t. j. emulgátora, zvyškov iniciátora a jeho rozkladných produktov, použitého pufrovacieho systému, vodorozpustných organických alebo anorganických látok vnesených do systému ako nečistoty monomérom, ďalej rozkladných produktov monoméru alebo polyméru, ktoré vznikli v priebehu polymerizácie účinkom polymerizačnej teploty, hlavne chloridových iónov. Vodná disperzia pripravená polymerizáciou sa v ďalšom procese výroby polyvinylchloridu suší, obvykle v rozprašovacích sušiarňach, v ktorých sa disperzia rotujúcim diskom, jednolátkovou alebo dvojlátkovou tryskou rozpráša do prúdu horúceho vzduchu, pričom dôjde k vysušeniu jednotlivých kvapôčiek a k získaniu práškoveho polyvinylchloridu ako finálneho výrobku. Sušenie sa uskutočňuje pri teplotách obvykle 60 až 80 °C v sušiacей veži, k čomu je potrebná teplota 150 až 190 °C vstupného vzduchu.

Náklady na vysušenie polyvinylchloridovej disperzie sú nepriamo úmerné jej koncentrácii. Je preto snahou obdržať z polymerizačného procesu disperzie s čo najvyššou koncentraciou. Koncentrácia je však limitovaná viacerými faktormi, ako sú:

- úroveň technológie
- úroveň použitého polymerizačného zariadenia
- kvalita použitých surovín, hlavne emulgátora a vinylchloridu
- možnosti odvodu tepla
- požadované kvalitatívne ukazovatele finálneho polyvinylchloridu.

Obvykle sa v technickom merítku polymerizáciou pripravujú disperzie s koncentraciou 45 až 55 % hmot., príprava niektorých špeciálnych typov, ako sú pastotvorné typy polyvinylchloridu, niekedy vyžadujú pracovať i pod uvedenou spodnou hranicou, t. j.

pod 45 % hmot. Zabezpečenie prísnych súčasných požiadaviek na obsah zvyškového vinylchloridu vo finálnom produkte sa v niektorých prípadoch technologicky rieši desorpciou vinylchloridu pomocou zavádzania pary do polyvinylchloridovej disperzie, čo má za následok zníženie jej koncentrácie pred sušením. Odparenie všetkej vody z takto pripravených polymérnych disperzií kladie značné nároky na spotrebu energie a zvyšuje náklady na výrobu finálneho práškoveho polyvinylchloridu.

Na zvýšenie koncentrácie latexov sú známe postupy ultrafiltrácie, pri ktorých sa polopriepustnou membránou oddelí z latexu časť prítomnej vody ešte pred jeho vlastným rozprašovacím sušením. Vzhľadom na vysokú (pomerne) koncentraciu pevnej fázy v latexoch polyvinylchloridu, proces ultrafiltrácie nie je jednoduchý a tvorbou vrstvy pevných usadenín na filtračných membránach dochádza k znížovaniu výkonu ultrafiltrácie. Z tohto dôvodu je potrebné často opakovať cykly regenerácie membrán, resp. uskutočňovať ich výmenu, čo všetko znižuje efekt dosiahnutý ultrafiltráciou. Intenzita zanášania membrán je totiž okrem samotnej výšky koncentrácie pevnej fázy v latexe ovplyvnená aj ďalšími kvalitatívnymi parametrami latexu, ako napríklad obsah zvyškového vinylchloridu, hodnota povrchového napätia a veľkosť a distribúcia veľkosti častíc polyméru.

Problematikou vlastného zanášania ultrafiltra čiastočne rieši aj pat. DAS 2 420 922, ovšem s potrebou zaradenia ďalšej operácie, ktorou je úprava membrán pred ultrafiltráciou roztokom emulgátora, čo vyvoláva zvýšené nároky na materiál a fond pracovnej doby.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález, podľa ktorého sa polymerizácia vinylchloridu uskutočňuje za takých podmienok, aby povrchové napätie latexu na konci polymerizácie bolo 1- až 2násobkom, s výhodou 1- až 1,2násobkom povrchového napätia, aké sa s použitým emulgátorom dosiahne pri kritickej micelárnej koncentrácii emulgátora. Takto pripravený latex sa podrobí demonomerizácii, ktorou sa sníži obsah vinylchloridu pod 3 000 ppm, s výhodou pod 1 000 ppm a až po tejto operácii sa latex vedie na ultrafiltráciu. Pri ultrafiltrácii sa vodná disperzia polyvinylchloridu cirkuluje pod tlakom 0,1 až 1,0 MPa, s výhodou 0,2 až 0,5 MPa, v ultrafiltrí, ktorý je osadený semipermeabilnými membránami vhodného typu, napríklad membránami na báze acetátu celulózy, nitrátu celulózy alebo polysulfonovými, polyamidovými, polypropylénovými a podobnými membránami. Ultrafiltrácia sa uskutočňuje pri teplote 10 až 60 °C, s výhodou 20 až 40 °C a pri rýchlostiach prúdenia disperzie nad membránou 0,3 m/s až 3 m/s.

Pri takto vedenom procese zanášanie ultrafiltra je minimálne a cykly regenerácie,

resp. výmeny membrán sa predĺžia na 1 až 6 mesiacov.

Následovné príklady prevedenia ozrejmujú podstatu vynálezu, pričom príklady 1 až 3 sú porovnávacie a príklady 4 a 5 ilustrujú výhody podľa vynálezu.

Príklad 1

V 50litrovom autokláve, opatrenom temperačným plášťom sa pri 48 °C a tlaku 0,7 až 0,8 MPa za miešania polymerizovalo

- 8 800 g demineralizovanej vody
- 10 g persíranu draselného
- 30 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 1 500 g 20 %-ného vodného roztoku emulgátora s povrchovým napätím pri kritickej micelárnej koncentrácii rovným $24,0 \text{ mNm}^{-1}$ [2-etylhexylsulfojantaran sodný]
- 8 500 g vinylchloridu.

Suroviny boli nadávkované do autoklávu na začiatku polymerizácie a po vyhriatí na polymerizačnú teplotu bola teplota udržiavaná chladením. Po poklese tlaku na 0,3 MPa bol nezreagovaný vinylchlorid z autoklávu za miešania pomaly odplyný a obsah autoklávu ochladený. Obdržala sa disperzia polyvinylchloridu s obsahom 43,6 % hmot. sušiny, ktorej povrchové napätie bolo 50 mNm^{-1} a obsah zvyškového vinylchloridu bol 9 500 ppm.

4 l takto pripravenej disperzie sa cirkulovalo pri tlaku 0,2 MPa a teplote 26 °C cez ultrafilter, osadený acetátcelulózovými membránami s celkovou filtračnou plochou 0,125 metra štvorcového. Rýchlosť filtrácie, ktorá bola na začiatku pokusu $0,42 \text{ cm}^3 \text{ filtrátu/cm}^2 \text{ h}$, sa znížila po 108 minútach o 25 %. Po 2 hodinách sa obdržal koncentrát s obsahom 53,2 % sušiny a 825 ml filtrátu.

Príklad 2

Časť disperzie pripravenej podľa príkladu 1, s obsahom 43,6 % hmot. sušiny, bola podrobená opakovanej demonomerizácii, miešaním pri teplote 55 °C sa obsah zvyškového vinylchloridu znížil na 2 500 ppm. Latex mal po opakovanej demonomerizácii povrchové napätie 49 mNm^{-1} .

4 l takto upravenej disperzie bolo za podmienok uvedených v príkladu 1 podrobené ultrafiltrácii. Po 2 hodinách sa obdržal koncentrát s obsahom 54,1 % hmot. sušiny. Výkon ultrafiltra sa v priebehu ultrafiltrácie znižoval podobne ako v príkladu 1. Po otvorení ultrafiltra bol na membránach viditeľný nános vyzrážaného polyvinylchloridu.

Príklad 3

V 50litrovom autokláve, opatrenom tem-

peračným plášťom, sa pri 48 °C a tlaku 0,7 až 0,8 MPa za miešania polymerizovalo

- 17 600 g demineralizovanej vody
- 20 g persíranu draselného
- 60 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, celkove
- 3 000 g 20 %-ného vodného roztoku emulgátora s povrchovým napätím pri kritickej micelárnej koncentrácii rovným $24,0 \text{ mNm}^{-1}$ [2-etylhexylsulfojantaran sodný] a celkove
- 17 000 g vinylchloridu.

Vinylchlorid a sulfojantaran sodný boli pridané postupne v šiestich dávkach, vždy po zaznamenaní poklesu tlaku predchádzajúcej dávky. Po pridaní poslednej dávky emulgátora a vinylchloridu a po poklese tlaku na 0,3 MPa bol nezreagovaný vinylchlorid z autoklávu za miešania pomaly odplyný a obsah autoklávu ochladený. Obdržala sa disperzia polyvinylchloridu s obsahom 44,9 % hmot. sušiny. Povrchové napätie disperzie bolo 35 mNm^{-1} a obsah zvyškového vinylchloridu 10 200 ppm.

4 l takto pripravenej disperzie sa podrobilo ultrafiltrácii za podmienok rovnakých ako v príkladu 1. Výkon filtra bol na začiatku $0,39 \text{ cm}^3 \text{ filtrátu/cm}^2 \cdot \text{h}$ a o 25 % klesol po 142 minútach ultrafiltrácie. Nános vyzrážaného polyméru na membránach bol rovnakého charakteru ako v príkladu 2.

Príklad 4

Časť latexu, pripraveného v príkladu 3, bola podrobená opakovanej demonomerizácii vyhriatím na 70 °C po dobu 2 hodín, za trvalého miešania a odsávania unikajúcich pár vinylchloridu. Obdržal sa latex, ktorý mal povrchové napätie 32 mNm^{-1} a obsah vinylchloridu 950 ppm.

2 l takto pripravenej disperzie sa cirkulovalo pri tlaku 0,3 MPa a teplote 28 °C cez ultrafilter, osadený polymérnymi semipermeabilnými membránami s celkovou filtračnou plochou 0,125 m^2 . Po jednej hodine sa obdržal koncentrát s obsahom 54,6 % hmot. sušiny a 410 cm^3 filtrátu. Kontrolou filtra po ultrafiltrácii neboli zistené žiadne nánosy polyméru na membránach a za 1 hodinu nebol zistený pokles rýchlosti ultrafiltrácie.

54,6 %-ný koncentrát bol vysušený v rozprašovacej sušiarňi prúdom horúceho vzduchu so vstupnou teplotou 175 °C a pri teplote 75 °C v sušiacom priestore. Obdržal sa práškový polyvinylchlorid, v ktorom sa stanovil obsah 0,91 % hmot. sulfátového popola oproti 1,09 % hmot. sulfátového popola, stanoveným u prášku, ktorý sa obdržal vysušením pôvodnej 44,9 %-nej disperzie.

Príklad 5

Do 50litrového autoklávu, opatreného miešadlom a temperačným plášťom, bolo nadávkované 40 l polyvinylchloridovej disperzie

s obsahom 45 % hmot. sušiny a po vyhriatí na 48 °C sa do autoklávu ďalej pridávali 2,0 l/h vodnej fázy, obsahujúcej v jednom litri

25,0 g emulgátora, ktorého hodnota povrchového napätia pri kritickej micelárnej koncentrácii je 26 mNm^{-1} (alkylsulfonan sodný s alkylmi C_{12} až C_{18})

1,5 g NaHCO_3

1,0 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a

1,9 l/h vinylchloridu.

Obsah autoklávu bol udržiavaný na teplote 48 °C a pri tlaku 0,58 až 0,65 MPa. Z autoklávu sa periodicky odpúšťala disperzia polyvinylchloridu takou rýchlosťou, aby objem v autokláve sa udržal v hraniciach 40 až 45 l. Odpúšťaná disperzia sa v ďalšom miešanom a odsávanom duplikátore pri 65 °C zbavovala vinylchloridu a odplyný latex sa zbieral v zásobníku latexu. Po 48 hodinách kontinuálneho chodu sa obdržala disperzia so 45,2 % hmot. sušiny, hodnotou povrchového napätia 26 mNm^{-1} a obsahom zvyškového vinylchloridu 1 200 ppm.

5 l takto pripravenej disperzie bolo cir-

kulované rýchlosťou 300 l/h cez ultrafilter osadený acetátcelulóзовými membránami s celkovou plochou $0,125 \text{ m}^2$, pri tlaku 0,2 až 0,3 MPa a teplote 26 až 30 °C. Po zvýšení sušiny koncentrátu zo 45,2 % hmot. na 58 percent hmot. bola k cirkulujúcemu roztoku kontinuálne pridávaná pôvodná disperzia s obsahom sušiny 45,2 % hmot. rýchlosťou $1\,400 \text{ cm}^3/\text{h}$ a súčasne sa odpúšťal koncentrát rýchlosťou $350 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{h}$. Priemerná sušina odobraného koncentrátu sa udržiavala na hodnote $58 \pm 1 \%$ hmot.

Rýchlosť ultrafiltrácie po 100 hodinách kontinuálneho chodu sa znížila priemerne len o 5 % a kontrola filtra ukázala len minimálne zanesenie membrán polymérom.

Obdržaný zakoncentrovaný latex bol vysušený na rozprašovacej sušiarňi prúdom horúceho vzduchu so vstupnou teplotou 175 °C a pri teplote 75 °C v sušiacom priestore. Sušenie prebiehalo 1,25-násobnou rýchlosťou pri porovnaní so sušením nezakoncentrovaného latexu. Získaný polymér mal v porovnaní s polymérom pripraveným vysušením nezakoncentrovaného latexu lepšiu tepelnú stabilitu, nižší obsah popola, nižší obsah vodnometanolového výluhu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby emulzného polyvinylchloridu známymi postupmi diskontinuálnej alebo kontinuálnej polymerizácie vinylchloridu s využitím ultrafiltrácie latexu a následným sušením, vyznačený tým, že latex o povrchovom napätí, ktoré je 1- až 2násobok, s výhodou 1- až 1,2násobok povrchového na-

pätia, aké má použitý emulgátor pri jeho kritickej micelárnej koncentrácii, sa najprv demonomerizuje na obsah vinylchloridu pod 3 000 ppm, s výhodou pod 1 000 ppm a potom sa podrobí ultrafiltrácii pri rýchlosti prúdenia latexu nad membránou 0,3 m/s až 3 m/s.