Настоящее изобретение касается способа полимеризации в водной суспензии хлористого винила с помощью пероксидикарбонатов диалкила. Более конкретно, изобретение касается способа, по которому пероксидикарбонаты диалкила с короткими алкильными цепями используются в виде раствора. Изобретение касается также способа получения раствора пероксидикарбоната диалкила с короткими алкильными цепями.

Известно, что в промышленной практике прибегают к помощи пероксидикарбонатов диалкила для инициирования полимеризации хлористого винила в водной суспензии. В этом смысле особый интерес вызывают пероксидикарбонаты диалкила с короткими алкильными цепями, такие как пероксидикарбонаты диэтила и диизопропила, которые являются хорошими инициаторами вследствие их повышенной активности при общепринятых температурах полимеризации хлористого винила. К сожалению, неудобство применения указанных соединений заключается в их нестабильности, в результате чего хранение их в чистом виде представляет весьма серьезную опасность.

Для преодоления указанного недостатка ранее было предложено получать эти пероксидикарбонаты непосредственно в полимеризационном реакторе "in situ" ("на месте"), например, посредством реакции галоформиата алкила, растворенного в хлористом виниле, с перекисным соединением, например с перекисью водорода, растворенной в подщелоченной воде. Этот способ получения инициатора "in situ" не позволяет организовать автоматическое питание реакторов полимеризации инициирующими агентами. Помимо этого, указанный метод страдает еще двумя недостатками: невоспроизводимостью (т.к. невозможно с точностью установить количества инициатора, реально участвующие в полимеризации) и низкой производительностью, т.к. необходимо прибегать к синтезу инициатора "in situ" перед началом каждого цикла полимеризации.

Равным образом было предложено ранее получать строго необходимое количество пероксидикарбоната диалкила вне пределов реактора полимеризации ("ex situ"), причем непосредственно перед проведением процесса полимеризации.

Согласно этой технологии "ex situ" проводят реакцию галоформиата алкила с перекисным соединением в присутствии воды и летучего растворителя, не смешивающегося с водой и предпочтительно, имеющего температуру кипения ниже 100°С, например пентана или гексана. Полученный таким образом раствор инициатора вводят целиком (т.е. и органическую фазу, и водную фазу) в полимеризационный реактор, который далее загружают материалами, необходимыми для ведения полимеризации (см. патент Великобритании № 1 484 675, выданный фирме Сольвэй энд Ко.). Вышеописанный способ позволяет автоматизировать загрузку реакторов инициатором, но, к сожалению, постоянно требует производства строго необходимого количества инициатора непосредственно перед полимеризацией. Другой недостаток этого способа заключается в том, что он не позволяет вводить отдельно.(т.е. позже).пероксидикарбонаты диалкила, дело в том, что такой подход к ведению процесса представляет интерес, т.к. он позволил бы улучшить кинетический аспект полимеризации. И, наконец, подобно вышеописанному методу получения пероксидикарбонатов "in situ", способом "ex situ" производят полимеры хлористого винила, после переработки которых получают готовые изделия, содержащие многочисленные дефекты типа "рыбий глаз".

Заявка Великобритании № 2 022 104 и Франции № 2 352 839 описывают способы полимеризации хлористого винила в водной суспензии с помощью пероксидикарбонатов диалкила с короткими алкильными цепями, в присутствии, соответственно, пластификатора и сложного эфира на основе высшего спирта и двухосновной кислоты. Тем не менее, оба вышеописанных способа не позволяют устранить указанные недостатки, связанные с нестабильностью пероксидикарбонатов диалкила при хранении, с невозможностью организовать автоматическую загрузку инициатора в полимеризационные реакторы и с невозможностью организовать отдельную подачу инициаторов в реакторы.

Патент США № 3 950 375 описывает способ непрерывного получения пероксидикарбонатов в чистом состоянии посредством центрифугирования водной фазы, возникающей в ходе реакции.

Патент США № 3 377 373 описывает непрерывный способ получения раствора пероксидикарбоната диизопропила в тетрахлориде углерода.

Целью настоящего изобретения является разработка такого способа полимеризации хлористого винила в водной суспензии с помощью пероксидикарбонатов диалкила с короткими алкильными цепями, который был бы свободен от всех вышеперечисленных недостатков. Другой целью настоящего изобретения является разработка усовершенствованного способа получения раствора пероксидикарбонатов диалкила, специально предназначенного для проведения полимеризации хлористого винила в водной суспензии.

С целью достижения вышеуказанных целей мы предлагаем способ полимеризации хлористого винила в водной суспензии с помощью пероксидикарбонатов диалкила с короткими алкильными цепями, этот способ характеризуется тем, что пероксидикарбонат диалкила выпускается в виде раствора в жидком и водонерастворимом алкан-дикарбоксилате диалкила.

Раствор пероксидикарбоната диалкила с короткими алкильными цепями, используемый предлагаемым способом, состоит в основном из пероксидикарбоната диалкила и растворителя (т.е. алкандикарбоксилата диалкила). Следовательно, он не содержит других компонентов полимеризации, например мономеров.

Вышеиспользованное понятие "жидкий и водонерастворимый алкандикарбоксилат диалкила" (ниже мы будем его обозначать кратким понятием "сложный эфир") означает сложные эфиры, которые являются жидкими и водонерастворимыми в обычных условиях, т.е. при комнатной температуре и при атмосферном давлении. Под понятием "водонерастворимый" мы, в частности, понимаем растворимость в воде менее 0,5 г/л при комнатной температуре. Предпочтительно, чтобы водорастворимость сложных эфиров, выступающих в роли растворителей для пероксидикарбоната для способа согласно данному изобретению, не превышала 0,3 г/л.

Жидкие и водонерастворимые сложные эфиры, используемые предлагаемым способом, имеют обычно температуры кипения (в обычных условиях), значительно превышающие 100°С. В большинстве случаев эти температуры превышают 150°С.

В качестве примера сложных эфиров, приемлемых для осуществления данного изобретения, можно назвать жидкие и водонерастворимые сложные эфиры, такие как вышеуказанные производные алкандикарбоновых кислот, содержащих от 4 до 10 атомов углерода, и алканолы (насыщенные алифатические спирты, линейные или разветвленные), содержащие от 2 до 12 атомов углерода. Среди указанных производных можно назвать, например, бутандикарбоксилаты (сукцинаты) диэтила и дибутила, гександикарбоксилаты (адипаты) диэтила, дипропила, дибутила, диизобутила и диэтилгексила, октандикарбоксилаты (субераты) диэтила и дибутила, и декандикарбоксилаты (т.е. соли или эфиры себациновой кислоты) дибутила, диэтилбутила и диэтилгексила.

Сложными эфирами, пригодными для осуществления предлагаемого способа, являются алкандикарбоксилатные производные алкандикарбоновых кислот, содержащих от 4 до 8 атомов углерода, и алканолы, содержащие от 6 до 10 атомов углерода. Предпочтительно, чтобы эти сложные эфиры выбирались из числа гександикарбоксилатных производных (адипатов) адипиновой кислоты и алканолов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода. Для осуществления предлагаемого способа наиболее предпочтителен адипат диэтилгексила.

Содержание пероксидикарбоната диалкила в растворах, используемых для осуществления предлагаемого способа полимеризации, обычно достигает 15-40 вес.%. Применение разбавленных растворов пероксидикарбоната, например, растворов, содержащих около 10 вес.% (или меньше) пероксидикарбоната диалкила чревато опасностью образования полимеров хлористого винила, температура перехода которых к стеклообразному состоянию, а, следовательно, и термостойкость, ниже. В целом, эта цифра не должна превышать примерно 40% по весу, т.к. слишком высокая концентрация пероксидикарбоната диалкила снижает точность измерений (взвешивания) при загрузке инициатора в реактор. Хорошие результаты получены при использовании растворов, в которых концентрация пероксидикарбоната диалкила достигает примерно 25-35 вес.%.

Растворы пероксидикарбонатов диалкила с короткими алкильными цепями, используемые в способе полимеризации согласно настоящему изобретению, могут храниться на складе без какой-либо опасности при низких температурах (ниже 10°С), причем в течение многих часов, без сколько-нибудь ощутимой потери активности. Следовательно, такие растворы можно заготавливать заранее в количествах, достаточных для питания нескольких полимеризационных реакторов или же для обеспечения нескольких циклов полимеризации в одном и том же реакторе.

Термин "пероксидикарбонаты диалкила с короткими алкильными цепями" использован нами в рамках настоящего изобретения для обозначения пероксидикарбонатов, алкильные радикалы которых содержат 2 или 3 атома углерода и представляют радикалы этила, пропила или изопропила, более конкретно радикалы этила и изопропила. Из числа вышеперечисленных пероксидикарбонатов наиболее предпочтителен пероксидикарбонат диэтила.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, предлагаемый способ использует пероксидикарбонат диэтила или диизопропила в форме раствора в гександикарбоксилате (адипате), являющемся производным адипиновой кислоты и алканола, содержащего от 6 до 10 атомов углерода.

Имеется в виду, что, помимо пероксидикарбонатов диалкила с короткой алкильной цепью, и другие общеупотребительные инициаторы могут быть использованы совместно с ними в предлагаемом способе полимеризации. В качестве примера таких общеупотребительных инициаторов можно назвать пероксиды дилауроила и дибензоила, азосоединения или же пероксидикарбонаты диалкила с длинными алкильными цепями, например пероксидикарбонат дицетила. Тем не менее, предпочтительно, чтобы полимеризация была инициирована исключительно с помощью пероксидикарбонатов диалкила с короткими алкильными цепями. Дело в том, что, в отличие от всех прочих вышеперечисленных пероксидов, пероксидикарбонаты диалкила с короткими алкильными цепями имеют преимущество в том, что в случае при-

сутствия их остатка или избытка в полимеризационной среде в конце цикла полимеризации (этот остаток или избыток может отрицательно сказаться на термостойкости полимеров хлористого винила, полученных предлагаемым способом), этот остаток (избыток) можно легко убрать простым подщелачиванием среды по окончании цикла полимеризации.

Имеется также в виду, что пероксидикарбонаты диалкила в виде органического раствора могут быть введены в процесс целиком или частично после начала полимеризации (т.е. в режиме раздельной подачи). Использование в раздельном режиме подачи части пероксидикарбоната диалкила с короткими алкильными цепями имеет свои преимущества в том смысле, что это позволяет улучшить кинетику полимеризации или же для получения смол с низким числом К (эти смолы получают при низких температурах), имеющих хорошую термостойкость. Общее количество инициатора, используемого в предлагаемом способе, обычно составляет примерно от 0,15 до 0,90 вес.%, предпочтительно от 0,20 примерно до 0,35 вес.%, относительно веса мономеров (мономера), используемого(мых) в процессе полимеризации.

За исключением требования данного изобретения касательно применения пероксидикарбоната диалкила с короткими алкильными цепями, содержащими 2-3 атома углерода в виде раствора в сложном эфире, все прочие условия полимеризации те же, что и обычно применяемые для осуществления прерывистой (порционной) полимеризации хлористого винила в виде водной суспензии.

Термином "полимеризация хлористого винила" мы обозначаем в рамках настоящего изобретения как гомополимеризацию хлористого винила, так и его сополимеризацию с другими этиленоненасыщенными мономерами, полимеризуемыми радикальным способом. В качестве сомономеров, применение которых в сочетании с хлористым винилом общепринято, в рамках предлагаемого способа можно назвать следующие соединения: олефины, галоидированные олефины, простые виниловые эфиры, сложные виниловые эфиры, например, винилацетат, а также сложные акриловые эфиры, нитрилы и амиды. Сомономеры используются в количествах, не превышающих 50 мол.%, предпочтительно 35 мол.% от количества смеси всех применяемых сомономеров. Способ согласно настоящему изобретению хорошо подходит для гомополимеризации хлористого винила.

Термином "полимеризация в водной суспензии" мы обозначаем полимеризацию с помощью маслорастворимых инициаторов, в данном случае с помощью пероксидикарбонатов диалкила с короткими алкильными цепями, в присутствии диспергирующих агентов, таких как, например, водорастворимые простые целлюлозные эфиры, частично омыленные поливинилацетаты (иначе именуемые поливиниловыми спиртами) и их смеси. Наряду с диспергирующими агентами и одновременно с последними, изобретение позволяет использовать поверхностно-активные вещества. Количество применяемых диспергирующих агентов согласно изобретению обычно составляет от 0,7 до 2,0 вес.% относительно веса мономера (мономеров).

Температура полимеризации обычно находится в диапазоне от 40 до 80°С. По окончании полимеризации полимеры хлористого винила, полученные по предлагаемому способу, отделяются обычными методами от полимеризационной среды, как правило, после предварительной очистки от остаточного(ных) мономера (мономеров).

Способ полимеризации согласно настоящему изобретению позволяет автоматизировать питание (загрузку) реакторов. Это позволяет улучшить воспроизводимость циклов полимеризации. Кроме того, тот факт, что пероксидикарбонаты диалкила используются в предлагаемом изобретении в виде раствора в сложном эфире не сказывается сколько-нибудь заметным образом ни на кинетике полимеризации, ни на общих характеристиках (т.е. число К, объемный вес и гранулометрический состав) полученных полимеров хлористого винила. Более того, после формовки расплавов этих полимеров можно получить формованные изделия с весьма небольшим числом дефектов типа "рыбий глаз".

Настоящее изобретение касается также усовершенствованного двухстадийного способа получения раствора пероксидикарбоната диалкила с короткими алкильными цепями для последующего применения (причем для предпочтительного применения) в полимеризации хлористого винила в водной суспензии.

Согласно предлагаемому способу, на первой стадии процесса получают пероксидикарбонат диалкила с короткими алкильными цепями (такой, как это описано выше) путем реакции в водной среде между соответствующими количествами галогенформиата алкила и неорганическим пероксидом (перекисью), в присутствии неорганической соли, взятой в количестве, достаточном для увеличения плотности водной реакционной среды. На второй стадии процесса отделяют полученный пероксидикарбонат диалкила посредством экстракции с помощью водонерастворимого растворителя, с тем, чтобы получить раствор пероксидикарбоната диалкила в этом растворителе.

Предпочтительно, чтобы указанная неорганическая соль была взята в количестве, достаточном для того, чтобы довести плотность указанной реакционной водной среды до величины, по меньшей мере, равной 1,05, и, что еще более предпочтительно - до величины, по меньшей мере, равной 1,10. Кроме того, необходимо отрегулировать количество неорганической соли таким образом, чтобы оно не превышало кон-

центрацию насыщения солью водной реакционной среды.

Природа соли, используемой на стадии получения пероксиди-карбоната диалкила, не является абсолютно критической. В принципе, любая неорганическая соль, которая не участвует в реакции образования пероксидикарбоната диалкила и которая не осаждается в условиях данной реакции, является подходящей для целей настоящего изобретения. В качестве не ограничивающего примера таких солей можно назвать галогениды и, в частности, хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов. Предпочтительно используются хлориды щелочных металлов. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, используется хлорид натрия.

Тот факт, что пероксидикарбонат получают в уплотненной (сгущенной) водной среде, в конечном счете повышает К.П.Д. сепарации пероксидикарбоната диалкила в растворе.

Существенной отличительной особенностью первой стадии способа является факт использования неорганической соли в количестве, достаточном для увеличения плотности водной фазы реакционной среды.

Температура реакции чаще всего повышается до диапазона от -10°С до +10°С. Как правило, реакция получения пероксидикарбоната завершается всего лишь через несколько минут. Обычно длительность реакции не превышает 10 мин и чаще всего равна 5 мин.

В большинстве случаев и наиболее предпочтительно указанный галогенформиат алкила является хлорформиатом. Указанный пероксид (перекись) предпочтительно является перекисью кальция или натрия или же перекисью водорода. В последнем случае, рекомендуется дополнительно ввести в водную реакционную среду основание, например, гидроокись кальция или едкий натр.

Особенно выгодным является вариант осуществления изобретения, согласно которому хлорформиат алкила вводят в реакцию с перекисью натрия или перекисью водорода в присутствии едкого натра, выступающего в роли основания (это приводит к образованию хлористого натрия в качестве побочного продукта реакции). Кроме того, применяют добавки хлористого натрия в качестве неорганической соли для уплотнения (загущения) водной фазы. В этом случае водную солевую фазу, которую позже извлекают из процесса (после отделения экстракцией раствора пероксидикарбоната диалкила) очень удобно вновь использовать (при необходимости после разбавления) для получения новой порции раствора пероксидикарбоната диалкила. Такой подход к осуществлению процесса дает двойное преимущество: 1) значительно снижает потребление неорганической соли для загущения водной фазы и 2) облегчает или даже совсем снимает экологические проблемы, связанные с появлением солевой водной фазы после получения пероксидикарбоната диалкила.

Природа водонерастворимого растворителя, используемого на второй стадии процесса для экстракции пероксидикарбоната диалкила, не является абсолютно критической. Под термином "водонерастворимый растворитель" мы понимаем растворитель, который нерастворим в воде при температуре окружающей среды и при атмосферном давлении и, в частности, растворитель, растворимость которого в воде в указанных условиях ниже 0,5 г/л и, что особенно предпочтительно, ниже 0,3 г/л.

В качестве неограничительных примеров растворителей, могущих быть использованными для экстракции пероксидикарбоната диалкила, можно назвать органические водонерастворимые соединения, выбранные из числа пластификаторов, обычно используемых при производстве поливинилхлорида (ПВХ). В качестве не ограничительных примеров таких растворителей можно назвать сложные эфиры поликарбоновых ароматических кислот (такие как, например, фталаты дибутила или диэтилгексила), эпоксикарбоксилаты алкила (например, эпоксистеарат октила), эпоксидированные масла (например, эпоксидированное соевое масло) или алкандикарбоксилаты диалкила, определение которых дано выше в рамках описания растворов пероксидикарбоната диалкила, используемых для полимеризации хлористого винила в водной суспензии.

Для достижения целей настоящего изобретения большой интерес представляет подбор такого растворителя, плотность которого была бы ниже 1, а предпочтительно ниже 0,95.

Особенно предпочтительными растворителями являются алкандикарбоксилаты диалкила, являющиеся производными алкандикарбоновых кислот, содержащих от 4 до 8 атомов углерода, и алканолов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода. Наибольшее предпочтение следует отдать (в качестве растворителей) гександикарбоксилатам (адипатам), являющимся производными адипиновой кислоты и алканолов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода. Прекрасные результаты были получены при использовании адипата диэтилгексила (его температура кипения при атмосферном давлении 214°С, растворимость в воде при комнатной температуре менее 0,2 г/л, плотность 0,922). Применяемое количество растворителя при экстракции не является критическим параметром. Само собой разумеется, что это количество будет зависеть от степени растворимости пероксидикарбоната диалкила в избранном растворителе. Предпочтительно, чтобы количество растворителя было таким, чтобы конечная концентрация раствора пероксидикарбоната диалкила достигла бы уровня примерно от 15 до 40 вес.% и, что наи-

более предпочтительно, примерно от 25 до 35 вес.%.

Вторая стадия процесса получения растворов пероксидикарбонатов диалкила, а именно отделение пероксидикарбоната диалкила, полученного на первой стадии посредством экстракции, осуществляется любым подходящим традиционным способом.

Предпочтительно, чтобы экстрагирующий растворитель добавлялся в водную реакционную среду по окончании реакции получения пероксидикарбоната диалкила, после чего позволяют фазам отстояться и отделяют верхнюю органическую (всплывающую) фазу от водной реакционной фазы и собирают чистый раствор пероксидикарбоната.

Чрезвычайно важно то обстоятельство, что экстрагирующий растворитель должен добавляться к реакционной водной среде лишь по окончании реакции образования пероксидикарбоната. Действительно, было установлено, что если растворитель присутствовал в среде с самого начала реакции, его присутствие замедляло реакцию и в конечном итоге отрицательно сказывалось на чистоте полученных растворов пероксидикарбоната. Говоря практически, растворитель следует добавлять не ранее чем примерно через 5 мин после начала реакции.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления изобретения, получают раствор пероксидикарбоната диалкила с короткими алкильными цепями (например, диэтила, дипропила или диизопропила), содержащий от 15 до 40 весовых % пероксидикарбоната диалкила, поступая следующим образом: на первой стадии процесса добавляют в реакционную среду хлористый натрий в качестве неорганической соли для увеличения плотности водной фазы, тогда как на второй стадии процесса добавляют адипаты алканолов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода, предпочтительно адипат диэтилгексила в качестве экстрагирующего растворителя с целью получения раствора пероксидикарбоната диалкила.

Настоящее изобретение касается также способа получения раствора пероксидикарбоната диалкила, алкильные радикалы которого содержат 2 или 3 атома углерода. Согласно этому способу, на первой стадии процесса получают пероксидикарбонат диалкила, алкильные радикалы которого содержат 2 или 3 атома углерода, посредством реакции в водной среде между соответствующими количествами галогенформиата алкила и неорганической перекисью (пероксидом) в присутствии неорганической соли, взятой в количестве, достаточном для увеличения плотности водной реакционной среды. На второй стадии процесса отделяют полученный пероксидикарбонат диалкила посредством экстракции с помощью водонерастворимого растворителя, выбранного из числа водонерастворимых органических соединений, таких как пластификаторы, обычно применяемые при получении поливинилхлорида. В конечном итоге получают раствор пероксидикарбоната диалкила в этом растворе.

Предлагаемый способ получения растворов пероксидикарбонатов диалкила позволяет получить чистые растворы, которые стабильны при хранении. Выходы годного продукта очень высокие. Полученные растворы можно транспортировать без какой-либо опасности. Эти растворы не вызывают пробок и забивания трубопроводов.

Пример 1.

Нижеследующий пример призван проиллюстрировать настоящее изобретение. Он иллюстрирует гомополимеризацию хлористого винила в водной суспензии с помощью пероксидикарбоната диэтила в виде раствора, содержащего примерно 30 вес.% пероксидикарбоната диэтила, растворенного в адипате диэтилгексила. Пероксидикарбонат получают на первой стадии процесса из хлорформиата этила, перекиси водорода и едкого натра, после чего на второй стадии его экстрагируют с помощью адипата диэтилгексила.

Получение раствора пероксидикарбоната диэтила

В реактор емкостью 1000 л, оборудованный мешалкой и охлажденный до 10°С загружают 622 кг водного раствора хлористого натрия, предварительно охлажденного до 5°С. Концентрация хлористого натрия в этом растворе 180 г/кг (т.е. 112 кг хлористого натрия на 510 кг деминерализованной воды). Затем в водный перемешиваемый раствор последовательно вводят следующие реагенты: 20,4 кг хлорформиата этила, 8,5 кг водного раствора перекиси водорода при концентрации перекиси водорода 350 г/кг и, наконец, чрезвычайно медленно - 36,1 литра водного раствора едкого натра при концентрации едкого натра 200 г/кг, поддерживая при этом температуру ниже 10°С. При этом плотность водной реакционной среды достигает 1,11. По истечении 10 мин после введения раствора хлористого натрия в реактор вводят 34,5 кг адипата диэтилгексила, предварительно охлажденного до 5°С. Далее реакционную среду подвергают перемешиванию в течение 15 мин при охлаждении до 5°С, после чего перемешивание прекращают. Затем разделяют отстаиванием (декантацией) водную фазу (плотную фазу) и органическую фазу с последующим извлечением органической фазы. В результате получают раствор пероксидикарбоната диэтила в адипате диэтилгексила. Этот раствор помещают на хранение при 5°С для последующего использования. Содержание пероксидикарбоната диэтила в этом растворе составляет 287 г/кг (данные получены в результате анализа) .

Полимеризация хлористого винила

В реактор емкостью 3,9 куб.м, оборудованный мешалкой и двойным кожухом, вводят

при комнатной температуре и при перемешивании (50 оборотов/мин) 1869 кг деминерализованной воды) 0,801 кг поливинилового спирта, имеющего степень гидролиза 72 мол.%), и 0,534 кг поливинилового спирта, имеющего степень гидролиза 55 моль.% и 1,793 кг раствора инициатора, полученного по вышеописанной методике (т.е. содержащего 0,515 кг пероксидикарбоната диэтила). Затем закрывают реактор, прекращают перемешивание и создают в реакторе частичный вакуум (60 мм рт.ст. абсолютно) и поддерживают этот частичный вакуум в течение 5 мин. Затем возобновляют перемешивание со скоростью 110 оборотов/мин и вводят 1335 кг хлористого винила. Реакционную среду нагревают до 53°С, после чего через двойной охлаждающий кожух организуют циркуляцию потока холодной воды. Момент, когда полимеризационная среда достигает температуры 53°С, принимают за момент начала полимеризации (время=t_0) . По истечении 6 ч процесса (считая от момента t_0) давление в реакторе снижается на 1,5 кг/см^2. Прекращают полимеризацию, осуществляя последовательно следующие операции: вводят в реактор 0,35 кг аммиака, дегазируют непрореагировавший хлористый винил и охлаждают реактор. Полученный поливинилхлорид отделяют от водной суспензии обычными способами. Получают 1118 кг ПВХ (поливинилхлорида), у которого число К достигает 71,0 (определение проводили при 20°С в циклогексаноне с концентрацией 5 г/л).

В нижеприведенной таблице резюмированы свойства полученного ПВХ, а именно: число К (при 20°С в циклогексаноне с концентрацией 5 г/л), кажущаяся плотность (символ MVAE), пористость (в % поглощения диэтилгексилфталата), гранулометрический состав и число дефектов типа "рыбий глаз"), выражаемое числом точек на кв.дм на пленке, полученной экструзией смеси 100 весовых частей ПВХ и 40 частей фталата диэтилгексила.

Пример 2 (сравнительный).

В целях сравнения проводят процесс полимеризации хлористого винила в тех же условиях, что и в примере 1, с той лишь разницей, что сначала синтезируют требуемое количество пероксидикарбоната диэтила "in situ" в реакторе полимеризации. С этой целью при комнатной температуре и при перемешивании вводят в реакцию следующие реагенты: 0,734 кг хлорформиата этила, 0,109 кг перекиси водорода в присутствии суммарного количества воды (которая является подщелоченной добавкой 0,284 кг едкого натра) и суммарного количества поливиниловых спиртов, предназначенных для полимеризации (сравните с примером № 1: суммарно 1860 кг воды и суммарно 1,335 кг поливиниловых спиртов). По окончании синтеза инициатора "in situ" закрывают реактор, прекращают перемешивание и создают частичный вакуум в реакторе (абсолютно 60 мм рт.ст) в течение 5 мин, после чего в условиях перемешивания со скоростью 110 об./мин вводят 1335 кг хлористого винила. Далее реакционную массу нагревают и подвергают полимеризации так, как это описано в примере № 1. По истечении 5 ч 51 мин, когда давление в реакторе снизится на 1,5 кг/см^2, полимеризацию прекращают. Получают 1092 кг ПВХ с числом К (число К измерено в аналогичных условиях), равным 71,3.

Свойства ПВХ, полученного в сравнительном примере 2, резюмированы в нижеприведенной таблице.

Сравнение результатов, представленных в таблице, показывает, что применение раствора пероксидикарбоната диэтила в адипате диэтилгексила согласно изобретению существенно не влияет на кинетику полимеризации и на общие свойства полученного ПВХ. Кроме того, пленка, экструдированная из ПВХ, полученного согласно изобретению (пример 1) имеет гораздо меньшее число дефектов "рыбий глаз", чем пленка, экструдированная из ПВХ, полученного с помощью пероксидикарбоната диэтила, изготовленного "in situ" (смотри сравнительный пример 2).

Таблица

Номер примера	1	2
Общая продолжительность полимеризации, ч, мин	6,00	5,51
Число К	71,0	71,3
Параметр MVAE, кг/л (кажущаяся плотность)	0,484	0,486
Пористость, %	33,3	32,5
Гранулометрический состав, г/кг		
>250 мкм	4	5
177-250 мкм	57	72
125-177 мкм	461	507
88-125 мкм	422	369
63-88 мкм	54	46
45-63 мкм	2	1
<45 мкм	0	0
Число дефектов "рыбий глаз", число точек/дм^2	8	44

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ полимеризации хлористого винила в водной суспензии с помощью пероксидикарбонатов диалкила, алкильные радикалы которых содержат 2 или 3 атома углерода, отличающийся тем, что пероксидикарбонат диалкила используют в виде раствора, состоящего в основном из пероксидикарбоната диалкила и жидкого водонерастворимого алкандикарбоксилата диалкила.

2. Способ полимеризации по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии сомономера(ов) в количестве, не превышающем 50 моль.% от смеси всех мономеров.

3. Способ полимеризации по п.1, отличающийся тем, что алкандикарбоксилат диалкила выбирают из числа жидких сложных эфиров, являющихся производными алкандикарбоновых кислот, содержащих от 4 до 10 атомов углерода,

и алканолов, содержащих от 2 до 12 атомов углерода.

4. Способ полимеризации по п.3, отличающийся тем, что алкандикарбоксилат диалкила выбирают из числа гександикарбоксилатов, являющихся производными адипиновой кислоты и алканолов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода.

5. Способ полимеризации по п.1, отличающийся тем, что концентрация пероксидикарбоната диалкила в растворе составляет 15-40 вес.%.

6. Способ полимеризации по п.1-5, отличающийся тем, что используют пероксидикарбонат диэтила или диизопропила, который применяют в виде раствора в гександикарбоксилате, который является производным адипиновой кислоты и алканола, содержащего от 6 до 10 атомов углерода.

7. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила, алкильные радикалы которого содержат 2 или 3 атома углерода, отличающийся тем, что на первой стадии процесса получают пероксидикарбонат диалкила, алкильные радикалы которого содержат 2 или 3 атома углерода, путем введения в реакцию в водной среде соответствующих количеств галогенформиата алкила и неорганической перекиси в присутствии неорганической соли, добавленной в количестве, достаточном для увеличения плотности водной реакционной среды, а на второй стадии процесса отделяют полученный пероксидикарбонат диалкила посредством экстракции с помощью водонерастворимого растворителя, получая раствор пероксидикарбоната диалкила в указанном растворителе.

8. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила по п.7, отличающийся тем, что неорганическую соль применяют в количестве, достаточном для того, чтобы довести плотность водной реакционной среды до величины, по меньшей мере, равной 1,05.

9. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила по пп.7 и 8, отличающийся тем, что указанная неорганическая соль является хлористым натрием.

10. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила по п.7, отличающийся тем, что указанный водонерастворимый растворитель выбирают из числа водонерастворимых органических соединений, например из числа пластификаторов, традиционно применяемых при производстве поливинилхлорида.

11. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила по п.10, отличающийся тем, что указанный водонерастворимый растворитель выбирают из числа алкандикарбоксилатов диалкила, являющихся производными алкандикарбоновых кислот, содержащих от 4 до 8 атомов углерода, и алканолов, содержащих от 6 до 10 атомов углерода.

12. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила по п.11, отличающийся тем, что указанный водонерастворимый растворитель выбирают из числа гександикарбоксилатов, являющихся производными адипиновой кислоты и алканола, содержащего от 6 до 10 атомов углерода.

13. Способ получения раствора пероксидикарбоната диалкила по пп.7-12, отличающийся тем, что на второй стадии в качестве водонерастворимого органического соединения используют водонерастворимые органические соединения, например, из числа пластификаторов для поливинилхлорида.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, Москва, ГСП 103621, М. Черкасский пер., 2/6