



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 21 05 80

(21) PV 3571-80

(89) 142805, DD

(32)(31)(33) 20 06 79 (WP C 08 F/213743), DD

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 01 08 84

(11) **227 373**
B1

(51) Int. Cl.³

C 08 F 14/06

(75)
Autor vynálezu

WULF DIRK dipl. chem., NEUSTADT,
THIELE KLAUS dr. dipl. chem., HALLE,
GERECKE JOCHEN dr. dipl. chem., HALLE NEUSTADT,
WINTZER RUTH dipl. chem., SCHKOPAU (DD)

(54)

Způsob přípravy vinylových polymerů
a kopolymerů

Způsob přípravy vinylových polymerů zejména při použití vinylchloridu, pomocí radikálové polymerace ve vodné fázi, která v případě nutnosti obsahuje jednu nebo několik povrchově aktivních látek, v teplotním rozmezí 30 až 100 °C, vyznačující se tím, že ve vodném roztoku, obsahujícím iniciátory vytvářející radikály, s výhodou ve vodě rozpustné nebo částečně rozpustné peroxidy a diazosloučeniny, který může kromě toho obsahovat známé suspenzní stabilizátory a/nebo emulgátory v množství menším než 1 procento, s výhodou 10⁻¹ až 10⁻⁶ procent vzhledem k celkovému množství vody, se provádí polymerizace a kopolymerizace vinylových monomerů z řady vinylhalogenidů, s výhodou vinylchloridu, vinylsterů, s výhodou vinylacetátu, vinylsterů, s výhodou vinylizobutylketonu, kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové a metakrylátu, za stále koncentrace monomerů, odpovídající rozpustnosti monomeru ve vodném roztoku nebo ve vodné disperzi, přičemž parciální tlak monomeru se udržuje na nižší teplotě, než odpovídá parciálnímu tlaku nasycených par monomeru. Pohimemizaci je možno provádět jako mnohastupňový proces tak, že v prvním stupni se polymerizace provádí v přítomnosti iniciační látky, která je úplně nebo jen částečně rozpustná ve vodě a ve druhém stupni v přítomnosti iniciátoru, který je rozpustný v monomeru, přičemž v tomto druhém stupni je možno kopolymerizovat monomery jako například akrylové sloučeniny, zejména kyselinu

metakrylovou, metakryláty, akrylonitril, anhydrid kyseliny maleinové, maleináty, fumaráty a vinylchlorid v množství rovného nebo menším než 30 % vzhledem k celkové hmotnosti polymerizované hmoty.

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения виниловых гомо- и сополимеров

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к способу получения виниловых гомо- и сополимеров, в частности при использовании винилхлорида /ВХ/, посредством радикальной полимеризации в водной фазе, а также к использованию полученных полимерных продуктов в широких областях переработки и применения.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Как известно, виниловые мономеры, в частности ВХ, полимеризуют в водной фазе или посредством добавления эмульгаторов /обычно 1-5% от общей массы полимеризуемого мономера/, преимущественно в так называемых мыльных мицеллях, или в присутствии стабилизаторов суспензии в диспергированных мономерных капельках.

Полученные таким способом эмульсионные и суспензионные полимеризаты по причине их морфологии, а также из-за остаточного содержания эмульгатора или защитного коллоида, которые оказывают в различных областях применения мешающее воздействие, имеют в целом ограниченное применение.

В противоположность этому блочные полимеризаты не содержат примесей эмульгаторов или защитных коллоидов и по сравнению с технологией полимеризации в водной фазе, требуют меньшей затраты труда. Чтобы исключить образование полимерной корки, возникающей в связи со сложным теплоотводом в реакторе, кроме прочего, было предложено полимеризовать виниловые мономеры, в частности ВХ, ниже давления пара насыщения P_H в присутствии пригодных для это-

- 2 -

го материалов-носителей; преимущественно самого полимера /ПВХ/, при использовании растворимых в мономере инициаторов, образующих радикалы / DD-AP 63170, 97 425, 97 426, DD-WP 117 021, 117 025, DE-PS 975 823, DE-AS 1942 823, US-PS 3622 552, 3625 932/.

Независимо от марки и консистенции использованного ПВХ-носителя или полиолефиновых эластифицирующих материалов-носителей / DE-OS 2421 900, 2623 503, 2344 553, FR 2162 766/,

полимеризация ведется в фазе набухания мономер-полимер при условии парциального давления пара мономера $p < p_n$.

За исключением целенаправленно полученных привитых полимеров, которые характеризуются специфической двухфазной системой / DD-WP 122 686, 124 051, 134 232, 131 752, 129 562, 132 588/,

такого рода гомо- и сополимеры ВХ обладают тем недостатком, что качество материала-носителя, в частности его морфологические параметры, в значительной мере влияют на свойства конечного продукта.

Поэтому таким путем трудно получить гомогенные полимерные продукты с высокой пористостью. Так, при гомополимеризации ВХ с возрастающей глубиной полимеризации наблюдается ухудшение распределения молекулярных весов и разветвление длинных цепей, уменьшение вязкости расплава, уменьшение пористости, а также возрастание среднего размера зерен и ширины гранулометрического распределения

/ E.M. Sörvik, II. Internat. Symp. über PVC, Juli 1976, Lyon, Preprints. S. 32-35/ beobachtet.

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Цель изобретения состоит в том, чтобы получить гомо- и

сополимеры виниловых мономеров, в частности ВХ, с улучшенными свойствами для различных областей применения на основе упрощенной технологии.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Техническая задача

Задача изобретения состоит в том, чтобы разработать способ получения виниловых гомо- и сополимеров, в частности ВХ, посредством радикальной полимеризации в водной фазе при использовании известных поверхностно-активных веществ /тензисов/ и инициаторов полимеризации в диапазоне температур от 30 до 100° С.

ПРИЗНАКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задача, согласно изобретению, решается таким образом, что в водном растворе одного или нескольких поверхностно-активных веществ, в частности известных стабилизаторов суспензии или эмульгаторов, в количестве $< 1\%$, преимущественно от 0,1 до $10^{-6}\%$, от массы воды, и/или известных образующих радикалы инициаторов, преимущественно водорастворимых, а также частично растворимых в воде перекисей и диазосоединений, гомо- или сополимеризации подвергают виниловые мономеры из ряда виниловых галогенидов, преимущественно винилхлорид /ВХ/, сложные виниловые эфиры, преимущественно винилацетат /ВА/, виниловый эфир, преимущественно

винилизобутиловый эфир /ВИБЭ/, акриловые соединения, преимущественно акриловую кислоту /АК/, метил-, -этилен-, н-бутил-, этилгексиакрилат /МА, ЭА, БА, ЭГА/, моноакрилат гликоля /МАГ/, метакриловую кислоту /МАК/ и метилметакрилат /ММА/, при поддержании концентрации мономера в соответствии с его растворимостью в водном растворе или же в водной дисперсии, причем, парциальное давление пара мономера постоянно удерживается ниже соответствующего парциального давления пара насыщения мономера.

При использовании комбинаций виниловых мономеров для получения определенных сополимеров и тройных сополимеров вместо парциальных давлений оперируют с соответствующими фугативностями, полученными на основе измерений давления пара /учет взаимодействия между различными газообразными мономерами/.

Полимеризация может вестись и как многоступенчатый процесс, таким образом, что в первой ступени полимеризация ведется главным образом, в одном растворе - в присутствии водорастворимого или частично водорастворимого инициатора или смеси инициаторов, а во второй ступени - главным образом, в образующейся сорбционной фазе мономер/полимер - в присутствии растворимого в мономере инициатора или смеси инициаторов. Соотношение обеих ступеней полимеризации при этом зависит от желаемой скорости реакции, а также от свойств полимерного продукта, которые можно достичь.

Для получения различных специальных сополимеров можно сополимеризовать и такие мономеры, как акриловые соединения, в частности /мет-/ акриловую кислоту, /мет-/ акрилаты и акрилонитрил /АН/, ангидрид малеиновой кислоты /АМК/, малеаты, фумараты и винилиденхлорид /ВДХ/, в количестве

30% от общей полимерной массы, на ступени, следующей за главным полимеризационным процессом. Посредством этой специфической модификации расширяется и без того уже широкая область переработки и применения полимерных продуктов.

В качестве поверхностно-активных веществ могут быть применены известные ионогенные мыла, такие, как соли жирных кислот, акил/бензол/ сульфонаты, карбоксилаты и т.п., а также ионогенные мыла, такие, как аддукты этиленоксида, нонилфенолэтиленоксида и т.д., или поверхностно-активные ионогенные или неионогенные высокополимеры, как соли сополимеров из стирола и ангидрида малеиновой кислоты или поливиниловые спирты, простые эфиры целлюлозы и др.

Полимеризация инициируется известными образующими радикалы веществами при обычных концентрациях, причем используют, прежде всего, водорастворимые перекиси, как персульфат калия и аммония или перекись водорода, диазосоединения, как 2,2'-азо-бис-изо-бутиронитрил и 2,2'-азо-бис/2,4-диметилвалеронитрил/, а также перекиси с меньшей или же почти незаметной водорастворимостью, как алкилперпивалаты, диацильные перекиси и диалкилпероксидикарбонаты, последние особенно в комбинации с водорастворимыми и частично растворимыми в воде инициаторами.

Способ действия и эффективность инициаторов в большей мере зависит от вида и концентрации тензида. В то время как при использовании типичных мыл /алкилсульфонаты, соли жирных кислот, аддукты этиленоксида и др./, особенно водорастворимые /например $K_2S_2O_8$ / и частично растворимые в воде инициаторы /диасоединения, перпивалаты/ имеют высокую эффективность, - при использовании высокомолекулярных тензидов простые эфиры целлюлозы, сополимеры ангидрида малеиновой кислоты наблюдается перекрещивание между

водорастворимыми и почти водонерастворимыми инициаторами в плане их эффективности.

Поскольку растворимые молекулы тензида не нужны для суспендирования и/или эмульгирования жидких мономерных капелек, причем подача мономера происходит исключительно из газовой фазы, достаточны значительно более низкие концентрации тензида по сравнению с обычными полимеризациями в водной дисперсии.

При применении водорастворимых инициаторов, как $K_2S_2O_8$ и т.п., вообще можно обойтись без тензида.

До образования требуемых полимерных субстратов /материалов-носителей/, необходимых для сорбционной полимеризации ниже давления пара насыщения, полимеризация, необходимая для формирования специфических свойств продукта, протекает главным образом в водном растворе. Вторая стадия полимеризации, в соответствии с желаемой степенью превращения или же требуемым содержанием твердой фазы, протекает одновременно по принципам известных полимеризаций полимера-носителя-сорбционной полимеризации.

Пример

В термостатируемом реакционном сосуде, освобожденном от кислорода и снабженном устройством для перемешивания, к водному раствору, содержащему 0,006 масс.% алкилсульфоната натрия /молекулярный вес м.в. $\approx$ 300 г/моль/ и 0,2 масс.% $K_2S_2O_8$ прибавляют ВХ в таком количестве, что после подогревания до полимеризационной температуры /Т/, равной 60° С, устанавливается давление /р/, равное 8,5 бар, которое удерживается постоянным в течение всей глубины полимеризации посредством перерывной дозировки газообразного ВХ из резервуара. Полимеризацию ведут ниже давления пара насыщения ВХ до содержания твердой фазы, равного 41 масс.%.

После отделения выпавшего в осадок полимера, его промывания и сушки получают продукт с консистенцией пористого /свободного от мембранов/ суспензионного ПВХ, с константой К по фикинчеру, равной 56, и с насыщенной плотностью, равной 0,45 г/см³ /см. № 1 в табл. 1/.

Посредством варьирования исходных веществ /различные мономеры или же смеси маномеров, вид и концентрация тензидов и инициаторов/ и условий полимеризации /Т, р или же соотношение /р/р_н/, а также глубины полимеризации или ее скорости /различное содержание твердой фазы на единицу времени/ согласно вышеизложенному примеру получают дальнейшие виниловые гомо- и сополимеры.

В табл. 1 представлен репрезентативный выбор типичных виниловых гомо- и сополимеров с различными свойствами. Из множества возможных исходных веществ при этом были выбраны.

мономеры - ВХ, ВА, АК, ЭА, БА, МАГ, ВИБЭ, АН, АМК, ВДХ;
тензиды - алкилсульфонат натрия /м.в. = 300 г/моль,
N_a -ас/, лаурат натрия / N_a -Л/,

аддукт нонилфенолэтиленоксида с 20 единицами этиленоксида /НОП - 20/, сополимер стирола и ангидрида малеиновой кислоты /С/АМК/, , омыляемой $N_a OH$ поливиниловый спирт /ПВС/, гидроксипропиленметилцеллоза /ГПМЦ/;

инициаторы - $K_2S_2O_8$
 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил /АИБН/,
 2,2'-азо-бис/2,4-диметивалеронитрил/
 /АМВН/,
 трет-бутилперпивалат /ТБПП/,
 дилауроилпероксид /ДЛПО/,
 диизопропилпероксидикарбонат /ДИПП/,
 дицетилпероксидикарбонат /ДЦП/.

Посредством целенаправленного применения сомономеров, в частности, посредством различных массовых соотношений ВХ/ВА, получают сополимеры, а также тройные сополимеры /при применении дальнейших мономеров/, которые в качестве сырья для клеев и лаков обнаруживают такие превосходные свойства, как отличная растворимость в обычных растворителях для лаков, высокая стабильность шва, получаемого термической сваркой, предотвращения всякого слипания /точка слипания =0/, высокая степень прозрачности и превосходный блеск поверхности лаковых покрытий.

В то время как посредством выбора специфических акриловых мономеров можно устанавливать их твердость тройных сополимеров ВХ/ВА /например, посредством малых количеств ЭА-более твердые прозрачные блестящие поверхности покрытия, и посредством ВА - более мягкие блестящие/, или адгезионную прочность /посредством малых количеств АК - твердые прозрачные блестящие самоприлипающие поверхности/, раз-

личные сополимеры ВХ /акриловых мономеров обнаруживают разные потребительские свойства. Таким образом из ВХ/ВА - а также ВХ/ВИБЭ - сополимеров получают более мягкие и более устойчивые к смятию, а из сополимеров ВХ/АК - довольно твердые пленки.

Таблица 1 часть первая

Получение ПВХ при разных условиях

№	Инициатор /масс. 8/	тензид /масс. %/	условия полимери- зации Т /°С/ р /бар/	степень превращения /час мг ПВХ 100 мг Н ₂ О	свойства ПВХ кон- стан- та К н.п. /г/л/ т.с. /мин/
1	K ₂ S ₂ O ₈	0,2	Na-ac 6.10 ⁻³	13,0	56 510 35
2	"	0,2	" 6.10 ⁻⁵	11,5	54,2 515 32
3	"	0,2	" 6.10 ⁻⁷	14,0	52,5 505 28
4	"	0,2	" 6.10 ⁻⁹	13,8	52,0 495 25
5	"	0,2	" -	14,0	50,5 470 25
6	"	0,1	" 6.10 ⁻²	8,5	60,3 525 40
7	"	0,1	" 6.10 ⁻⁸	7,9	57,5 505 43
8	"	0,05	" 6.10 ⁻³	6,3	62,5 512 43
9	"	0,05	" 6.10 ⁻⁷	6,5	61,7 495 48
10	АМВН	0,15	" 0,08	5,7	49,7 395 22
11	ДПН	0,15	" 0,08	2,0	45,3 375 20
12	ТЭПН	0,15	" 0,08	3,7	57,2 377 25
13	K ₂ S ₂ O ₈	0,02	НОП-20 1,5.10 ⁻³	5,0	64,6 270 48
14	"	0,02	" 1,5.10 ⁻⁵	5,2	63,0 305 46
15	"	0,02	" -	5,1	61,0 310 42

Часть первая продолжение

№	инициатор масс. %	тензид масс. %	условия полимеризации Т / °С / Р / бар /	степень превращения		свойства ПВХ кон- стан- та К	н.п. /г/л/ Т.с. /мин/			
				/час мч ПВХ	100 мч H ₂ O					
16	K ₂ S 2 O ₈	0,1	НОП-20	1,5.10 ⁻³	60	8,5	14,2	57,8	400	32
17	"	0,1	"	1,1.10 ⁻⁸	60	8,5	14,0	58,5	430	31
18	"	0,2	"	1,5.10 ⁻³	60	8,5	20,2	54,5	305	25
19	"	0,2	"	1,5.10 ⁻⁸	60	8,5	21,6	54,0	425	26
20	"	0,2	"	-	60	8,5	18,3	51,5	370	21
21	"	0,1	"	2.10 ⁻⁴	62	9,0	8,0	58,5	480	32
22	АИВН	0,15	"	2.10 ⁻⁴	62	9,0	4,2	53,0	445	23
23	ТВП	0,15	"	2.10 ⁻⁴	62	9,0	3,5	52,3	415	20
24	АИВН	0,08	ГПМЦ	0,25	60	9,0	7,5	51,5	420	35
25	"	0,15	"	0,08	60	9,0	8,0	50,0	428	30
26	АИВН	0,15	"	0,25	60	9,0	9,5	53,2	445	27
27	K ₂ S 2 O ₈	0,15	"	0,08	60	9,0	9,0	47,0	412	22
28	"	0,15	С/АМК	0,09	60	9,0	4,3	44,0	438	19
29	АИВН	0,15	"	0,09	60	9,0	4,8	57,0	505	34
30	K ₂ S 2 O ₈ + АИВН	0,05/ 0,1/	НОП-20	1,5.10 ⁻⁵	60	9,0	8,5	55,5	493	27

Получение смешанных винилиновых полимеров
при разных условиях

Таблица 1 часть вторая:

№	инициатор, масс%	тензид, масс. %	мономеры массовое соотношение	условия полимеризации Т / С / р / бар	свойства полимера константа К	н.п. /г/л/
31	K ₂ S ₂ O ₈	0,05	Nr-2c	60	53,0	430
32	"	0,05	6.10 ⁻²	60	50,5	440
33	"	0,05	6.10 ⁻⁵	60	50,5	445
34	"	0,1	-	55	54,1	340
35	"	0,1	6.10 ⁻³	65	53,0	475
36	"	0,2	6.10 ⁻⁶	60	58,5	520
37	"	0,2	6.10 ⁻³	55	56,2	505
38	"	0,2	6.10 ⁻⁷	55	54,7	495
39	АИБН	0,15	-	60	58,1	478
40	"	0,15	0,08	60	53,3	435
41	"	0,15	0,08	60	58,0	488
42	/АИБН	0,15	0,08	60	62,3	505
	/+ДПП	0,05				
43	АИБН	2/0,15/	0,08	60	54,5	406
44	"	2/0,15/	0,08	60	58,6	496
45	"	0,15	0,08	60	54,1	452

213 743

Часть вторая - продолжение

№	инициатор, масс. %	тензид, масс. %	маномеры массовое соотношение	условия полимеризации Т / °С / р / бар /	свойства полимера константа К	н.н. /г/л/	
46	АИБН	0,15	Na-2c	7ВХ/3 ВА/0,3 МАГ	60	53,6	475
47	"	0,15	"	7ВХ/03 ВА/0,3АМК	60	49,7	418
48	"	0,15	"	7ВХ/3 ВА	60	64,7	485
49	K ₂ S ₂ O ₈	0,1	Na-Л	7ВХ/3 ВА/0,5АН	65	55,4	425
50	ТВПП	0,15	"	7ВХ/3 ВА	65	57,3	410
51	/K ₂ S ₂ O ₈ /+ДПП	0,05/ 0,03	Na-Л	7ВХ/3 ВА	65	52,5	462
52	/	0,05/	Na-Л	9ВХ/1 ВА/0,5ВА	60	59,6	455
53	K ₂ S ₂ O ₈	0,1	НОП-20	7ВХ/3 ВА	60	56,2	395
54	"	0,1	"	9ВХ/1 ВА/0,5ВА	60	62,3	440
55	"	0,1	"	9ВХ/1 ВА	60	63,0	452
56	"	0,1	-	7ВХ/3 ВА/0,5 ВДХ	60	57,0	415
57	/K ₂ S ₂ O ₈ /+ДПП	0,1/ 0,03/	НОП-20	7ВХ ВА/0,3 ММА	65	60,3	465
58	АИБН	0,15	"	7ВХ/3 ВА/0,5 АК	65	56,5	428

Часть вторая - продолжение

№	Инициатор масс.%	тензид, масс.%	мономеры массовое соотношение	условия полимеризации Т/°С/ р /бар/	свойства поли- мера константа К	н.п. /г/л/			
59	ТВПП	0,2	НОП-20	1,5.10 ⁻⁵	7ВХ/3 ВА/3 ВА	65	7,0	60,2	435
60	/K ₂ S ₂ O ₈ /+ АМВН	0,05/ 0,1/	"	1,5.10 ⁻⁵	9ВХ/1 ВИБЭ	60	9,2	59,7	415
61	/K ₂ S ₂ O ₈ /+ ТВПП	0,05/ 0,1/	"	1,5.10 ⁻⁵	5ВХ/5ВА/С2 АК	60	5,2	61,2	405
62	/K ₂ S ₂ O ₈	0,15/	"	0,09	7ВХ/3 ВА	60	5,5	56,8	444
63	/+ДИП	0,05	"	0,09	9ВХ/1 ВА/0,5 АН	65	9,8	55,6	465
64	АМВН	0,15	ГПМЦ	0,25	7ВХ/3 ВА	60	5,5	53,8	425
65	"	0,15	"	0,08	9ВХ/1 ВА	60	9,3	55,1	454
66	"	0,15	"	0,08	3 ВХ/7 ВА	60	3,0	57,5	476
67	ТВПП	0,15	"	0,08	7ВХ/3 ВА/0,5 ЭА	65	6,2	56,8	461
68	"	0,1	"	0,05	5ВХ/5ВА/0,5 МАГ	60	4,2	60,2	522
69	АМВН +ДЦП	0,1 0,03	"	0,05	9ВХ/1 ВА	65	7,7	60,5	482
70	АМВН	0,15	С/АМК	0,09	7ВХ/3 ВА	60	6,1	57,5	485
71	АМВН	0,15	"	0,05	7ВХ/3 ВА/1 ВА	55	4,8	65,2	480
72	ТВПП	0,15	"	0,05	7ВХ/3 ВИБЭ	60	7,0	59,3	473

Часть вторая - продолжение

№	инициатор, масс. %	тензид, масс. %	маномеры массовое соотношение	условия полимериза- ции Т /°С/	р /бар/	свойства полимера константа К	н.п. /г/л/		
72	ТВПН	0,15	"	0,05	7ВХ/3 ВИБЭ	60	7,0	59,3	473
73	К ₂ S ₂ O ₈ /+ ДИПН	0,1/ 0,05/	С/АМК	0,05	9ВХ/1 ВА/0,3 ВДХ	60	9,2	58,5	465
74	АМВН	0,15	ПВС	0,05	9ВХ/1ВА/0,5 МК	62	9,5	54,3	505
75	К ₂ S ₂ O ₈	0,1	"	0,05	7ВХ/3 ВА/0,5 МАГ	60	6,0	59,5	536
76	АМВН /+ДИПН	0,1/ 0,03/	"	0,02	9ВХ/1 ВА/0,5 ЭА	65	7,3	58,8	496

сокращения: мч - массовые части

н.п.-насыпная плотность

т.с.-термостабильность /по ТГЛ 28 475/

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения винилиновых гомо- и сополимеров, в частности при применении винилифторида, посредством радикальной полимеризации в водной фазе, содержащей при необходимости одно или несколько поверхностно-активных веществ, в температурном диапазоне от 30 до 100° С, отличающийся тем, что в водном растворе известных образующих радикалы инициаторов, предпочтительно водорастворимых, а также частично растворимых в воде перекисей и диасоединений, который, кроме того, может содержать известные стабилизаторы суспензии и/или эмульгаторы в количестве <1%, предпочтительно от 10^{-1} до 10^{-6} % от массы воды, подвергают гомо- или сополимеризации виниловые мономеры из ряда виниловых галогенидов, предпочтительно винилхлорид, сложные эфиры, предпочтительно винилацетат, простые виниловые эфиры, предпочтительно винилизобутиловый эфир, и акриловые соединения, предпочтительно акриловую кислоту, метил-, этил-, н-бутил-, этилгексилакрилат, моноакрилат гликоля, метакриловую кислоту и метилметакрилат, при поддержании концентрации мономера соответственно растворимости мономера в водном растворе или же в водной дисперсии, причем парциальное давление пара мономера все время удерживают ниже соответствующего парциального давления насыщения мономера.

2. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что такие мономеры, как акриловые соединения, в частности /мет-/акриловую кислоту, /мет-/акрилаты и акрилонитрил, ангидрид малеиновой кислоты, малеаты, фураматы и винилиденхлорид можно сополимеризовать в количестве ≤ 30 % от общей полимерной массы, на ступени, следующей за главным полимеризационным процессом.

АННОТАЦИЯ

Способ получения виниловых гомо- и сополимеров, в частности ВХ посредством радикальной полимеризации в водном растворе одного или несколько поверхностно-активных веществ, в частности известных стабилизаторов суспензии или эмульгаторов, в количестве $< 1\%$, преимущественно от 0,1 до $10^{-6}\%$ от массы воды, и/или известных образующих радикалы инициаторов, преимущественно водорастворимых, а также частично растворимых в воде перекисей и диазосоединений виниловых мономеров, главным образом винилхлорид, винилацетат, винилизобутиловый эфир, акриловая кислота, акрилаты, метакриловая кислота и метилметакрилат, при поддержании концентрации мономера в соответствии с его растворимостью в водном растворе или же в водной дисперсии, причем парциальное давление пара мономера постоянно удерживается ниже соответствующего парциального давления пара насыщения мономера.

При этом полимеризация может вестись и как многоступенчатый процесс, таким образом, что в первой ступени полимеризация ведется в присутствии полностью или частично растворимого в воде инициатора, а во второй ступени - в присутствии растворимого в мономере инициатора, причем в этой второй ступени можно сополимеризовать такие мономеры, как акриловые соединения, в частности /мет-/акриловую кислоту, /мет-/акрилаты, и акрилонитрил, ангидрид малеиновой кислоты, малеаты, фумараты и винилхлорид в количестве $\leq 30\%$ от общей полимерной массы.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy vinylových polymerů a kopolymerů, zejména při použití vinylchloridu, pomocí radikálové polymerace ve vodné fázi, která v případě nutnosti obsahuje jednu nebo několik povrchově aktivních látek, v teplotním roztoku, obsahujícím iniciátory vytvářející radikály, s výhodou ve vodě rozpustné nebo částečně rozpustné peroxidy a diazosloučeniny, který může, kromě toho, obsahovat známé suspenzní stabilizátory anebo emulgátory v množství menším než 1 procento, s výhodou 10^{-1} až 10^{-6} procent vzhledem k celkové hmotnosti vody, se provádí polymerizace nebo kopolymerizace vinylových monomerů z řady vinylhalogenidů, s výhodou vinylchloridu, vinylhalogenidů, s výhodou vinylchloridu, vinylesterů, s výhodou vinylacetátu, vinylesterů, s výhodou vinylizobutylketonu a akrylových sloučenin, s výhodou kyseliny akrylové, s výhodou metylakrylátu, etylakrylátu, n-butylakrylátu, etylhexylakrylátu, akrylátu glykolu, kyseliny metakrylové a metakrylátu, za udržování koncentrace monomeru, odpovídající rozpustnosti monomeru ve vodném roztoku nebo ve vodné disperzi, přičemž parciální tlak monomerů se udržuje na nižší hodnotě, než odpovídá parciálnímu tlaku nasycených par monomeru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že monomery na bázi akrylových sloučenin, zejména metakrylová kyselina a akrylonitril, anhydrid kyseliny maleinové, maleináty, fumaráty a vinylidenchlorid je možno kopolymerovat v množství menším nebo rovném 30 % vzhledem k celkové hmotnosti

polymerizované hmoty v dalším stupni, který následuje
za hlavním polymerizačním procesem.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertízy,
provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD