



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 14 09 78

(21) PV 5924-78

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 01 06 83

202 782

(11)

(B1)

(51) Int. Cl. ³ C 08 F 14/06

(75)

Autor vynálezu OSWALD ANTON ing., PRIEVIDZA, DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ,

MIKEŠTÍK ANTONÍN ing., TÝN NAD BEČVOU a GROS JÁN ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob polymerizácie a/alebo kopolymerizácie vinylchloridu

1

Predmetom vynálezu je spôsob polymerizácie a/alebo kopolymerizácie vinylchloridu, pričom podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú tvorbu inkrustov na stenách polymerizačného zariadenia bez ovplyvnenia ekonomiky výroby.

Pri doterajšej výrobe polyvinylchloridu vznikali na stenách reaktorov nánosy polyvinylchloridu. Nánosy spôsobujú zníženie výťažku, zhoršujú prestup tepla, čo v konečnom dôsledku vedie k obtiažne regulovateľnému teplotnému režimu. Navyše vzniknuté nánosy sa dostávajú aj do produktu, čím zhoršujú jeho kvalitu. Po niekoľkých polymerizačných cykloch je potrebné reaktor otvoriť a mechanicky nános odstrániť. Táto operácia je časovo značne náročná a vzniknutými prestojmi sa znižuje produkcia.

V súčasnosti je známych niekoľko spôsobov na zabránenie tvorby nánosov. Je to predovšetkým ochrana stien reaktora obštrekovaním nízkotlakou vodou, voľba vhodnejších konštrukčných materiálov, izotermické vedenie polyreakcie so zameraním na teplotu stien a teplotu polymerizačnej násoady, natieranie stien organickými zlúčeninami, organickými farbivami, anorganickými pigmentami, polymernými látkami a inými látkami, schopnými inhibovať polymerizáciu na stenách reaktora.

Vo všeobecnosti sa uvádza výhodnosť polymerizácie v alkalickom prostredí. Za tým účelom sa používajú hydrouhličitán sódny, hydroxidy alkalických kovov, kovov alkalických

202 782

zemín, alebo sa aplikujú priamo príslušné kysličníky. Sú známe tiež prísady oxidačných činidiel ako doplnok iných sústav za účelom komplexného vplyvu na prebiehajúci proces. Je to napr. prísada manganistanu, kyseliny manganistej, kyseliny chrómovej, kyseliny dvojchrómovej alebo ich soli, chlórnanu vápenatého. Tiež možno použiť kyselinu dusičnú, kysličník dusný, kysličník dusnatý, dusičnan meďnatý, dusičnan olovnatý, dusičnan strieborný, a pod. Všetky tieto opatrenia sú málo účinné, resp. ich použitie nie je vhodné pre vysokú toxicitu a pre spôsobovanie korózie materiálov zariadenia.

Tieto a ďalšie nedostatky doterajších postupov odstraňuje tento vynález.

Podľa tohoto vynálezu spôsob polymerizácie a/alebo kopolymerizácie vinylchloridu s inými vinylovými monomérmi, najmä s alifatickými monomérmi, za prítomnosti iniciátorov polymerizácie a ďalších pomocných látok s povrchovo aktívnym účinkom pri teplote 20 až 80 °C sa uskutočňuje tak, že na steny reaktora sa naniesie a/alebo do polymerizačnej sústavy sa pridáva hydrazín a/alebo jeho alkylsubstituované deriváty, s výhodou monoalkylhydrazíny, dialkylhydrazíny, trialkylhydrazíny, kde alkyl obsahuje 1 až 10 uhlíkových atómov, s výhodou 1 až 4 uhlíkové atómy, ktoré prípadne obsahujú substituent, zvolený zo skupiny zahrňujúcej amino a/alebo hydroxyl, a/alebo ich soli anorganických a/alebo organických kyselín v množstve $2,5 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ hmotnostných %, počítaných na použité množstvo vody.

Hydrazín a/alebo jeho deriváty je možno natierať na steny reaktora a/alebo pridávať do vodnej fázy v pôvodnej forme alebo ako 5-65 % hmotn. roztoky, s výhodou 15-50 % hmotn. roztoky vo vode, prípadne iných rozpúšťadlách, s výhodou kyslíkatých polárnych rozpúšťadlách s 1 až 6 atómami uhlíka počas polymerizácie a/alebo pred polymerizáciou, s výhodou súčasne s monomérom.

Modifikácie polymerizácie alebo kopolymerizácie postupom podľa vynálezu neovplyvňuje v žiadnom smere používanie iných komponentov v polymerizačných sústavách. Tak napríklad bežne používané iniciačné systémy, či už individuálne, alebo zmesi, ako organické peroxidy, iniciátory pripravené "in situ", anorganické peroxidy, sa môžu používať v bežných množstvách a ľubovoľnom výbere typov rovnako ako emulgačné alebo dispergačné činidlá, regulátory molekulovej hmotnosti, látky upravujúce pH, rozpúšťadlá a iné pomocné látky.

Z uvedeného vyplýva, že spôsob podľa vynálezu nevyžaduje zásadnú zmenu technologického procesu a v podstate neovplyvňuje ani zariadenie, a preto je aplikovateľné na bežne používaných zariadeniach.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu možno zaradiť predovšetkým tú skutočnosť, že aplikáciou minimálnych množstiev technicky dostupných látok možno veľmi pozitívne ovplyvniť tvorbu inkrustov na polymerizačnom zariadení, čím sa značne zvýši využitie tohoto zariadenia, a tým aj jeho výrobnosť, ďalej sa sčasti obmedzia manuálne práce spojené s čistením polymerizačného zariadenia a predíde sa mechanickému poškodeniu vznikajúcemu pri takomto čistení. Okrem zvýšenia výroby v dôsledku lepšieho využitia zariadenia a od-

stránenia namáhavých prác, predíde sa aj znečisteniu produktu, zníži sa znečistenie odpadových vôd a korozivita prostredia. Všetky tieto faktory majú v ďalšom vplyv na zníženie tzv. "rybích ôk" v konečnom polyméri ako aj na zobrazenie tvorby látok s vysokým polymerizačným stupňom.

Spôsob podľa vynálezu je objasnený na nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční suspenzná polymerizácia vinylchloridu. Autokláv sa naplní 4,8 kg destilovanej vody obsahujúcej $2 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$ metylhydrazínu, do ktorej sa pridá $4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ Ca(OH)_2 , $8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ diizopropylperoxydikarbonátu (IPP) a $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ vinylchloridu. Reakcia prebehne pri teplote 56°C a otáčkach miešadla $2,5 \text{ ot.s}^{-1}$. Po 6 hodinách sa dosiahne 85 % konverzie. Po 50 várkach je na stene reaktora, ako aj na miešadle, nános okolo $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$, ktorý sa dá odstrániť prúdom vody. Na začiatku polymerizácie je pH 11,5, na konci reakcie je pH väčšie ako 8.

Príklad 2

V polymerizačnom reaktore obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční kopolymerizácia vinylchloridu a vinylacetátu (VAC). Autokláv je naplnený 4,8 kg destilovanej vody obsahujúcej $4 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$ 2 - hydroxyetylhydrazínu, do ktorej sa pridá $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ vinylchloridu, $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ VAC, $8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ IPP, $4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ Ca(OH)_2 . Nános na reaktore tvorí povlak viditeľný až po 60 várkach v množstve okolo $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

Príklad 3

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylhydrazínu sa použije 0,6 g 1,1,2-trimetylhydrazínu. Povlak reaktora je viditeľný až po 45 várkach v množstve okolo $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

Príklad 4

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylhydrazínu sa použije $3 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$ 1,1 dimetylhydrazínu. Povlak reaktora je viditeľný až po 55 várkach v množstve $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

Príklad 5

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1, avšak bez prídavku metylhydrazínu. Po 5 várkach sú steny autoklávu značne zanesené a znemožňujú rovnomerný prestup tepla. Zanesenie vnútorného povrchu autoklávu je okolo $0,2 \text{ kg m}^{-2}$.

202 782

Príklad 6

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylhydrazínu sa použije $6 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

40 %-ného vodného roztoku hydrazinhydrátu. Povlak reaktora je viditeľný až po 35 várkach v množstve $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

Príklad 7

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylhydrazínu sa použije $5 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$ 2-aminoetylhydrazíniumsulfátu. Povlak reaktora je viditeľný až po 55 várkach v množstve $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

Príklad 8

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylhydrazínu sa použije $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ 10-hydroxydecyldiazíniumacetátu v $6 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ monoetylenglykoldietyléteru. Povlak reaktora je viditeľný až po 30 várkach v množstve $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

Príklad 9

V polymerizačnom reaktore z nerezovej ocele obsahu $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sa uskutoční polymerizácia ako v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto metylhydrazínu sa použije $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ 10-aminodecyldiazíniumacetátu v $1 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$ 60 %-ného roztoku metanolu vo vode. Povlak reaktora je viditeľný až po 30 várkach v množstve $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2}$.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob polymerizácie a/alebo kopolymerizácie vinylchloridu s inými vinylovými monomérmi, najmä alifatickými, za prítomnosti iniciátorov polymerizácie a ďalších pomocných látok s povrchovo aktívnym účinkom pri teplote 20 až 80 °C, vyznačujúci sa tým, že na steny reaktora sa naniesie a/alebo do polymerizačnej sústavy sa pridáva hydrazín a/alebo jeho alkylsubstituované deriváty, s výhodou monoalkylhydrazíny, dialkylhydrazíny, trialkylhydrazíny, kde alkyl obsahuje 1 až 10 uhlíkových atómov, s výhodou 1 až 4 uhlíkové atómy, ktoré prípadne obsahujú substituent, zvolený zo skupiny zahrňujúcej amino a/alebo hydroxyl, a/alebo ich soli anorganických a/alebo organických kyselín v množstve $2,5 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1} \%$ hmotnostných, s výhodou $5 \cdot 10^{-3}$ až $5 \cdot 10^{-2} \%$ hmotnostných, počítané na použité množstvo vody.