



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230275
(11) (B1)

(22) Prihlásené 26 05 82
(21) [PV 3858-82]

(40) Zverejnené 25 11 83

(45) Vydané 15 10 86

(51) Int. Cl.³

C 08 F 14/06

C 08 F 18/08

(75)

Autor vynálezu

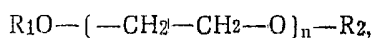
ONDRUŠ IMRICH ing. CSc., SVOBODA JOSEF ing. CSc.,
SMEJKAL VÁCLAV ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob polymerizácie vinylchloridu a/alebo vinylacetátu

1

2

Spôsob polymerizácie vinylchloridu a/alebo vinylacetátu, poprípade v zmesi s inými alifatickými vinylovými monomérmi vo vodnej disperzii, pri ktorom sa k polymerizačnej násaďe alebo k polymerizačnej sústave jednorázove alebo postupne pridáva, spravidla v niektorej komponente polymerizačnej sústavy, aspoň jeden glykolový éter alebo glykolový ester obecného vzorca



pričom

R₁ — H alebo acyl s 2 až 4 atómami uhlíka

R₂ — alkyl s 2 až 12 atómami uhlíka

n — 1 až 3

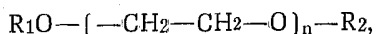
v množstve 0,5 až 10 % hmot., počítané na násadu monomérov, s výhodou 1 až 5 % hmot.

Vynález sa týka spôsobu homo- alebo kopolymerizácie vinylových monomérov za prítomnosti iniciátorov polymerizácie a ďalších pomocných látok, ako sú dispergačné systémy a rôzne regulátory s prídavkom glykolových éterov, respektívne glykolových esterov.

Doterajší spôsob polymerizácie vinylchloridu, vinylacetátu, respektíve ich kopolymerizácie je buď šaržový, kedy všetky komponenty polymerizačnej násady sa dajú do reakčnej nádoby na začiatku polymerizácie a po hermetickom uzavretí reaktora sa začne s postupným vyhrievaním násady za súčasného miešania, alebo polokontinuálny, najmä pri kopolymerizácii, kedy časť monomérov podľa vzájomných kopolymerizačných parametrov sa nadávkuje na začiatku a po nábehu kopolymerizácie sa spravidla dávkuje rýchlejšie reagujúci monomér v priebehu kopolymerizácie za stáleho miešania reakčnej zmesi.

Iniciačná reakcia, ako počiatkové štádium polymerizácie je závislé na rýchlosti rozpadu iniciátora. Táto reakcia má vysokú aktivačnú energiu a u bežných iniciátorov emulznej polymerizácie je rádovo 120 kJ/mol, a preto je silne závislá na teplote. Po prekonaní iniciačnej periódy polymerizácie dochádza najmä vo veľkých priemyselných polymerizačných autoklávoch k uvoľneniu značného množstva tepla, ktoré nie je možné dostatočne rýchlo odviesť z polymerizačného systému. Preto dochádza k zvýšeniu teploty polymerizačnej násady nad požadovanú hodnotu, čo má za následok čiastočnú zmenu polymerizačného stupňa, a tým i nehomogénnosť produktu — polyméru, respektíve kopolyméru čo do veľkosti molekulovej hmotnosti.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob polymerizácie vinylchloridu a/alebo vinylacetátu, poprípade v zmesi s inými alifatickými vinylovými monomérmi vo vodnej disperzii za prítomnosti peroxosolí rozpustných vo vodnej fáze ako iniciátorov a ďalších pomocných látok, ako sú dispergačné systémy, regulátory tak, že sa k polymerizačnej násade alebo k polymerizačnej sústave jednorázovo alebo postupne pridáva, spravidla v niektorej komponente polymerizačnej sústavy, aspoň jeden glykolový éter alebo glykolový ester obecného vzorca



pričom

R_1 — H alebo acyl s 2 až 4 atómami uhlíka

R_2 — alkyl s 2 až 12 atómami uhlíka

n — 1 až 3

v množstve 0,5 až 10 % hmot., počítané na násadu monomérov, s výhodou 1 až 5 % hmot.

Polymerizácia, respektíve kopolymerizácia sa prakticky robí tak, že potrebné množstvo glykolového éteru, respektíve esteru sa pri-

dá k vodnej fáze na začiatku pokusu a našaržuje do reakčnej sústavy. Po iniciačnej perióde polymerizácie nedochádza prakticky k zmene požadovanej polymerizačnej teploty, ktorá prakticky počas celej reakčnej doby zostáva konštantná a mení sa iba v medziach daných presnosťou regulačnej sústavy.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je hlavne rovnomerný teplotový priebeh polymerizácie a malá distribúcia molekulovej hmotnosti, čo spôsobuje zvýšenú homogenitu produktu.

V neposlednom rade polymerizácia za prítomnosti glykolových éterov alebo esterov skracuje celkovú polymerizačnú dobu až o 10 %.

Príklad 1

Do 1,5 l tlakového autoklávu z nehrdzavejúcej ocele opatreného miešadlom, teplomerom, manometrom, vzorkovacími ventilmi a chladiacim, resp. vyhrievacím plášťom pripojeným na termostat sa našaržuje vodná fáza, ktorá obsahuje:

570 g demineralizovaná voda
48 g merzolát (37,6 % hmot. sušina)
14 g etylénglykolmonoetyléter
5 g octan sodný $CH_3COO Na \cdot 3H_2O$
1 g $K_2S_2O_8$

Po našaržovaní vodnej fázy sa autokláv dôkladne prefúka inertným plynom, s výhodou dusíkom. Po prefúkaní dusíkom sa do autoklávu našaržuje 240 g vinylacetátu a autokláv sa hermeticky uzavrie. Z tlakovej nádoby sa potom tlakom dusíka našaržuje 164 g vinylchloridu, čo odpovedá počiatkovému zloženiu monoméru podľa kopolymerizačných parametrov. Pomocou termostatu sa začne vyhrievať obsah autoklávu na požadovanú teplotu polymerizácie 70 °C. Po dosiahnutí žiadanej polymerizačnej teploty 70 °C sa ustáli v autokláve určitý tlak. Ak tlak v autokláve klesne o 0,01 až 0,03 MPa, začne sa kontinuálne dávkovať 196 g vinylchloridu tak, aby sa nemenil tlak v autokláve. Po ukončení dávkovania vinylchloridu prebieha doreagovanie monomérov a keď tlak v autokláve poklesne pod 0,05 MPa, obsah autoklávu sa schladí a odplyní. Získaný produkt mal sušinu 49,9 % hmot amernú hmotnosť 1142 kg/m³.

Polymerizačná teplota bola v autokláve udržiavaná počas celej polymerizačnej doby v rozmedzí $\pm 0,3$ °C.

Celková polymerizačná doba bola 240 minút. Polymerizačná doba rovnakej násady bez etylénglykolmonoetyléteru bola 260 min.

Príklad 2

V rovnakom zariadení a s podobným technologickým postupom ako v príklade 1 sa postupne šaržovala vodná fáza zloženia:

570 g demin. voda
 48 g merzolát (37,6 % hmot. sušinu)
 28 g etylénglykolmonobutyléter
 5 g octanu sodného, $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 1,1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

zmes monomérov:

240 g vinylacetát
 21 g 2-ethylhexylakrylát
 164 g vinylchlorid

a po dosiahnutí polymerizačnej teploty 60 °C sa počas pokusu nadávkovalo kontinuálne: 196 g vinylchloridu.

Polymerizácia sa ukončila pri tlaku 0,05 MPa v autokláve.

Získaný produkt mal
 sušinu 51,8 % hmot.
 mernú hmotnosť 1136 kg/m³.

Polymerizačná doba oproti porovnávaciemu pokusu bez glykolového éteru bola o 8,6 % kratšia.

Polymerizačná teplota bola udržiavaná v rozmedzí $\pm 0,25$ °C.

Príklad 3

V rovnakom zariadení a s podobným technologickým postupom ako v príklade 1 sa postupne šaržovala vodná fáza zloženia:

600 g demin. voda
 42 g merzolát (37,6 % hmot.)
 5 g octan. Na. $3\text{H}_2\text{O}$
 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

zmes monomérov s glykolovým éterom

240 g vinylacetát
 14 g etylénglykolmonoetyléter
 35 g butylakrylát
 164 g vinylchlorid

a po dosiahnutí polymerizačnej teploty 70 °C sa nadávkovalo kontinuálne 196 g vinylchloridu.

Polymerizácia sa skončila pri tlaku 0,03 MPa.

Produkt mal
 50,2 % hmot. sušinu
 mernú hmotnosť 1132 kg/m³

Polymerizačná doba vzhľadom k porovnávaciemu pokusu bola o 6,7 % kratšia.

Príklad 4

V rovnakom zariadení a s podobným technologickým postupom ako v príklade 1 sa postupne šaržovala vodná fáza:

600 g demin. voda
 48 g merzolát (37,6 % hmot.)
 21 g etylénglykolmonoetyléteracetát

5 g octan sodný $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 1,2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

a zmes monomérov:

120 g vinylacetát
 35 g 2-ethylhexylakrylát
 480 g vinylchloridu

polymerizačná teplota 55 °C.

Získaný produkt:
 sušina 50,8 % hmot.
 merná hmotnosť 1141 kg/m³.

Polymerizačná teplota bola udržiavaná v rozmedzí $\pm 0,2$ °C.

Príklad 5

V rovnakom zariadení a s podobným technologickým postupom ako v príklade 1 sa postupne šaržovala vodná fáza:

570 g demin. voda
 42 g merzolát (37,6 % hmot.)
 14 g etylénglykolmonobutyléter
 5 g octan sodný $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

a zmes monomérov:

216 g vinylacetát
 60 g vinylidénchloridu
 148 g vinylchloridu

a po dosiahnutí polymerizačnej teploty 70 °C sa nadávkovalo kontinuálne 176 g vinylchloridu.

Polymerizácia sa skončila pri tlaku 0,03 MPa.

Získaný produkt:
 sušina 50,6 % hmot.
 merná hmotnosť 1147 kg/m³.

Polymerizačná doba vzhľadom k porovnávaciemu pokusu bola o 5,4 % kratšia.

Príklad 6

V rovnakom zariadení a s podobným technologickým postupom ako v príklade 1 sa postupne šaržovala vodná fáza:

600 g demin. voda
 48 g merzolát (37,6 % hmot.)
 5 g octan sodný $\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 14 g ethylglykolmonobutyléter

a zmes monomérov:

216 g vinylacetát
 60 g dibutylmaleát
 148 g vinylchlorid

a po dosiahnutí teploty polymerizácie 70 °C sa nadávkovalo kontinuálne 176 g vinylchloridu. Polymerizácia sa skončila pri tlaku 0,07 MPa.

Získaný produkt:
sušina 48,4 % hmot.
merná hmotnosť 1124 kg/m³

Polymerizačná doba vzhľadom k porovnávaciemu pokusu bola 4,3 % kratšia.

Príklad 7

Do sklenej beztlakovej trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom a ponorenej do termostatu sa nadávkovala vodná fáza:

570 g demin. voda
35 g polyvinylalkohol — práškový
14 g etylénglykolmonoetyléter
1,4 g K₂S₂O₈

a po vyhriatí na 65 °C sa postupne dávalo 550 g vinylacetátu. Po skončení refluxu sa teplota zvýšila na 85 °C na dobu 45 min. Po tejto dobe bol produkt schladený a polymerizácia ukončená.

Získaný produkt:
sušina 50,6 % hmot.

Polymerizačná doba vzhľadom k porovnávaciemu pokusu bola o 5,8 % kratšia.

Príklad 8

V rovnakom zariadení a s podobným technologickým postupom ako v príklade 1 sa postupne šaržovala vodná fáza:

570 g demin. voda
42 g merzolát (37,6 % hmot.)
5 g octan sodný CH₃COO Na . 3H₂O
1 g K₂S₂O₈
14 g etylénglykolmonododecyléterpropionát

a zmes monomérov:

216 g vinylacetát
60 g monobutylmaleát
148 g vinylchlorid

a po dosiahnutí teploty 65 °C sa nadávkovalo kontinuálne 176 g vinylchloridu. Polymerizácia sa skončila pri tlaku 0,05 MPa.

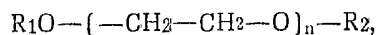
Získaný produkt:
sušina 48,2 % hmot.
merná hmotnosť 1,124 kg/m³

Polymerizačná doba vzhľadom k porovnávaciemu pokusu bola o 4,2 % kratšia.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob polymerizácie vinylchloridu a/alebo vinylacetátu, poprípade v zmesi s inými alifatickými vinylovými monomérmi vo vodnej disperzii za prítomnosti peroxosolí rozpustných vo vodnej fáze ako iniciátorov a ďalších pomocných látok, ako sú dispergačné systémy, regulátory, vyznačujúci sa tým, že sa k polymerizačnej násade alebo k polymerizačnej sústave jednorázovo alebo postupne pridáva, spravidla v niektorej komponente polymerizačnej sústavy, aspoň je-

den glykolový éter alebo glykolový ester obecného vzorca



pričom

R₁ — H alebo acyl s 2 až 4 atómami uhlíka

R₂ — alkyl s 2 až 12 atómami uhlíka

n — 1 až 3

v množstve 0,5 až 10 % hmot., počítané na násadu monomérov, s výhodou 1 až 5 % hmot.