

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-2607**
(22) Přihlášeno: **28.03.2002**
(30) Právo přednosti: **02.04.2001 FR 2001/0104425**
(40) Zveřejněno: **18.02.2004**
(Věstník č. 2/2004)
(47) Uděleno: **25.02.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **02.04.2008**
(Věstník č. 14/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/FR2002/001094**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/079279**

(11) Číslo dokumentu:

299 022

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08F 14/06 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 02/38632 A1; SU 1235872 A1; WO 96/24620.

(73) Majitel patentu:

ATOFINA, Puteaux, FR

(72) Původce:

Bonardi Christian, Saint-Genis-Laval, FR
Couturier Jean-Luc, Lyon, FR
Grimaldi Sandra, Sainte Foy-les-Lyon, FR
Guerret Olivier, Mazerolles, FR
Kervennal Jacques, Lyon, FR
Hebrard Pierre, Brignais, FR
Taha Bouchra, Saint Genis Laval, FR

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:

**Způsob polymerizace vinylchloridu ve vodné
suspenzi a získaný polymer a kopolymer**

(57) Anotace:

Popisuje se způsob polymerizace samotného vinylchloridu nebo vinylchloridu ve směsi s jinými monomery vinylu ve vodné suspenzi, kde iniciátor obsahuje alespoň jednu sloučeninu vybranou z dialkylperoxydikarbonátů, peroxy-terc.-alkanoátů a diacylperoxidů a dále se popisuje použití stabilního nitroxidového radikálu jako rychlého zastavovače polymerizace.

CZ 299022 B6

Způsob polymerizace vinylchloridu ve vodné suspenzi a získaný polymer a kopolymer

Oblast techniky

- 5 Popisuje se produkce polymerů a kopolymerů založená na vinylchloridu polymerizací samotného vinylchloridu nebo ve směsi s jinými monomery vinylu ve vodné suspenzi, přičemž se jako rychlý zastavovač používá stabilní radikál nitroxidového typu.

Dosavadní stav techniky

- 10 Termín „polymerizace ve vodné suspenzi“ znamená polymerizaci provedenou v přítomnosti alespoň jednoho iniciátoru rozpustného v oleji, monomerní složky (samotný vinylchlorid nebo vinylchlorid ve směsi s jiným monomerem vinylu), který je dispergován mechanickým způsobem ve vodném médiu, které obsahuje alespoň jedno suspendující činidlo.

- 15 Poměr vinylchloridu v monomerní složce je alespoň 50 hmotnostních procent, výhodný je obsah vyšší než 80 %. Vinylové monomery, které se mohou kopolymerizovat ve vodné suspenzi s vinylchloridem jsou dobře známy v oboru a příklady jsou například vinylestery, jako je vinylacetát, vinylidinhalogenidy, jako je vinylidinchlorid a vinylidinfluorid, estery kyseliny akrylové, jako je butylakrylát a estery metakrylové kyseliny, jako je metylmetakrylát.

- 20 Suspenzními prostředky, které se používají při polymerizaci v suspenzi jsou ochranné koloidy, například ve vodě rozpustné polymery, jako jsou polyvinylalkoholy, polyetylenoxidy, ve vodě rozpustné deriváty celulózy, jako je metylcelulóza, polyvinylpyrrolidon, želatina a kopolymery vinylacetátu a anhydrid kyseliny maleinové. Tato suspenzní činidla se mohou použít samotná nebo ve formě směsí v obecném případě v množství mezi 0,01 a 0,5 hmotnostních podílů, s výhodou mezi 0,04 a 0,2 hmotnostních podílů na 100 hmotnostních podílů monomerní složky.

- 30 V obecném případě se používá systém, který pufruje pH vodného média. Použití množství uvedeného systému, kterým je například kyselina citronová v případě kyselého pH nebo hydrogenuhlíčitan sodný v případě bazického pH se pohybuje od 0,01 až do 0,2 hmotnostních podílů, s výhodou 0,02 až 0,1 hmotnostních podílů, na 100 hmotnostních podílů monomerní složky.

- 35 Obvykle používaný iniciační systém rozpustný v oleji obsahuje jednu nebo více sloučenin, které tvoří volné radikály, což podněcuje polymerizaci monomerní složky. Tyto volné radikály se v obecném případě získaly tepelným rozkladem diacylperoxidů, dialkylperoxydikarbonátů nebo peroxy-terc.-alkanoátů. Běžný výrobní způsob uvolňující množství iniciátoru(ů) zavedeného do reakční směsi je použití celého obsahu aktivního kyslíku, který se uvolní pomocí iniciačního systému. Celkové množství obecně používaného aktivního kyslíku je od 0,0005 až do 0,01 hmotnostních dílů, s výhodou 0,0015 až 0,005 hmotnostních dílů, na 100 hmotnostních dílů monomerní složky. Když se použije směs iniciačních činidel, které vykazují odlišné poločasy rozpadu
- 40 při dané teplotě, pak poměr jednoho s ohledem k jinému činidlu se může pohybovat v rozmezí 1 až 99 hmotnostních procent, s výhodou 10 až 90 procent. Platí, že čím více se zavede do reakčního média při stejné teplotě iniciačního činidla, tím je rychlejší reakce. V případě stejného času polymerizace platí, že čím je vyšší teplota polymerizace, tím méně iniciačního činidla zůstává v reakčním médiu.

- 45 Při postupu polymerizace ve vodné suspenzi se v průmyslu používá vsádkový mód. V obecném případě je nutné ukončit polymerizaci, pokud je dosaženo předem stanovené konverze, jak se dosáhne polymeru, který je stabilní a jednotný. Také je možné někdy ukončit nebo zpomalit reakci během finální fáze polymerizace. To znamená, když konverze dosáhne hodnot větších než
- 50 60 hmotnostních procent za účelem zabránit libovolnému konečnému exotermnímu jevu, který je obtížně říditelný jednoduchou výměnou tepla ve stěnách (plát nebo kondenzátor), nebo ukončit polymerizaci pokud není říditelná. Činidla používaná pro tento účel se označují jako rychlé zastavovače.

- Zastavovače, které se nejběžněji používají při polymerizaci ve vodné suspenzi vinylchloridu, jsou ATSC (acetonthiosemikarbazon), bisfenol A (4,4'-izopropylidendifenol), butylhydroxyanizol (BHA) a přípravek Irganox^(R) 245 (2,4-dimetyl-6-sek-hexadecylfenol) samotný nebo ve směsi s přípravkem Irganox^(R) 1076, okta-decyl [3-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)]propionát. Přípravek Irganox^(R) 1141 (zde se nazývá IGX 1141) je směs 80 částí hmotnosti přípravku Irganox^(R) 245 a 20 hmotnostních částí přípravku Irganox^(R) 1076. Avšak tato činidla zcela neuspokojují požadavky a proto je nutné vyhledat činidla, která je mohou nahradit, jejichž použití je jednodušší (rozpuštnost ve vodném médiu) a účinnější.
- Zjistilo se, že kombinace iniciačního systému, který obsahuje alespoň jednu sloučeninu vybranou z dialkylperoxydikarbonátů, peroxy-terc.-alkanoátů a diacylperoxidů a alespoň jednoho zastavovače vybraného ze stabilních volných radikálů nitroxidového typu, neumožňuje pouze účinné ukončení polymerizace, ale také a ve stejný okamžik vytváří PVC pryskyřici nebo kopolymerovou pryskyřici, což poskytuje materiály které vykazují výbornou bělost. Navíc ve srovnání s obvyklými zastavovači důvod volby nitroxidu je, že je možné ho přímo rozpustit ve vodě v použitelných koncentracích, aniž je nutné přidat stabilizátor nebo rozpouštědlo.

Podstata vynálezu

- Vynález popisuje způsob polymerizace samotného vinylchloridu nebo vinylchloridu ve směsi s méně než 50 % jiného vinylového monomeru ve vodné suspenzi. Uvedený způsob je charakterizován tím, že polymerizační iniciační systém obsahuje alespoň jednu sloučeninu vybranou z dialkylperoxydikarbonátů, peroxy-terc.-alkanoátů a diacylperoxidů a tím že se používá alespoň jeden zastavovač vybraný ze stabilních volných radikálů nitroxidového typu.

- V obecném případě polymerizace vinylchloridu nebo monomerní složky ve vodné suspenzi založené na vinylchloridu se provádí při teplotě mezi 45 a 80 °C, s výhodou mezi 50 a 70 °C, a to umožňuje široké použití rodiny iniciátorů dialkylperoxydikarbonátu.

- V dialkylperoxydikarbonátech může každý alkylový radikál obsahovat 2 až 16 atomů uhlíku a může být lineární, větvený nebo cyklický. Nelimitující příklady takových dialkylperoxydikarbonátů, které se uvádějí jako příklady jsou dietylperoxydikarbonáty, diizopropylperoxydikarbonáty, di-n-propylperoxydikarbonáty, dibutylperoxydikarbonáty, dicetylperoxydikarbonáty, dimyristylperoxydikarbonáty, di(4-terc.-butylcyklohexyl)peroxydikarbonáty nebo di(2-ethylhexyl) peroxydikarbonáty. Výhodné jsou peroxydikarbonáty, ve kterých každý alkylový radikál obsahuje 6 až 16 atomů uhlíku a zvláště di(2-ethylhexyl)peroxydikarbonát.

- Dialkylperoxydikarbonáty užívané podle vynálezu se klasifikují jako rychlé iniciátory. V obecném případě mají poločas rozpadu jedna hodina v oblasti teploty 56 až 67 °C a mohou se proto použít při teplotách polymerizace vinylchloridu mezi 50 a 70 °C.

- Avšak v případě, že vybraná teplota polymerizace není příliš vysoká (mezi 50 a 57 °C), je možné ji použít při použití kombinace iniciátorů, které mají různé poločasy rozpadu při vybraných teplotách, například obsahují dialkylperoxydikarbonát a velmi rychlý peroxy-terc.-alkanoátový iniciátor nebo kombinaci peroxy-terc.-alkanoátového iniciátoru, přičemž jeden z kombinace je rychlý iniciátor a druhý je velmi rychlý iniciátor.

- Velmi rychlý peroxy-terc.-alkanoát vykazuje v obecném případě poločas rozpadu jedna hodina v oblasti teplot 53 až 61 °C. Nelimitující příklady velmi rychlých peroxy-terc.-alkanoátových iniciátorů, které se zmiňují jsou 1,1-dimetyl-3-hydroxybutylperoxyneodekanoát, kumylperoxyneodekanoát, 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxyneodekanoát a 1,3-di(2-neodekanoylperoxyizopropyl)benzen.

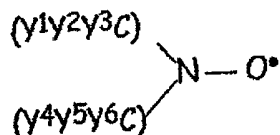
Když je vybraná teplota polymerizace trochu vyšší (mezi 56 a 63 °C), je možné použít kombinaci iniciačních činidel, které mají odlišné poločasy rozpadu při vybraných teplotách. Obsahují

například dialkylperoxydikarbonát a rychlý peroxy-terc.-alkanoátový iniciátor nebo kombinaci rychlých peroxy-terc.-alkanoátů.

- 5 Rychlé peroxy-terc.-alkanoáty v obecném případě mají poločas rozpadu jedna hodina v rozmezí teplot 61 a 71 °C a mohou se proto použít při polymerizaci vinylchloridu při teplotách v rozmezí 50 a 70 °C. Nelimitující příklady rychlých peroxy-terc.-alkanoátů jsou terc.-butylperoxy-neodekanoát a terc.-amylperoxyneodekanoát.

- 10 Docela vysoká teplota polymerizace (mezi 62 a 70 °C) ukazuje, že je možné použít kombinaci iniciátorů, které mají různé poločasy rozpadu při vybraných teplotách. Obsahují například dialkylperoxydikarbonátový iniciátor nebo rychlý peroxy-terc.-alkanoátový iniciátor a spíše pomalý diacylperoxidový iniciátor, jako je dilauroylperoxid nebo peroxy-terc.-alkanoáty, jako je terc.-butylperoxy-pivalát.

- 15 Zastavovač podle vynálezu se s výhodou vybral ze stabilních volných radikálů nitroxidového typu obecného vzorce



(I)

- 20 kde skupiny Y^1 až Y^6 , které mohou být shodné nebo odlišné, reprezentují atom vodíku, lineární nebo větvený alkylový radikál, který vykazuje 1 až 10 atomů uhlíku, cykloalkylový radikál, který vykazuje 3 až 20 atomů uhlíku, halogenový atom, kyano- radikál, fenylový radikál, hydroxy-alkylový radikál obsahují 1 až 4 atomy uhlíku, dialkoxyfosfonylový radikál, difenoxyfosfonylový radikál, alkoxykarbonylový radikál nebo alkoxykarbonylalkylový radikál. Mimoto dvě nebo více skupin Y^1 až Y^6 mohou být spojené s atomem uhlíku který je nese tak, aby vznikly cyklické struktury, které mohou obsahovat jednu nebo více extracyklických funkcí vybraných ze skupiny
- 25 zahrnující: $HO-$, $CH_3C(O)-$, CH_3O- , $H_2N-CH_3C(O)NH-$, $(CH_3)_2N-$ a $R^1C(O)O-$, kde symbol R^1 reprezentuje radikál založený na uhlovodících obsahujících 1 až 20 atomů uhlíku nebo mimoto může také obsahovat jeden nebo více extracyklických nebo intracyklických heteroatomů, jako je atom kyslíku nebo dusíku.

- 30 Mezi nitroxidy obecného vzorce I, které se používají podle vynálezu patří:

- 2,2,5,5-tetrametyl-1-pyrrolidinyloxy (běžně nabízený pod obchodním jménem PROXYL),
 3-karboxy-2,2,5,5-tetrametylpyrrolidinyloxy (běžně nazývaný 3-karboxy-PROXYL),
 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (běžně nazývaný TEMPO),
 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (běžně nazývaný 4-hydroxy-TEMPO),
 35 4-metoxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (běžně nazývaný 4-metoxy-TEMPO),
 4-oxo-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (běžně nazývaný 4-oxo-TEMPO),
 4-amino-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (běžně nazývaný 4-amino-TEMPO),
 4-acetamido-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (běžně nazývaný 4-acetamido-TEMPO),
 4-terc.-butyl-1-fenyl-2-methylpropylnitroxid,
 40 N-(2-hydroxymethylpropyl)-1-fenyl-2-methylpropylnitroxid,
 N-terc.-1-diethylfosfono-2,2-dimethylpropylnitroxid,
 N-terc.-1-dibenzylfosfono-2,2-dimethylpropylnitroxid,
 N-terc.-1-di(2,2,2-trifluoroethyl)fosfono-2,2-dimethylpropylnitroxid,

N-terc.-butyl-[(1-diethylfosfono)-2-metylpropyl]nitroxid,

N-(1-metyletyl)-1-cyklohexyl-1-(diethylfosfono)nitroxid,

N-(1-fenylbenzyl)-[(1-diethylfosfono)-1-metyletyl]nitroxid,

N-fenyl-1-diethylfosfono-2,2-dimetylpropylnitroxid,

5 N-fenyl-1-diethylfosfono-1-metyletylnitroxid,

N-(1-fenyl-2-metylpropyl)-1-diethylfosfonometyletylnitroxid,

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)

sebakát označený ochranou značkou „CXA 5415“ od firmy Ciba Spec. Chem.

Tyto nitroxidy se mohou použít tak, jak jsou nebo ve formě kompozic.

10 Podle vynálezu termín „kompozice“ vodná, organická nebo vodná/organická kompozice obsahující alespoň jeden nitroxid může dále obsahovat organickou a/nebo anorganickou pomocnou látku (NaCl, NaOH, KOH). Organická rozpouštědla, která se mohou používat v organické nebo vodné/organické kompozici, jsou alkoholy, jako například metanol nebo etanol.

15 Zvláště se používá 4-hydroxy-TEMPO a N-terc.-butyl-1-diethylfosfono-2,2-dimetylpropyl-nitroxid.

4-hydroxy-TEMPO se s výhodou používá ve formě kompozice která obsahuje jako určitý podíl hmotnosti 4-hydroxy-TEMPO a uvedená část je v rozmezí 0,01 až 90 %.

20 Postup podle vynálezu se může použít způsobem, který zahrnuje například rozpouštění ochranného koloidu ve vodném médiu nebo rozptýlení iniciátoru polymerizace rozpustného v oleji ve vodném médiu nebo rozpuštění monomerní složky a rozpuštění systému pro úpravu pH vodného média. Odstraní se stopy kyslíku tak, aby zbytkový obsah kyslíku, který je rozpouštěný ve vodě, byl 0,0005 až 0,05 hmotnostních dílů, s výhodou 0,001 až 0,02 hmotnostních dílů, na 100 hmotnostních dílů vody. Monomerní složka se pak zavede do reaktoru a reakční směs se pak míchá a zahřeje se na teplotu 45 až 80 °C, s výhodou na teplotu 50 až 70 °C.

Během polymerizace není nezbytné v případě reakční směsi udržovat konstantní hodnoty tlaku a teploty. Programová teplota se zvyšuje buď na začátku nebo na konci cyklu polymerizace, což 30 umožňuje zvýšení rychlosti rozkladu iniciátoru a rychlosti polymerizace. Jestliže tato teplota a tlak se udržují konstantní, distribuce molekulových hmotností polymerních řetězců bude mezi 1,8 a 2,5. V případě polymerizace s naprogramovaným teplotním gradientem po celou dobu trvání polymerizace, se pozoruje hodnota polydisperze mezi 1,8 a 3,5.

35 Polymerizace končí snížením koncentrace kapalného monomeru, což vede ke změně rovnováhy plynná fáze/kapalná fáze monomeru, a pozoruje se pokles tlaku. Přeměna monomeru, vztaženo na hmotnost, v případě, kdy začíná pokles tlaku, je v rozmezí 65 až 75 %.

Když začne klesat tlak, zavede se nitroxid, který slouží jako zastavovač v rozmezí 60 až 90 hmotnostních procent konverze, s výhodou v rozmezí 70 až 80 hmotnostních procent konverze. 40 Množství používaného nitroxidu vztaženo na 100 hmotnostních částí monomerní složky může být v rozmezí 0,0001 až 0,1 hmotnostních dílů a s výhodou je v rozmezí mezi 0,00015 až 0,01 hmotnostních dílů.

45 Nitroxid používaný podle vynálezu se může používat v kombinaci s jiným zastavovačem, jako je například dialkylhydroxylamin, například diethylhydroxylamin (DEHA).

Po ukončení polymerizace se vytvořený polymer oddělí od vodného média a pak se odstraní zbytková voda a suší se. V obecném případě je ve formě částic s velikostí 80 až 250 mikrometrů.

50

V části příkladů a popsanych obrázků jsou uvedená procenta vyjádřena jako hmotnostní procenta, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

5

Příklad 1 (kontrola)

Do plášťového reaktoru o objemu 30 l vybaveného třiramenným míchadlem připomínajícím vrtuli se zavedlo 14 kg demineralizované vody, 2,52 g kyseliny citronové, 3,73 g polyvinylalkoholu, jehož stupeň hydrolyzy je 78 molárních procent, 3,73 g polyvinylalkoholu, jehož stupeň hydrolyzy je 72 molárních procent, 8,08 g vodného roztoku (s 39 % aktivního materiálu) polyvinylalkoholu se stupněm hydrolyzy 55 molárních procent a 1,63 g emulze di(2-etylhexyl)peroxydikarbonátu se 40 % aktivního materiálu (Luperox^(R) 223 EN40). Teplota odpovídá teplotě okolí a směs se stále míchá (250 ot./min). Obsah aktivního kyslíku je pak nižší než 28 mg/kg vztaženo k hmotnosti vinylchloridového monomeru (VCM), který se následně přidá.

15

Po uzavření reaktoru se částečně vyčerpá vzduch (absolutní tlak je 6,66 kPa) a tento tlak se udržuje po dobu 15 minut. Míchání se provádí při 330 ot./min a pak se zavede 9 kg VCM.

20

Zahřívání se reguluje cirkulací studené vody v plášti reaktoru a tak, aby se po dobu 30 minut udržela teplota polymerizace 56,5 °C. Okamžik, ve kterém polymerizační médium dosáhne teploty 56,5 °C se považuje za začátek polymerizace (čas t_0) a tlak dosažený v tomto okamžiku označený jako (P_0) je brán jako referenční tlak.

25

Po 30 minutách polymerizace (to je čas $t_0 + 30$ minut) se do reaktoru kontinuálně zavádí 4 kg vody při konstantní rychlosti průtoku 1,2 kg/hod, aby se zajistila výměna tepla, přičemž povrchová plocha pláště je udržována konstantní, a aby se snížila viskozita vodné suspenze po 60% konverzi VCM na PVC. Tato konverze se vypočítala prostřednictvím tepelné bilance stanovené při hraničních hodnotách reaktoru.

30

Snížení koncentrace VCM v plynné fázi v reaktoru vede k poklesu tlaku v rozmezí 65 až 70 % konverze. Když tlak poklesne o 0,1 MPa vztaženo k referenčnímu tlaku P_0 , polymerizace se ukončí rychlým ochlazením média tak, že se chlazená voda zavede do pláště.

Zbytkový obsah di(2-etylhexyl)peroxydikarbonátu je přibližně 90 mg/kg vztaženo k počáteční hmotnosti monomeru.

35

Zbytkový VCM se pak odstraní z reakčního média běžnými metodami opětného obnovení atmosférického tlaku (odplynění) a stopy VCM se pak odstraní odplyněním ve vakuu 13,33 kPa při teplotě 50 °C (za stálého míchání).

Z tímto způsobem získaných pryskyřic (hodnota K je 67) se odstraní voda a zbytek se suší po dobu 6 hodin na fluidním loži proudem suchého vzduchu zahřátým na teplotu 50 °C a prosívá se sítím s oky o velikosti 500 µm.

40

Způsob hodnocení indexu barevnosti uvedené pryskyřice na stlačené destičce nebo WIPP je následující:

45

Pryskyřice v množství 150 g se míchá po dobu 5 minut při 50 ot./min při teplotě 96 °C v mixéru BRABENDER o objemu 600 ml s 12 g roztoku 1 dílu dioktylfthalátu v 17 dílech MOK (teplotní stabilizátor založený na cínu v kapalně formě od firmy Ciba). Směs se vylije a za použití zařízení WEBER a nejpozději do 15 minut se 20 g uvedené směsi stlačí po dobu 2 minut při teplotě 184 °C a tlaku 30 MPa do formy o průměru 70 mm a hloubce 3 mm mezi dva hliníkové plechy o tloušťce 0,05 mm. Získaná destička se pak ochladí ve vodě po dobu 45 sekund a pak se během doby 30 až 90 minut po stlačení stanoví barva destičky za použití zařízení HUNTERLAB D 25 M DP 9000 a vyjádří se podle standardu ASTM E 313 pomocí hodnoty WPP určené pomocí vzorce

$$WIPP = \frac{L}{100} \quad (L-5, 71b)$$

kde hodnoty L a b jsou charakteristické pro zařízení.

5

Příklad 2 až 4

Postup je stejný jako v příkladu 1 s výjimkou, že když pokles tlaku je takový, že se dosáhne hodnot 0,03 MPa (to je při tlaku $P_0 - 0,03$ MPa), pak se injekcí zavede do reakčního média 0,04% vodný roztok 4-hydroxy-TEMPO během 2 minut a reakční médium se pak udržuje při teplotě 56,5 °C po dobu 15 minut. Pak se směs ochladí. Podíl OH-TEMPO vztaženo na počáteční hmotnost VCM je 1,5, 3 a respektive 6 mg/kg. Odplynění, míchání, odstranění vody, sušení a prosévání se provedlo stejným způsobem jako v příkladu 1 a takto získaná pryskyřice PVC se hodnotila pomocí WIPP v souladu se stejným testem.

Příklad 5

Postup je stejný jako v příkladu 1 s výjimkou, že když pokles tlaku je takový, že se dosáhne hodnota 0,03 MPa (to je při tlaku $P_0 - 0,03$ MPa), pak se injekcí zavede do reakčního média 5,35% roztok SG1 (N-terc-butyl-1-diethylfosfono-2,2-dimetylpropyl) v metanolu. Reakční médium se udržovalo při teplotě 56,5 °C po dobu 15 minut a pak se ochladilo. Hmotnostní poměrná část SG1 vztaženo k počáteční hmotnosti VCM je 115 mg/kg. Odplynění, míchání, odstranění vody, sušení a prosévání se provedlo stejným způsobem jako v příkladu 1 a takto získaná pryskyřice PVC se hodnotila pomocí WIPP v souladu se stejným testem.

Příklad 7 a 8 (komparativní)

Postup popsáný v příkladu 2 se opakoval, ale vodný roztok OH-TEMPO se nahradil bisfenolem A (BPA) používaným ve formě 35% metanolového roztoku. Poměrná hmotnostní část PBA je 370 mg/kg vztaženo k počáteční hmotnosti VCM (příklad 7). Uvedený OH-TEMPO je také možné nahradit přípravkem Irganox^(R) 1141 (IGX 1141) ve formě 8% roztoku v epoxidizovaném sójovém oleji. Poměrná hmotnostní část IGX 1141 je 620 mg/k vztaženo k počáteční hmotnosti VCM (příklad 8).

Příklad 1 až 8 a jejich výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 1 dále v textu.

Tabulka č. 1

příklad	zastavovač			$\Delta P/\Delta t$ kPa/min.	WIPP
	typ	hmotnost/ monomer (mg/kg)	mol		
1	-	0	0	4	35
2	OH-TEMPO	1,5	0,000078	2,5	nd
3	OH-TEMPO	3	0,000157	1,5	nd
4	OH-TEMPO	6	0,000314	0	42
5	SG1	115	0,0035	0	nd
6	OH-TEMPO/ DEHA	3/130	0,000157/ 0,0131	0	40
7	BPA	370	0,0151	0	46
8	IGX 1141	620	0,0152	3	47

zkratka nd znamená není stanoveno

Prostředek OH-TEMPO funguje jako zastavovač za podmínek popsaných v příkladu 2 až 4, poněvadž směrnice poklesu tlaku klesá. Zastavení polymerizace se dosáhlo v případě 6 mg/kg prostředku OH-TEMPO. Barva pryskyřice dosahuje velmi kvalitní bílé. V případě přípravku SG1 se zastaví polymerizace dosáhne pod 115 mg/kg.

Příklad 9

Postup byl stejný jako v příkladu 1, s výjimkou, že 13,63 g emulze di(2-ethylhexyl)peroxydikarbonátu s 40 % aktivního materiálu (Luperox^(R) 223 EN40) se nahradilo 12,98 g emulze terc-butylperoxyneodekanoátu (Luperox 10M75) s 40 % aktivního materiálu. Dále se postup liší tím že když klesající tlak dosáhl hodnoty 0,03 MPa zavedlo se injekcí do reakčního média po dobu 2 minut 50 g 0,22% vodného roztoku 4-hydroxy-TEMPO. Poměrná hmotnostní část je 12,5 mg/kg vztaženo na počáteční hmotnost VCM a reakční médium se udržovalo při teplotě 56,5 °C po dobu 15 minut a pak se zchladilo. Odplynění, míchání, odstranění vody, sušení a prosévání se provedlo stejným způsobem jako v příkladu 1 a takto získaná pryskyřice PVC se hodnotila pomocí WIPP v souladu se stejným testem.

Příklad 10

Postup se provedl stejným způsobem jako v příkladu 9 s výjimkou, že se použije 100 g 0,03% vodného roztoku 4-hydroxy-TEMPO, hmotnostní poměr OH-TEMPO je 3 g/kg vztaženo k počáteční hmotnosti VCM.

Výsledky dosažené v příkladu 9 a 10 jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2

příklad	zastavovač			$\Delta P/\Delta t$ kPa/min.	WIPP
	typ	hmotnost/ monomer (mg/kg)	mol		
9	OH-TEMPO	12,5	0,00065	0	52,7
10	OH-TEMPO	3	0,000157	3,0	53,5

Příklad 11

Do plášťového reaktoru o objemu 30 l míchaného tříramenným míchadlem připomínajícím vrtuli se při teplotě okolí a za stálého míchání (250 ot./min.) zavedlo 14 kg demineralizované vody, 2,52 g kyseliny citronové, 7,2 g polyvinylalkoholu, jehož stupeň hydrolyzy je 78 molárních procent, 5,4 g polyvinylalkoholu, jehož stupeň hydrolyzy je 72 molárních procent a 3,06 g vodného roztoku (s 39 % aktivního materiálu) polyvinylalkoholu, jehož stupeň hydrolyzy je 55 molárních procent.

Po uzavření reaktoru se částečně vyčerpá vzduch (absolutní tlak je 6,66 kPa) a tento tlak se udržuje po dobu 30 minut. Míchání se provádí při 330 ot./min a pak se zavedlo 9 kg VCM.

Zahřívání se reguluje cirkulací studené vody v plášti reaktoru a tak, aby se po dobu 45 minut udržela teplota polymerizace 70 °C (čas t_0). Při této teplotě se přidá do směsi 20 g roztoku, který obsahuje 3,75 g terc.-butylperoxypivalátu (Luperox 11M75) a 16,25 g izodekanu.

Po 30 minutách polymerizace (to je čas $t_0 + 30$ minut) se do reaktoru kontinuálně zavádí 3,4 kg vody při konstantní rychlosti průtoku 1,2 kg/hod, aby se zajistila výměna tepla, přičemž povrchová plocha pláště je udržována konstantní, a aby se snížila viskozita vodné suspenze po 60% konverzi VCM na PVC. Tato konverze se vypočítala prostřednictvím tepelné bilance stanovené při hraničních hodnotách reaktoru.

Když tlak poklesne o 0,03 MPa zavede se do reakčního média injekcí 50 g 0,09% vodného roztoku OH-TEMPO, to je 5 mg/kg OH-TEMPO vztaženo k počáteční hmotnosti VCM, a reakční médium se udržuje při teplotě 70 °C po dobu 15 minut a pak se směs ochladí. Odplynění, míchání, odstranění vody, sušení a prosévání se provedlo stejným způsobem jako v příkladu 1.

Hodnota $\Delta P/\Delta t$ a WIPP se hodnotí v souladu s testem popsaným v příkladu 1.

Výsledky jsou následující:

$$\Delta P/\Delta t \text{ (kPa/min.)} = 0$$

$$\text{WIPP} = 63,4$$

Příklad 12 a 13 (ukončení polymerizace v naléhavých případech)

Příklad 12

Do plášťového reaktoru o objemu 1200 l vybaveného tříramenným míchadlem připomínajícím vrtuli s nádobami, ve kterých je dusíkem stlačený zastavovač polymerizace se zavedlo 500 kg demineralizované vody, 90 g kyseliny citronové, 132,5 g polyvinylalkoholu, jehož stupeň hydrolyzy je 72 molárních procent, 112 g vodného roztoku (s 39 % aktivního materiálu) polyvinylalkoholu se stupněm hydrolyzy 55 molárních procent a 166 g emulze di(2-ethylhexyl)peroxydikarbonátu se 75 % aktivního materiálu (Luperox® 223 M 75). Teplota odpovídá teplotě okolí a směs se stále míchá (125 ot./min.). Obsah aktivního kyslíku je 18 g na jeden kilogram VCM, který se následně přidá.

Po uzavření reaktoru se částečně vyčerpá vzduch (absolutní tlak je 6,66 kPa) a tento tlak se udržuje po dobu 30 minut. Míchání se provádí při 250 ot./min. a pak se zavedlo 320 kg VCM.

Zahřívání se reguluje cirkulací studené vody v plášti reaktoru a tak, aby se po dobu 30 minut udržela teplota polymerizace 56,5 °C. Okamžik, ve kterém polymerizační médium dosáhne teploty 56,5 °C se považuje za počátek polymerizace (čas t_0) a tlak dosažený v tomto okamžiku označený jako (P_0) je brán jako referenční tlak.

Po 40 minutách polymerizace (to je čas $t_0 + 40$ minut) se v reaktoru zastavila cirkulace chladicí vody. Pozorovalo se zvýšení teploty a tlaku, které je charakterizováno poměry $\Delta P/\Delta t$ a $\Delta T/\Delta t$.

V čase $t_0 + 45$ minut se do reaktoru zavedlo 170 g vodného roztoku OH-TEMPO s 5,88 hmotnostními procenty OH-TEMPO obsaženými v nádobě stlačené dusíkem, to je 31 mg OH-TEMPO na jeden kilogram VCM vneseného do reaktoru.

Sledují se variace teploty a tlaku a zaznamenávají se do tabulky č. 3.

Příklad 13 (komparativní)

Postup je stejný jako v příkladu 12 s výjimkou, že v čase $t_0 + 45$ minut se do reaktoru zavedlo 1,5 l metanolového roztoku s 25 hmotnostními procenty bisphenolu A (BPA), to je 1 313 mg BPA na jeden kilogram VCM vloženého do reaktoru.

Stejně jako v příkladu 12 se sledují variace teploty a tlaku a zaznamenávají se do tabulky č. 3.

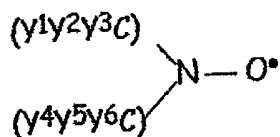
příklad	zastavovač		$\Delta P/\Delta t$ (kPa/min.)		$\Delta T/\Delta t$ (°C/min.)	
	typ	hmotnost	před	po	před	po
		/monomer mg/kg	přidání zastavovače		přidání zastavovače	
12	OH-TEMPO	31	6	0	0,2	0
13	BPA	1 313	9,4	0,3	0,3	0,03

Je nutné poznamenat, že OH-TEMPO funguje jako zastavovač v naléhavých případech už při velmi nízké koncentraci.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob polymerizace ve vodné suspenzi samotného vinylchloridu nebo ve směsi, která obsahuje méně než 50 % jiného vinylového monomeru, **vyznačující se tím**, že polymerizační iniciační systém obsahuje alespoň jednu sloučeninu vybranou z dialkylperoxydikarbonátů, peroxy-terc-alkanoátů a diacylperoxidů, a že se používá alespoň jeden rychlý zastavovač vybraný ze stabilních volných radikálů nitroxidového typu.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zastavovač se vybere z nitroxidů obecného vzorce I



(I)

kde skupiny Y^1 až Y^6 , které mohou být shodné nebo odlišné, reprezentují atom vodíku, lineární nebo větvený alkylový radikál, který vykazuje 1 až 10 atomů uhlíku, cykloalkylový radikál, který vykazuje 3 až 20 atomů uhlíku, atom halogenu, kyano- radikál, fenylový radikál, hydroxyalkylový radikál obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, dialkoxifosfonylový radikál, difenoxifosfonylový radikál, alkoxykarbonylový radikál nebo alkoxykarbonylalkylový radikál nebo mimoto dvě nebo více skupin Y^1 až Y^6 může být spojeno s atomem uhlíku, který je nese tak, aby vznikly cyklické struktury, které mohou obsahovat jednu nebo více extracyklických funkcí vybraných z $H_2N-CH_3C(O)NH-$, $(CH_3)_2N-$ a $R^1C(O)O-$, kde symbol R^1 reprezentuje radikál založený na uhlovodících obsahujících 1 až 20 atomů uhlíku nebo mimoto může také obsahovat jeden nebo více extracyklických nebo intracyklických heteroatomů, jako je atom kyslíku nebo dusíku.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že nitroxidy jsou používány jako takové nebo ve formě kompozic.

4. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že zastavovač je 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (4-hydroxy-TEMPO).

5. Způsob podle nároků 3 a 4, **vyznačující se tím**, že 4-hydroxy-TEMPO se používá ve formě kompozic, které obsahují 0,01 až 90 hmotnostních procent 4-hydroxy-TEMPO.

6. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že zastavovač je N-terc.-butyl-1-dietylfosfono-2,2-dimetylpropylnitroxid (SG1).
- 5 7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 2 až 6, **vyznačující se tím**, že nitroxid se kombinuje s jiným zastavovačem, jako je dialkylhydroxylamin.
8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že dialkylhydroxylaminem je dietylhydroxylamin.
- 10 9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že každý alkylový radikál dialkylperoxydikarbonátu obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, s výhodou 6 až 16 atomů uhlíku.
- 15 10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že dialkylperoxydikarbonátem je di(2-ethylhexyl)peroxydikarbonát.
11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerizační iniciační systém obsahuje dialkylperoxydikarbonát a velmi rychlý peroxy-terc.-alkanoát.
- 20 12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že velmi rychlým peroxy-terc.-alkanoátem je 1,1-dimetyl-3-hydroxybutylperoxyneodekanoát.
13. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerizační iniciační systém obsahuje dialkylperoxydikarbonát a velmi rychlý peroxy-terc.-alkanoát.
- 25 14. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerizačním iniciačním systémem je směs dialkylperoxydikarbonátu nebo rychlého peroxy-terc.-alkanoátu s diacylperoxidem.
- 30 15. Způsob podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že rychlým peroxy-terc.-alkanoátem je terc.-butylperoxyneodekanoát a diacylperoxidem je dilauroylperoxid.
16. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerizačním iniciačním systémem je směs dvou rychlých peroxy-terc.-alkanoátů nebo směs velmi rychlého peroxy-terc.-alkanoátu a rychlého peroxy-terc.-alkanoátu.
- 35 17. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že velmi rychlým peroxy-terc.-alkanoátem je 1,1-dimetyl-3-hydroxybutylperoxyneodekanoát.
- 40 18. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerizačním iniciačním systémem je pomalý peroxy-terc.-alkanoát, jako je terc.-butylperoxypivalát.
19. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 18, **vyznačující se tím**, že zastavovač se používá v poměru 0,001 až 0,1 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů samotného vinylchloridu nebo ve směsi s méně než 50 % jiného vinylového monomeru, a s výhodou v poměru 0,00015 a 0,01 hmotnostních dílů.
- 45 20. Polymer a kopolymer založený na vinylchloridu, **vyznačující se tím**, že se získá použitím způsobu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 19.
- 50

Konec dokumentu
