



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.08.75 (P. 183031)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano:

Int. Cl.² C08F 6/24
C08F 14/06

Twórcy wynalazku: Waldemar Samborski, Barbara Samborska, Andrzej Tarnowski, Karol Faruga, Józef Markowski, Ryszard Krążek, Mieczysław Stós

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób wydzielania monomeru z suspensji polimeru lub kopolimeru przy polimeryzacji lub kopolimeryzacji chlorku winyłu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania monomeru z suspensji polimeru względnie kopolimeru, stosowany po zakończeniu suspensyjnej polimeryzacji lub kopolimeryzacji chlorku winyłu.

W przyjętych dotychczas sposobach polimeryzacji lub kopolimeryzacji chlorku winyłu z użyciem środków suspendujących oraz rozpuszczalnych w monomerze inicjatorów polimeryzacji, proces polimeryzacji względnie kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze 50 do 70°C i pod ciśnieniem 8—12 atn uzyskując stopień przereagowania 80—90%. O zakończeniu procesu polimeryzacji względnie kopolimeryzacji wnioskuje się zwykle na podstawie nagłego spadku ciśnienia w autoklawie, a praktycznie polimeryzację prowadzi się do osiągnięcia określonego w podanych granicach stopnia przereagowania.

Po zakończeniu polimeryzacji następuje kolejny etap polegający na usuwaniu nieprzereagowanego chlorku winyłu znajdującego się w suspensji, zarówno w jej składniku ciekłym jak też stałym. Znany jest sposób w tym zakresie opisany w artykule Lyle F. A. Albrightea „Vinyl Chloride Polymerization by suspension Process, Yields Polyvinyl Chloride Resins”, Chemical Engineering June 5. 1967 str. 149 według którego po zakończeniu reakcji suspensję spuszcza się z reaktora do rozprężalnika, w którym oddziela się nieprzereagowany monomer od wody i polimeru. Około 10% monomeru znajduje się rozpuszczone w cząstkach polime-

2

ru. Pozostały monomer występuje jako faza zdyspergowana w wodzie albo w postaci fazy parowej nad suspensją.

Oddzielenie rozpuszczonego monomeru jest trudne, ponieważ musi on dyfundować poprzez cząstki w sposób zależny od czasu i temperatury. Gdy suspensja znajduje się w rozprężalniku stosuje się zwykle rozprężenie i odpędzanie. Szybkość z jaką usuwany jest monomer i pewna ilość wody zależy od wydajności pomp próżniowych i od temperatury w zbiorniku. Należy zapewnić dopływ ciepła, gdyż odparowanie mogłoby obniżyć temperaturę środowiska. Parę wprowadza się zwykle bezpośrednio do suspensji, lecz należy uważać, aby nie spowodować rozkładu produktu.

Znany jest sposób według opisu patentowego RFN 1 248 943, w którym opisano periodyczne usuwanie lotnych zanieczyszczeń z wodnych dyspersji przez przepuszczanie pary wodnej przez wrzącą dyspersję polimeru. Powstająca mieszanina pary wodnej z pianą dyspersji zostaje zniszczona przy odpowiednich szybkościach przepływu pary wodnej na skutek szybkiego obniżenia ciśnienia, po czym oddziela się parę od zbitą piany dyspersji i zbitą pianę zawraca się z powrotem do wrzącej dyspersji polimeru.

Znany jest również sposób usuwania nieprzereagowanego chlorku winyłu opisany w opisie patentowym RFN 2 331 895. Sposób ten charakteryzuje się tym, że polimer ogrzewa się do temperatury za-

wartej między temperaturą zeszklenia, wynoszącą dla polichloroku winylu około 80°C a temperaturą 180°C przez bezpośrednią kondensację pary wodnej na polimerze, przetrzymuje się polimer w tej temperaturze przez wystarczający czas w celu usunięcia większej części obecnego w nim monomeru lub monomerów i schładza się polimer poniżej temperatury jego zeszklenia przez odparowanie skondensowanej na nim pary wodnej.

We wszystkich znanych sposobach obróbkę cieplną dyspersji zawierającej monomer zmierzającą do wydzielenia tego monomeru prowadzi się poza reaktorem polimeryzacji, w osobnych urządzeniach, do których wprowadza się ją po rozprężeniu środowiska polimeryzacji. Natomiast w trakcie rozprężania, w reaktorze polimeryzacji jest ona chłodzona zarówno przez przepływ odbieranie ciepła jak i na skutek oddawania ciepła na odparowanie nieprzereagowanego monomeru.

Stosowanie obróbki termicznej suspensji zawierającej zawiesinę polichloroku winylu lub kopolimerów z chlorkiem winylu w zakresie temperatur powyżej temperatury zeszklenia polichloroku winylu wpływa ujemnie w szczególności na własności stabilności termicznej tego polimeru a ponadto powoduje zmianę struktury ziarna polimeru co utrudnia dyfuzję chloru winylu rozpuszczonego w polichloroku winylu. W temperaturach powyżej 80°C polichlorek winylu ulega rozkładowi, którego szybkość wzrasta ze wzrostem temperatury.

Polichlorek winylu o obniżonej stabilności termicznej powoduje wiele niedogodności w procesie przetwórczym. Przede wszystkim prowadzi w tym procesie do większego zużycia stabilizatorów termicznych na masę przetwarzanego polimeru. Wyroby otrzymane na bazie polichloroku winylu o obniżonej stabilności termicznej wykazują obniżone własności wytrzymałościowe, obniżone własności dielektryczne oraz cechuje je niższa wytrzymałość cieplna.

Celem wynalazku jest sposób wydzielania chloru winylu z suspensji polimeru lub kopolimeru chloru winylu, po zakończeniu reakcji polimeryzacji, który pozwalałby na uzyskanie suspensji o minimalnej zawartości chloru winylu przy jednoczesnym odzyskaniu wydzielonego chloru winylu oraz zapewnieniu pożądanej jakości końcowego produktu.

Stwierdzono, że cel ten zostaje osiągnięty, gdy z chwilą zakończenia procesu polimeryzacji zacznie się prowadzić rozprężanie ciśnieniowe chloru winylu przy jednoczesnym intensywnym pośrednim podgrzewaniu suspensji i podgrzewanie to kontynuuje się nadal podczas rozprężania w warunkach podciśnienia, wywołanego działaniem pomp próżniowych, do czasu osiągnięcia temperatury wyższej od temperatury polimeryzacji i osiągnięciu stanu wrzenia wody w suspensji pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego w końcowym stadium odgazowania. Ta końcowa temperatura nie osiąga 80°C to znaczy temperatury zeszklenia polichloroku winylu wynoszącej około 80°C. W tym wypadku ciśnienie w autoklawie musi się utrzymywać poniżej 0,48 ata. Odgazowanie w tych warunkach winno być prowadzone w ciągu co najmniej 15 minut.

Usunięty z suspensji chlorek winylu zostaje odprówadzony do oczyszczania i wykrapłania w znany sposób a następnie jest zwracany do procesu polimeryzacji.

Odgazowana suspensja, po ewentualnym schłodzeniu, poddawana jest w znany sposób odwadnianiu i suszeniu. Proces polimeryzacji i odzysku nieprzereagowanego chloru winylu odbywa się w jednym cyklu produkcyjnym bez stosowania dodatkowych urządzeń do obróbki cieplnej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskanie odgazowanej suspensji o zawartości chloru winylu nieprzekraczającej 0,2% wagowo, w odniesieniu do suchej masy polimeru. Dzięki temu odzyskana zostaje cała ilość chloru winylu stanowiąca różnicę między zawartością 2,5%, osiąganą przy odgazowaniu prowadzonym dotychczasowym sposobem a zawartością 0,2% osiąganą przy odgazowaniu prowadzonym według wynalazku. Jednocześnie ulega ograniczeniu do minimum emisja chloru winylu do atmosfery na stanowiskach pracy.

Po wysuszeniu suspensji odgazowanej w sposób według wynalazku polimer zawiera nie więcej niż 0,05% wagowo chloru winylu. Stwierdzono także, że stosowanie sposobu odgazowania suspensji według wynalazku nie wpływa na zmianę własności użytkowych polimerów.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 10 m³ zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz grzewczo-chłodzący oraz aparaturę kontrolno-pomiarową wprowadzono 4540 l wody zdemineralizowanej o temperaturze około 30°C. Następnie dodano 560 litrów 1% wodnego roztworu metylocelulozy i 9,25 kg tlenku lauroilu oraz niejonowy modyfikator napięcia międzyfazowego w ilości 0,06% wagowo w stosunku do monomeru. Sprawdzono szczelność autoklawu przez napełnienie go azotem do ciśnienia 12 atm.

Następnie rozprężono azot i usunięto gazy inertne obniżając ciśnienie w autoklawie do 0,2 ata. Ciśnienie to utrzymywano przez 15 minut. Z kolei wprowadzono do autoklawu 3700 kg chloru winylu o temperaturze około 30°C. Zawartość autoklawu podgrzano w czasie 1 godziny do temperatury polimeryzacji 52°C. Po osiągnięciu tej temperatury ciśnienie w autoklawie wynosiło 8,6 ata.

W ciągu polimeryzacji temperatura była utrzymywana automatycznie na stałym poziomie z dokładnością nie mniejszą niż $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Po upływie 11 godzin 35 minut ciśnienie w autoklawie spadło do 7 ata. Rozpoczęto wówczas prowadzenie odgazowania w sposób według wynalazku, to jest równocześnie z rozprężaniem suspensji podgrzewano ją. Po upływie 20 minut ciśnienie w autoklawie spadło do 1 ata.

Dalsze usuwanie monomeru kontynuowano przy pomocy pomp próżniowych w dalszym ciągu ogrzewając zawartość autoklawu. Po upływie 1 godziny 30 minut od chwili rozpoczęcia odgazowania temperatura suspensji osiągnęła temperaturę bliską 80°C. Ciśnienie w autoklawie wynosiło wówczas 0,45 ata i następowało wrzenie wody. Te warunki ciśnienia i temperatury utrzymywano w czasie 30

minut a następnie zlikwidowano podciśnienie azotem i rozpoczęto chłodzenie suspensji. Po 30 minutach chłodzenia temperatura suspensji wynosiła 36°C. Pobrano z autoklawu próbkę suspensji dla oznaczenia zawartości chlorku winylu. Stopień przereagowania monomeru wynosił 88,0%.

Wydzielony chlorek winylu kierowano do oczyszczenia skąd był zawracany do procesu polimeryzacji. Zawartość autoklawu przetłoczono do zbiorników instalacji odwodnienia i suszenia. Po wysuszeniu pobrano próby produktu w celu oznaczenia jego własności.

Uzyskano następujące wyniki:

- Zawartość chlorku winylu w suspensji po odgazowaniu, w odniesieniu do suchego polichlorku winylu — 0,142% wag.
- liczba K — 68,0
- Ciężar nasypowy (luźny) — 485 g/l
- Chłonność plastifikatora — 115 g/100 g pcw
- Zawartość ziaren większych od 200 mikronów — 0,2% wag.
- Zawartość ziaren mniejszych od 60 mikronów — 0,8% wag.
- Stabilność termiczna folii miękkich w temp. 180°C — 30 minut
- Elektryczna oporność właściwa skrośna — $7,5 \cdot 10^{15}$ om · cm

Produkt nadawał się do wytwarzania wyrobów twardych i zmięczonych.

Przykład I. — porównawczy.

Wykonano załadunek autoklawu oraz przeprowadzono polimeryzację w sposób identyczny jak w poprzednim przykładzie. Po upływie 12 godz. ciśnienie w autoklawie spadło do 7 ata. Polimeryzację zakończono chłodząc zawartość autoklawu i jednocześnie rozprężając nieprzereagowany chlorek winylu.

Po upływie 1 godziny 25 minut ciśnienie w autoklawie spadło do 1,1 ata a temperatura suspensji wynosiła 39°C. Chłodzenie autoklawu przerwano i kontynuowano odgazowanie chlorku winylu przy pomocy pomp próżniowych pod ciśnieniem 0,3 ata w czasie 30 minut.

Podciśnienie w autoklawie zlikwidowano azotem i pobrano próbkę suspensji. Stopień przereagowania monomeru wynosił 87,5%. Dalsze postępowanie z wydzielonym monomerem i odgazowaną suspensją było analogiczne do sposobu według poprzedniego przykładu.

Z wysuszonego produktu pobrano próbki w celu oznaczenia jego własności.

Uzyskano następujące wyniki oznaczeń:

- Zawartość chlorku winylu w suspensji po odgazowaniu, w odniesieniu do suchego polichlorku winylu — 2,912% wag.
- Liczba K — 68,2
- Ciężar nasypowy (luźny) — 480 g/l
- Chłonność plastifikatora — 115 g/wag. pcw
- Zawartość ziaren większych od 200 mikronów — 0,2% wag.

- Zawartość ziaren mniejszych od 60 mikronów — 0,6% wag.
- Stabilność termiczna folii miękkiej w temp. 180°C — 30 minut
- Elektryczna oporność właściwa skrośna — $7,5 \cdot 10^{15}$ om · cm

Produkt nadawał się do wytwarzania wyrobów twardych i zmięczonych.

Przykład II. Do autoklawu o pojemności 10 m³ zaopatrzonego w mieszkadło, płaszcz grzewczo-chłodzący oraz aparaturę kontrolno-pomiarową wprowadzono 4200 l wody zdemineralizowanej o temperaturze około 30°C. Następnie dodano 720 l 1% wodnego roztworu metylocelulozy, 5,2 kg nadtlenku lauroilu, niejonowy modyfikator napięcia powierzchniowego w ilości 0,09% wag. w stosunku do chlorku winylu oraz 160 kg rozpuszczalnego w chlorku winylu kopolimeru etylenu i octanu winylu. Następnie sprawdzono szczelność autoklawu przez napełnienie go azotem do ciśnienia 12 atn.

Po rozprężeniu azotu usunięto gazy inertne obniżając ciśnienie w autoklawie do 0,2 ata. Ciśnienie to utrzymywano przez 15 minut. Z kolei do autoklawu wprowadzono 3600 kg chlorku winylu o temperaturze około 30°C. Zawartość autoklawu mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C w celu rozpuszczenia kopolimeru etylenu i octanu winylu w chlorku winylu a następnie zawartość autoklawu ogrzano do temperatury 58°C w czasie 1 godz i 30 minut.

Po osiągnięciu temperatury reakcji ciśnienie w autoklawie wynosiło 9,1 ata. W czasie reakcji temperatura była utrzymywana automatycznie na stałym poziomie z dokładnością $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Po upływie 9 godzin 35 minut ciśnienie w autoklawie obniżyło się do 7,0 ata. Rozpoczęto wówczas odgazowywanie nieprzereagowanego chlorku winylu w sposób według wynalazku, to jest równocześnie z rozprężaniem rozpoczęto intensywne podgrzewanie suspensji. Po upływie 18 minut ciśnienie w autoklawie spadło do 1,0 ata.

Dalsze usuwanie monomeru prowadzono pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, przy pomocy pomp próżniowych, w dalszym ciągu podgrzewając zawartość autoklawu. Po upływie 1 godziny 35 minut od chwili rozpoczęcia odgazowywania temperatura suspensji osiągnęła temperaturę bliską 80°C. Ciśnienie w autoklawie wynosiło wówczas około 0,45 ata i zachodziło intensywne wrzenie wody. Te warunki ciśnienia i temperatury utrzymywano w ciągu 30 minut a następnie zlikwidowano podciśnienie azotem. Zawartość autoklawu przetłoczono do zbiornika stokażowego instalacji odwadniania i suszenia, gdzie suspensja została schłodzona do temperatury około 30°C.

Przed opróżnieniem z autoklawu pobrano próbkę suspensji kopolimeru szczepionego chlorku winylu na kopolimerze etylenu i octanu winylu, w celu oznaczenia zawartości chlorku winylu. Stopień przereagowania chlorku winylu wynosił 88,6%, natomiast kopolimer etylenu i octanu winylu przereagował całkowicie. Wydzielony chlorek winylu kie-

rowano do oczyszczenia, skąd był zawracany do procesu kopolimeryzacji.

Po odwodnieniu suspensji i wysuszeniu produktu pobrano próbkę w celu oznaczenia jego własności.

Uzyskano następujące wyniki:

- Zawartość chlorku winylu w suspensji kopolimeru po odgazowaniu, w odniesieniu do suchego kopolimeru szczepionego — 0,121% wag.
- Zawartość kopolimeru etylenu i octanu winylu w kopolimerze szczepionym — 4,8% wag.
- Liczba K — 65,1
- Ciężar nasypowy (luźny) — 550 g/l
- Chłonność plastifikatora — 80,5 g/wag. pcw
- Zawartość ziaren większych od 200 mikronów — 0,5% wag.
- Zawartość ziaren mniejszych od 60 mikronów — 41,9% wag.
- Stabilność termiczna folii miękkich w temp. 180°C — 40 minut

Produkt nadawał się do wyrobu profili twardych o podwyższonej udarności i mrozoodporności.

Przykład II. — porównawczy

Wykonano załadunek autoklawu oraz przeprowadzono reakcję kopolimeryzacji jak w przykładzie poprzednim (II). Po upływie 9 godzin 45 minut ciśnienie w autoklawie spadło do 7,0 ata. Rozpoczęto wówczas odgazowywanie nieprzereagowanego chlorku winylu chłodząc jednocześnie zawartość autoklawu. Po upływie 1. godziny 45 minut ciśnienie w autoklawie spadło do 1,0 ata a temperatura suspensji wynosiła 45°C.

Chłodzenie autoklawu przerwano i kontynuowano odgazowanie przy pomocy pomp próżniowych pod ciśnieniem 0,35 ata w czasie 30 minut. Następnie podciśnienie zlikwidowano azotem. Pobrano próbkę suspensji kopolimeru w celu oznaczenia zawartości chlorku winylu. Stopień przereagowania chlorku winylu wynosił 88,4% wag. Dalsze postępowanie z suspensją i wydzielonym chlorkiem winylu było analogiczne jak w przykładzie poprzednim (II).

Po odwodnieniu i wysuszeniu pobrano próbkę kopolimeru szczepionego w celu oznaczenia jego własności.

Uzyskano następujące wyniki:

- 5 — Zawartość chlorku winylu w suspensji po odgazowaniu, w odniesieniu do masy suchego kopolimeru szczepionego — 2,242% wag.
- 10 — Zawartość kopolimeru etylenu i octanu winylu w kopolimerze szczepionym — 4,7% wag.
- Liczba K — 64,9
- 15 — Ciężar nasypowy (luźny) — 550 g/l
- Chłonność plastifikatora — 78,5 g/wag. pcw
- Zawartość ziaren większych od 200 mikronów — 0,4%
- Zawartość ziaren mniejszych od 60 mikronów — 42,5%
- 20 — Stabilność termiczna folii miękkich w temperaturze 180°C — 40 minut

Produkt nadawał się do wyrobu folii twardych o podwyższonej udarności i mrozoodporności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania monomeru z suspensji polimeru lub kopolimeru przy polimeryzacji lub kopolimeryzacji chlorku winylu, w której po osiągnięciu odpowiedniego stopnia przereagowania rozpręża się zawartość reaktora polimeryzacji aż do ciśnienia niższego niż atmosferyczne, na drodze odgazowania monomeru z wrzącej suspensji, **znamienny tym**, że zawartość reaktora polimeryzacji ogrzewa się do osiągnięcia stanu wrzenia równocześnie z jej rozprężaniem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że doprowadza się do stanu wrzenia wodę w suspensji w temperaturze wyższej od temperatury polimeryzacji nie osiagającej jednak temperatury zeszklenia polichlorku winylu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawartość reaktora polimeryzacji utrzymuje się w stanie wrzenia co najmniej przez 15 minut.