



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 01 81
(21) PV 11-81

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 07 84

217 083

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 114/06

// C 08 K 5/09

(75)

Autor vynálezu ZDRAŽIL JOSEF ing., BRNO
DOSTÁL IVAN, TETČICE U BRNA
NOVOTNÁ VĚRA, BRNO

(54) Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu

Vynález se týká suspenzní polymerace vinylchloridu. Soli mastných kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy s alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou či více-mocných kovů, vytvořená in situ, jsou účinné již v koncentraci 0,002 až 0,2 % hmotnostních, vztaženo na vinylchlorid.

Přihláška vynálezu se týká způsobu výroby polyvinylchloridu suspenzní polymerací.

V čs. autorském osvědčení č. 211 935 je popsán způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku v míchaném reaktoru, při níž je monomer dispergován ve vodné fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy, tensidu a dalších přísad, přičemž alespoň 2 % hmotnostní tensidů v polymerační směsi jsou soli karboxylových kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou vícemocných kovů.

Tensidy se používají jako sekundární emulgátory při polymeraci vinylchloridu ke zvýšení poresity částic polyvinylchloridu.

Požadovaná poresita je odvislá od K-hodnoty polymeru a způsobu jejího zpracování. Při zpracování polymeru se změkčovadly je výhodnější vyšší poresita. Při přípravě polymeru s K-hodnotou 70 je pro dosažení poresity cca 0,29 ml/g třeba použít běžně známé sekundární emulgátory v množství alespoň 1 g na kg vinylchloridu v polymerační směsi. Pro dosažení vyšších poresit je třeba zvyšovat koncentraci sekundárního emulgátoru až na 1,5 až 2 g na kg vinylchloridu. Jsou sice známy tensidy uvedeného typu, například sorbitanoleáty, glyceridy kyseliny olejové, tedy odvozené od nenasycených mastných kyselin, které jsou poněkud účinnější, ale jejich nevýhodou je retardační vliv na polymeraci. Pro dosažení stejné konverze a doby polymeračního cyklu je proto nutné zvýšit koncentraci iniciátorů až o 20 %, případně více.

Z těchto obvyklých koncentrací tensidů se vycházelo i při použití nerozpustných solí nenasycených mastných kyselin s kationty dvou a vícemocných kovů. Nejprve bylo zjištěno, že tyto tensidy účinkují ve směsích známých tensidů a jejich účinek se projeví i v tomto případě, jestliže tyto soli tvoří alespoň 2 % hmotnostní tensidů v polymerační směsi.

Při dalších pokusech však bylo překvapivě zjištěno, že i při tak nízkém a dokonce ještě nižším obsahu solí nenasycených mastných kyselin s kationty dvou a vícemocných kovů v reakční směsi mají už tyto soli takový účinek, na poresitu částic polyvinylchloridu, že použití dosud známých tensidů je zbytečné.

Předmětem vynálezu je způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku v míchaném reaktoru, při níž je monomer dispergován ve vodné fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy, solí karboxylových kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou a vícemocných kovů a dalších přísad, při kterém polymerační směs obsahuje 0,0002 až 0,2 % hmotnostních, vztaženo na vinylchlorid, solí mastných kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou či vícemocných kovů, vytvořenými s výhodou reakcí nenasycených mastných kyselin se solemi dvou či vícemocných kovů in situ přímo v polymeračním reaktoru.

Při postupu dle vynálezu jsou nerozpustné anionaktivní tensidy podstatně účinnější než dosud užívané tensidy, takže stejného účinku se dosáhne při až stonásobně menší koncentraci. Získaný polymer je čistší. Nerozpustné aniontové tensidy odvozené od kyselin s jednou dvojnou vazbou prakticky neretardují polymeraci. Obvykle používané sekundární emulgátory jsou připravovány zpravidla náročnou technologií. Nerozpustné anionaktivní lze použít jako substance nebo je připravovat in situ v polymeračním autoklávu, což je zvláště výhodné při použití nejnižších účinných koncentrací. Zůstávají zakotveny a pravidelně rozděleny v polymerních částicích, což příznivě ovlivňuje zpracovatelské vlastnosti.

Vhodnou kyselinotvornou složkou nerozpustných anionaktivních tensidů jsou mono- nebo dikarboxylové kyseliny rozvětvené nebo nerozvětvené s počtem uhlíkových atomů vyšších než osm, obsahujících jednu nebo více dvojných vazeb nebo trojnou vazbu, například kyselina olejová, lineolová, linolenová, stearolová a podobně. Mohou v řetězci obsahovat další funkční skupiny například hydroxylovou, epoxidovou a podobně. Tyto kyseliny nemusí být použity v čisté formě, mohou být použity technické nebo záměrně připravené směsi nebo směsi získané štěpením tuků a olejů, například lněného, řepkového, sojového, slunečnicového oleje a podobně. Karboxylové kyseliny je možné dávkovat do vodné fáze nebo rozpuštěné ve vinylchloridu případně jiných rozpouštědlech nebo jako vodorozpustné soli. Pro optimalizaci účinku je účelné znát složení použité směsi kyselin. Pokud jsou ve směsi nasycené kyseliny, je třeba počítat s tím, že účinek klesá s jejich obsahem.

Vhodnými kationty pro přípravu nerozpustných, anionaktivních tensidů jsou dvou a vícemocné kovy, jako hořčík, vápník, baryum, cín, olovo a podobně. Při přípravě in situ je lze použít jako kysličníky, hydroxydy nebo vodorozpustné soli. Jestliže se vychází z kysličníků nebo hydroxidů, je výhodné použít je ve větším množství než je stechiometrické. Pro dosažení plného účinku během polymerace a potlačení retardačního vlivu nenasycených vazeb je třeba zajistit, aby pH během celé polymerace bylo větší než 7. Toho se dosáhne použitím vhodných regulátorů pH nebo hydroxidů, dávkovaných na začátku nebo v průběhu polymerace. Nerozpustné anionaktivní tensidy mohou být připraveny na začátku nebo v průběhu polymerace. V případě potřeby je možno potlačit účinek solí na zvýšení porosity a vyvolat retardační působení kyselin úpravou pH během polymerace do kyselé oblasti.

Použití nerozpustných anionaktivních tensidů není omezeno polymerační teplotou, režimem polymerace a mícháním lze použít obvyklé iniciátory polymerace, například organické peroxidy s vhodnou rychlostí rozpadu. Jako makromolekulární emulgátory lze použít vodorozpustné étery celulózy, například methylcelulózu, hydroxypropylcelulózu, methylhydroxypropylcelulózu, hydroethylcelulózu, polyvinylalkohol s obsahem acetátových skupin nad 10 %, želatinu, zmýdelněné kopolymery vinylacetátu s olefiny a podobně, případně směsi makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy. Jejich účinnost není ovlivněna, jestliže se polymerace provádí za přítomnosti malého množství kyslíku, vodorozpustných peroxidů, například ter.butylhydroperoxidu, persíranů vodíku a podobně, nebo je-li použit odpěňovač dávkovaný na začátku nebo během polymerace, nebo při použití přenašečů, srážedel, antioxidantů, inertních plynů, případně jiných látek.

Uvedené příklady ukazují výhody použití ve vodě nerozpustných anionaktivních tensidů při suspenzní polymeraci vinylchloridu. Nevyčerpávají však samozřejmě všechny možnosti.

Příklad 1

Při teplotě 56,5 až 57,5 °C byly provedeny suspenzní polymerace, při nichž byly jako makromolekulární emulgátory použity vodorozpustné étery celulózy v koncentraci 0,94 g na kg vinylchloridu, jako iniciátor byl použit dicetylperoxidikarbonát v koncentraci 1,7 mM na kg vinylchloridu, otáčky míchadla byly 300 za minutu. Jako tensid byly použity karboxylové kyseliny získané ze lněného oleje v koncentraci 0 až 0,2 g na kg vinylchloridu dávkované jako roztok v xylenu, vápenatá sůl byla připravena in situ dávkováním 0,15 g kysličníku vápenatého na kg vinylchloridu. Vlastnosti polymerů jsou uvedeny v následující tabulce.

Již při koncentraci karboxylových kyselin, 0,002 až 0,005 g na kg vinylchloridu je patrný růst porosity částic a jejich morfologie.

Tabulka

Koncentrace karboxylových kyselin v g na kg VC	Střední velikost částic v μ	Sypná hmotnost v g/L	Porosita ml/g
0,000	150	605	0,16
0,002	160	600	0,18
0,005	170	580	0,20
0,01	163	560	0,22
0,02	148	550	0,24
0,04	142	536	0,26
0,2	132	518	0,30

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob suspenzní polymerace vinylchloridu za tlaku v míchaném reaktoru, při níž je monomer dispergován ve vodné fázi za přídavku iniciátorů polymerace, makromolekulárních emulgátorů lyofilní povahy, solí karboxylových kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou či vícemocných kovů a dalších přísad, vyznačený tím, že polymerační směs obsahuje 0,0002 až 0,2 % hmotnostních, vztaženo na vinylchlorid, solí mastných kyselin s 8 až 30 uhlíkovými atomy a alespoň jednou nenasycenou vazbou s kationty dvou či vícemocných kovů, vytvořenými s výhodou reakcí nenasycených mastných kyselin se solemi dvou či vícemocných kovů in situ přímo v polymeračním reaktoru.