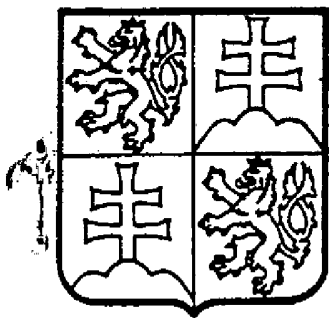


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 1599-92
(13) A3
(51) C 08 F 2/18
C 08 F 4/32
C 08 F 10/00

(22) 27.05.92
(32) 31.05.91
(31) 91/9101674
(33) SE
(40) 16.12.92

- (71) Berol Nobel AB, Stenungsund, SE;
- (72) Claes Lundin, Saltsjö-Boo, SE;
Berit Simonsson, Vällingby, SE;
- (54) **Vodná suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, způsobu její přípravy a zařízení k provedení tohoto způsobu**
- (57) Způsob přípravy vodné suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, zařízení pro tuto přípravu, suspenze iniciátoru a použití této suspenze při polymeraci ethylenově nenasycených monomerů. Způsob zahrnuje zahřátí iniciátoru na jeho teplotu tání; jemné rozptýlení iniciátoru, nacházejícího se v tekutém stavu, ve vodě; a rychlé ochlazení směsi, provedené tak, že se iniciátor nenachází v tekutém stavu déle než asi 5 minut. Suspenze iniciátoru má velmi malé částice a také úzkou distribuci velikostí těchto částic, přičemž alespoň 50 % hmotnosti částic iniciátoru je menších než 5 μm a alespoň 90 % hmotnosti částic iniciátoru je menších než 10 μm .

028908	27. V. 92	ÚŘAD PRŮMYŠLENÝCH A OBLEVNÝCH PŘÍL.
--------	-----------	--

Vodná suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, způsob její přípravy a zařízení k provedení tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká vodné suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, způsobu přípravy této suspenze, zařízení určeného k přípravě této suspenze a použití této suspenze při polymeraci.

Dosavadní stav techniky

Polymerace ethylenově nenasycených monomerů, jakým je například vynilchlorid, je často prováděna ve vodné suspenzi a je iniciována tepelným rozkladem rozpustných monomerních, volné radikály poskytujících sloučenin, například tepelným rozkladem organických peroxidů a azosloučenin. Často je výhodné zavádět do polymerační směsi iniciátor ve formě vodné suspenze obsahující malé částice pevného iniciátoru.

Suspenze peroxidu pro přípravu PVC jsou popsány například v " PVC-Herstellung unter Anwendung von Peroxid-Suspensionen ", W.F: Verhelst a kol. Kunststoffe 70 (1980) 4, strany 224-228.

Peroxidové suspenze, jejich příprava a složení jsou popsány také v několika patentech.

Jako příklady patentů, které se týkají této problematiky mohou být uvedeny následující patenty.

Patent GB 2 068 009 popisuje vodnou suspenzi pevného, volné radikály poskytujícího iniciátoru, přičemž tato suspenze obsahuje rozličné neionogenní emulgátory.

Patent EP 106 627 popisuje způsob přípravy vodné suspenze pevného organického peroxidu, přičemž tento způsob zahrnuje míchání peroxidu, ochranného koloidu, povrchově aktivního činidla a vody při teplotě vyšší než je teplota tání peroxidu.

Hlavními požadavky, které jsou na tyto suspenze iniciátoru kladeny, jsou jejich snadná manipulovatelnost a dostatečná skladovatelnost. Dále by tyto suspenze neměly mít negativní vliv na polymerační procesy nebo na produkované polymery. Rovněž je důležité, aby samotný způsob přípravy suspenze neměl škodlivý vliv na obsah aktivního iniciátoru.

Nyní bylo zjištěno, že je možné získat suspenzi obsahující menší částice iniciátoru a užší distribuci velikostí těchto částic, než bylo možné získat dříve, přičemž v uvedené iniciátorové suspenzi zůstává zachován vysoký obsah aktivního iniciátoru.

Iniciátorové suspenze podle vynálezu mají vynikající stabilitu a malé částice iniciátoru a úzká distribuce velikostí těchto částic iniciátoru v suspenzi umožňují rychlé a stejnoměrné rozdělení tohoto iniciátoru do jednotlivých kapiček monomeru při polymeraci. Výsledkem je, že pryskyřicové částice připraveného polymeru mají skoro stejnou velikost a vykazují velmi malý počet tak zvaných rybích ok.

Podstata vynálezu

Vynález se týká zlepšeného způsobu přípravy vodné suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, jehož

podstata spočívá v tom, že zahrnuje:

- (a) ohřívání uvedeného iniciátoru na jeho teplotu tání;
- (b) jemné rozptýlení iniciátoru nacházejícího se v roztaveném stavu ve vodě, výhodně v přítomnosti jednoho nebo více emulgátorů a jednoho nebo několika ochranných koloidů;
- (c) rychlé ochlazení směsi, které je provedeno tak, že iniciátor je v roztaveném stavu po dobu kratší než asi 5 minut, výhodně kratší než asi 3 minuty. Zvláště výhodné je nacházeli se iniciátor v tekutém stavu dobu kratší než asi jedne minuta a nejvýhodnější je, nacházeli se iniciátor v tomto stavu méně než asi 30 sekund. Výhodné je také ochladit iniciátor na teplotu o asi 20 °C nižší, než je jeho teplota tání, a ještě výhodnější je ochladit ho na teplotu o 30 °C nižší, než je jeho teplota tání.

Krátké setrvání iniciátoru v tekutém stavu má za následek, že získané drobné kapičky se jemně rozptýlí za tvorby suspenze a nemají čas se spojit před jejich převedením do pevného stavu způsobeného ochlazením. Ochlazení je obvykle vhodné provádět tak rychle, že přechod kapiček z tekutého stavu do stavu pevného trvá asi 2 minuty, výhodně asi 1 minutu potom, co byly jemně rozptýleny ve vodě. Zejména je výhodné provádět ochlazení takovým způsobem, aby přechod částic do pevného stavu trval nejvýše asi 30 sekund, v nejvýhodnějším případě pak maximálně asi 20 sekund. Nicméně tyto časové periody jsou velmi přibližné a závisí mimo jiné i na účinnosti emulgátorů v systému. Iniciátor musí být v tekutém stavu v případě, že má být rozptýlen ve vodě, ale na druhé straně je výhodné, nacházeli se v tomto stavu co nejkratší dobu. Nejkratší časová perioda, během které se iniciátor nachází v tekutém stavu, závisí na účinnosti zařízení, které je pro přípravu iniciátorové suspenze použito.

V důsledku krátké časové periody, kdy se iniciátor na-

cháží v tekutém stavu, se pouze bezvýznamné množství aktivního iniciátoru ztratí tepelným rozkladem. Čas, kdy se teplota pohybuje na teplotě tání nebo nad ní, je vhodně regulován tak, že se během působení této teploty rozloží méně než 2 %, výhodně méně než 1 %, výhodněji méně než 0,5 % a nejvýhodněji méně než 0,2 %, aktivního iniciátoru. Je známé, že rozklad volné radikály tvořících iniciátorů, zejména peroxidů, je z kinetického hlediska obecně považován za reakci prvního řádu, což znamená, že přibližně odpovídá následující obecné rovnici :

$$k \cdot t = -\ln(P_t/P_0) \quad (I)$$

kde k znamená rychlostní konstantu uvedené reakce,

t znamená čas,

P_t znamená množství iniciátoru v čase t a

P_0 znamená počáteční množství iniciátoru.

Čas t , ve kterém zbývá určitá část x iniciátoru při určité teplotě, může pak být dán vztahem :

$$t = t_h \cdot \ln x / \ln 2 \quad (II)$$

kde t_h znamená poločas rozkladu iniciátoru při odpovídající teplotě. S ohledem na stabilitu iniciátoru by čas při teplotách rovných teplotě tání iniciátoru nebo vyšších neměl překročit čas t , který lze vypočítat z uvedeného obecného vztahu (II), jestliže se za x dosadí do uvedeného vztahu hodnota asi 0,98, výhodně potom hodnota asi 0,99. Výhodnější potom je , když uvedený čas nepřekročí čas t , který lze vypočítat z uvedeného vztahu po dosazení hodnoty 0,995 za x a v nejvýhodnějším případě po dosazení hodnoty asi 0,998. To tedy znamená, že v případě, kdy se má rozložit

méně než asi 1 % iniciátoru majícího poločas rozkladu při teplotě tání asi 30 minut, to znamená v případě, kdy x je rovno asi 0,99 a t_h je rovno asi 30 minut, by čas při teplotě tání neměl překročit asi 30 sekund. V případě, že iniciátor má poločas rozkladu asi 4 hodiny, je dostačující s ohledem na stabilitu, když uvedený čas nepřekročí asi 3,5 minuty.

Nejprve je vhodné smíchat pevný iniciátor s vodou za vzniku hrubé suspenze a tuto směs potom ohřát na teplotu tání uvedeného iniciátoru. Emulgátory a ochranné koloidy je vhodné přidat do uvedené suspenze ještě před zahříváním. Tento postup například znamená, že teplo, které se uvolňuje při rozkladu iniciátoru je rozděleno do celé směsi, což vede k tomu, že nekontrolovatelný vzrůst teploty a rychlý rozklad působí proti sobě. Jemné rozptýlení iniciátoru je vhodně prováděno pomocí homogenizace hrubé suspenze v zahřátém stavu. K uvedené homogenizaci lze použít metodu protékání disperze úzkými průchody a/nebo ultrazvuk. Výhodný způsob homogenizace zahřáté hrubé suspenze zahrnuje proudění skrze jeden nebo několik otvorů, přičemž se tlakový spád vhodně pohybuje od asi 3 000 do asi 150 000 kPa, výhodně od asi 10 000 do asi 30 000 kPa. Vhodné otvorové homogenizátory jsou komerčně dostupné, jako například homogenizátor typu APV Gaulin. Za účelem získání požadované rychlosti a regulace teploty při ohřívání a chlazení je výhodné provádět tyto operace prostřednictvím tepelné výměny za použití teplého resp. studeného média, jakým může být voda, například v deskovém výměníku tepla.

Výhodnější způsob přípravy vodné suspenze podle vynálezu zahrnuje :

(a) smíchání iniciátoru, emulgátoru, ochranného koloidu a vody za účelem vytvoření hrubé suspenze;

- (b) ohřátí uvedené hrubé suspenze na teplotu tání uvedeného iniciátoru dané suspenze;
- (c) homogenizaci zahřáté směsi za účelem vytvoření emulze, výhodně prováděnou na otvorovém homogenizátoru;
- (d) rychlé ochlazení emulze za účelem vytvoření suspenze pevného iniciátoru.

Suspenze podle vynálezu mohou být připraveny z pevných, volné radikály vytvářejících iniciátorů, například z peroxidů, vhodně z organických peroxidů, jakými jsou například dialkyl- nebo diaralkylperoxydy, aromatické nebo alifatické diacylperoxydy, perestery, perketaly, ketonperoxydy nebo peroxydikarbonáty, které mají výhodně teplotu tání nad asi 25 °C, výhodněji asi nad 30 °C a nejvýhodněji mají teplotu tání vyšší než asi 40 °C. Je preferováno, když poločas rozkladu iniciátoru při teplotě tání je vyšší než asi 30 minut a výhodnější je, je-li vyšší než asi 60 minut. Také je výhodné, když je iniciátor v podstatě stabilní při 0 °C, ale v případě, že tuto podmínku nasplňuje, lze použít u suspenzí aditiv, která snižují teplotu tuhnutí. Vhodnou skupinu peroxidů tvoří zejména dialkylperoxydikarbonáty, například dimyristyl-, dicetyl-, distearyl-, dicyklohexyl-, di-4-terc.butylcyklohexyl- a didecylperoxydikarbonát. Mezi další vhodné peroxydy lze zařadit dilauroyl-, bis(o-methylbenzoyl)-, didekanoyl-, 1,1'-di-hydroxydicyklohexyl- a dikumylperoxyd, 2,5-dihydroxyperoxy-2,5-dimethylhexan a di-t-butylperoxyisofthalát. Další výhodnou skupinu peroxidů tvoří dialkylestery monoperoxyoxalové kyseliny, přičemž výhodné se jeví ty, jejichž alkylová skupina v peresterové části molekuly je zastoupena terciální alkylovou skupinou mající 4 až 8 atomů uhlíku, zatímco druhá alkylová skupina je primární, normální alkylová skupina mající 18 až 28 atomů uhlíku, výhodně 18 až 24 atomů uhlíku. Tyto peroxydy jsou podrobněji popsány v patentu EP 271 462 a jako příklady těchto dialkylesterů lze uvést následující-

cí : oktadecyl(t-butylperoxy)oxalát, oktadecyl(t-pentylperoxy)oxalát, oktadecyl(t-hexylperoxy)oxalát, oktadecyl(t-heptylperoxy)oxalát, oktadecyl(t-oktylperoxy)oxalát, oktadecyl(2,4,4-trimethyl-2-pentylperoxy)oxalát, oktadecyl(1-methyl-1-cyklohexylperoxy)oxalát a odpovídající sloučeniny, jejichž alkylová skupina v esterové části molekuly je zastoupena eikosylem, dokosylem resp. tetrakosylem. Takovými to vhodnými dialkylestery jsou zejména oktadecyl(t-butylperoxy)oxalát, eikosyl(t-butylperoxy)oxalát, eikosyl(t-pentylperoxy)oxalát, dokosyl(t-butylperoxy)oxalát, dokosyl(t-pentylperoxy)oxalát, dokosyl(t-hexylperoxy)oxalát, dokosyl(t-heptylperoxy)oxalát, dokosyl(t-oktylperoxy)oxalát, dokosyl(2,4,4-trimethyl-2-pentylperoxy)oxalát a dokosyl(1-methyl-1-cyklohexylperoxy)oxalát. U zmíněných iniciátorů je preferováno použití diacylperoxidů, dialkylperoxydikarbonátů a dialkylesterů monoperoxyoxalové kyseliny. Zvláště výhodné se jeví, skládá-li se iniciátor v podstatě z jedné nebo několika následujících sloučenin : dilaurylperoxidu, dicetylperoxydikarbonátu, dimyristylperoxydikarbonátu, di-(4-t-butylcyklohexyl)peroxydikarbonátu a dokosyl(t-butylperoxy)oxalátu. Uvedený iniciátor je výhodně přidáván v takovém množství, aby konečná suspenze obsahovala asi 0,3 až asi 4 hmotnostní % aktivního kyslíku; výhodně se jeho obsah pohybuje od asi 0,5 do asi 3 % hmotnosti. Ve většině případů to znamená, že suspenze obsahuje od asi 10 do asi 60 % hmotnosti iniciátoru, výhodně od asi 20 do asi 45 % hmotnosti uvedeného iniciátoru.

Množství přidaného emulgátoru se pohybuje od asi 0,1 do asi 20 % hmotnosti (na celkovou hmotnost suspenze), výhodněji se potom toto množství pohybuje od asi 0,2 do asi 10 % hmotnosti. Těmito výhodně používanými neionogenními povrchově aktivními činidly jsou například ethoxylátové mastné alkoholy, mastné kyseliny, alkylfenoly nebo amidy mastných kyselin, nebo ethoxylátované nebo neethoxylátované glycerolestery nebo sorbitanestery mastných ky-

selin . Také mohou být použita aniontová povrchově aktivní činidla, jakými jsou například alkyl- nebo alkylarylsulfáty, -sulfonáty, -ethersulfáty, -fosfáty, nebo etherfosfáty, nebo mono- nebo diestery sulfosukcinátů. Také lze použít kationtová nebo amfoterní povrchově aktivní činidla. Uvedené emulgátory mohou být použity buď jednotlivě nebo ve směsích, ale aniontová a kationtová činidla nemohou být míchána.

Mezi ochranné koloidy, které lze použít lze zařadit polyvinylalkohol, polyvinylpyrolidon, polyakrylovou kyselinu, kopolymery akrylové kyseliny a akrylamidu nebo akrylových esterů, ve vodě rozpustné deriváty celulózy, jakými jsou hydroxyethyl- a hydroxypropyl-, methylhydroxypropyl- a ethylhydroxyethylcelulóza, methyl- a karboxymethylcelulóza, želatina, škrob a další. Množství uvedeného ochranného koloidu je zvoleno s ohledem na emulgátory a iniciátor tak, aby bylo dosaženo vhodné viskozity, jejíž hodnota se výhodně pohybuje od asi 0,02 do asi 0,6 Pas podle Brookfielda, při 20 °C a 100 min⁻¹. Obecně se toto množství pohybuje od asi 0,05 do 10 % hmotnosti, výhodně od asi 0,2 do asi 5 % hmotnosti ochranného koloidu (přičemž celá suspenze tvoří 100 % hmotnosti).

Vynález se rovněž týká vodné suspenze volné radikály tvořícího iniciátoru, přičemž tato suspenze může být připravena výše popsaným způsobem podle vynálezu. Bylo zjištěno, že je možné získat suspenzi, ve které je asi 50 % hmotnosti částic uvedeného iniciátoru menších než asi 5 μm, a ve které je současně asi 90 % částic iniciátoru menších než asi 10 μm, a v podstatě všechny částice iniciátoru jsou menší než asi 20 μm, zejména menší než asi 10 μm. Alespoň 50 % hmotnosti uvedených částic iniciátoru je výhodně menších než 3 μm a výhodněji než asi 2 μm, zatímco současně je 90 % hmotnosti těchto částic iniciátoru menších než 5 μm, výhodněji než 4 μm. Velikosti částic byly výhod-

ně stanoveny měřením prováděným pomocí laseru založeným na difrakci světla. Výhodné je, když průměrné množství aktivního iniciátoru v každé částici překračuje asi 90 % hmotnosti, čehož lze docílit připraví-li se suspenze postupem podle vynálezu a obsahuje-li tato suspenze asi 0,3 až asi 4 % hmotnosti aktivního kyslíku. Uvedená suspenze je velmi stabilní a v případě, že má uvedený peroxid dostatečnou chemickou stabilitu, lze uvedenou suspenzi skladovat bez problémů po dobu jednoho nebo několika měsíců při okolní teplotě (asi 20 °C) aniž by docházelo k separaci jednotlivých složek nebo k některým dalším podstatným fyzikálním změnám. Je výhodné, když uvedená emulze obsahuje také emulgátor a ochranný koloid.

Vynález se dále týká zařízení pro přípravu uvedené vodné suspenze podle vynálezu, přičemž toto zařízení zahrnuje prostředky pro ohřívání uvedeného iniciátoru, prostředky určené pro jemné rozptýlení tohoto iniciátoru do vody (výhodně je používán otvorový homogenizátor) a prostředky určené k ochlazení jemně rozptýlené směsi. Zařízení vhodně obsahuje také prostředky určené ke smísení pevného iniciátoru s vodou, emulgátorem a ochranným koloidem.

Stručný popis obrázků

Provedení zařízení podle vynálezu jsou detailněji zobrazena na přiložených obrázcích, kde

obr.1 a obr.2 schematicky znázorňují dvě rozdílná zařízení určená k provádění způsobu podle vynálezu, zatímco

obr. 3 schematicky znázorňuje pohled z boku na detail použitelného otvorového homogenizátoru.

Obrázek 1 znázorňuje zařízení, které zahrnuje směšovací nádrž 1, čerpadlo 2, výměník tepla 3 spojený s teplým médiem, například s horkou vodou, otvorový homogenizátor 4 výhodně vyhřívaný, výměník tepla 5 spojený se studeným médiem, například se studenou vodou, a výtokový otvor 8 pro připravený produkt, přičemž jsou uvedené prostředky spojeny do série. U výměníků tepla 3 a 5 se výhodně jedná o deskové výměníky tepla, u kterých lze dosáhnout velmi rychlého zahřátí a ochlazení. Uvedený homogenizátor výhodně obsahuje vysokotlaké čerpadlo, například pístové čerpadlo, a otvor, který má výhodně v podstatě kruhový tvar, s regulovatelnou šířkou. Při přípravě suspenze podle vynálezu jsou voda, iniciátor, emulgátor a ochranný koloid mýchány za vzniku hrubé suspenze ve směšovací nádrži 1 a to kontinuálně nebo diskontinuálně. Ve výměníku tepla 3 je uvedená hrubá disperze zahřívána, například pomocí horké vody, tak, že je uvedený iniciátor převeden do tekutého stavu. Uvedená směs je potom přenesena do homogenizátoru 4, který opouští ve formě emulze. Ta je potom rychle ochlazená ve výměníku tepla 5, například pomocí studené vody, tak, aby byla získána suspenze pevných částic iniciátoru. U tohoto zařízení lze regulovat tok a ochlazování takovým způsobem, aby se uvedený iniciátor nacházel v tekutém stavu po vhodné dobu, jakou je časový interval od asi 5 nebo 10 sekund až do asi 30 nebo asi 60 sekund.

Obrázek 2 znázorňuje modifikované zařízení, u něhož vede výtokový otvor z homogenizátoru 4 do oběhového systému 6, ve kterém je umístěn výměník tepla 5 spojený se studeným médiem a čerpadlo 7. Za výměníkem tepla 5 se v cirkulačním systému nachází výtokový otvor 8 určený pro připravený produkt. Ostatní části zařízení odpovídají částem zařízení podle obrázku 1. Příprava suspenze podle vynálezu je prováděna stejným způsobem, jaký byl popsán ve spojitosti s obrázkem 1, přičemž vyjímku představuje ta skuteč-

nost, že emulze vytékající z uvedeného homogenizátoru je smíchána s cirkulující studenou suspenzí z oběhového systému 6 a to ještě před jejím vstupem do uvedeného výměníku tepla 5, čímž je dosaženo velmi účinného chlazení dané suspenze. Uvedeným cirkulačním systémem 6 může protékat asi 50 až asi 90 % z celkového proudu, zatímco zbytek je odváděn jako produkt výtokovým otvorem 8.

Obrázek 3 schematicky znázorňuje boční pohled na část otvorového homogenizátoru 4. Hrubá suspenze je vháněna vysokotlakým čerpadlem (není zobrazeno) skrze trubku 20 do vzpěry mající prstencový tvar, která společně s hlavou 22 vytváří kruhový otvor 24, jehož šířku lze regulovat axiálním posuvem uvedené hlavy 22. Uvedený otvor 24 vede do kruhového prostoru 23, který vede do výtokového otvoru 25. Uvedený homogenizátor 4 může být také vybaven prostředky určenými k jeho vyhřívání, například elektrickými topnými spirálami, tak, aby mohla být udržována celou cestu až k výtokovému otvoru 25 v podstatě i stejná teplota. V případě, že je použit uvedený homogenizátor, je vháněna ohřátá hrubá suspenze vysokotlakým čerpadlem skrze trubku 20 do otvoru 24. Vznůst rychlosti a turbulence v podstatě způsobí, že v prostoru 23 získáme v podstatě homogení emulzi, která odtéká uvedeným výtokovým otvorem 25. Axiální poloha uvedené hlavy 22 je regulována tak, aby bylo dosaženo požadovaného tlakového spádu (přes otvor 24), tlakového spádu, který se může pohybovat například od asi 3 000 do asi 150 000 kPa.

Vynález se konečně týká způsobu polymerace ethylenově nenasycených monomerů ve vodném systému, přičemž pevný monomerní, rozpustný a volné radikály tvořící iniciátor je zaveden do systému ve formě suspenze podle vynálezu. Příkladem monomerů, které mohou být polymerovány jsou vinylaromatické sloučeniny, např. styren a substituované styren-

ny jakým je například p-chlorostyrén, estery alifatických -methylenkarboxylových kyselin, výhodně nižší alkylestery, jakým je například methylakrylát, ethylakrylát, methylmethakrylátnebo ethylmethakrylát, nitryl akrylové kyseliny, vinylestery, jako například acetát, vinylhalogenidy, vinylethery jako například vinylmethylether, vinylidenchlorid a nižší alkeny jakým je například butadien. Vynález je zejména používán při polymeraci vinylchloridu nebo vinylchloridu s až asi 20 % hmotnosti kopolymerizovatelných monomerů (vztaženo na vinylchlorid). Uvedenými monomery, které jsou schopny kopolymerovat s vinylchloridem, jsou například alkeny, vinylacetát, vinylidenchlorid, akrylová nebo methakrylová kyselina, akryláty nebo methakryláty, akrylonitril nebo methakrylonitril, vinylestery a další, přičemž uvedená polymerace je prováděna známým suspenzním nebo mikrosuspenzním polymeračním způsobem. Množství uvedené přidávané suspenze se obvykle pohybuje od asi 0,01 do asi 2 % hmotnosti aktivního iniciátoru (vztaženo na monomery).

Díky skutečnosti, že částice uvedeného iniciátoru v suspenzi podle vynálezu jsou malé a distribuce velikostí těchto částic je úzká, je při polymeraci dosaženo významných výhod. Velikost částic a jejich úzká distribuce umožňují rychlé a rovnoměrné rozmístění iniciátoru do všech kapiček monomeru, čímž tyto monomery získají stejnou koncentraci iniciátoru, výsledkem čehož jsou stejně velké částice pryskyřice a velmi nízký počet tak zvaných rybích ok v pryskyřici a zároveň je uvedený iniciátor využit mnohem účinnějším způsobem. Zavedení iniciátoru jako poslední složky do reakční směsi také umožní rychlé a stejnoměrné rozdělení, přičemž uvedená reakční směs je před přidáním iniciátoru předehřívána na polymerační teplotu, což umožní mnohem efektivnější využití polymeračního reaktoru. Uvedená předehřátá polymerační směs může být připravena odstraněním veškerého kyslíku z této směsi a zahřátím jedné nebo

více složek před tím, než jsou zavedeny do uvedeného reaktoru.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí příkladů jeho provedení. Tyto příklady však mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků. Všechna množství uváděná v těchto příkladech jsou uváděna v % hmotnosti.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1-12

V testovacím zařízení, které odpovídá zařízení znázorněném na obrázku 1, bylo připraveno 12 suspenzí. Jako výměníky tepla byly použity deskové výměníky. Dále byl použit otvorový homogenizátor 4 s obchodním označením APV Gaulin, model LAB100-5TBS. Ve směšovací nádrži 1 byly při 20 °C smíchány 4 litry hrubé suspenze dicetylperoxydikarbonátu (teplota tání = 52 °C), emulgátoru, ochranného koloidu a vody a čerpány skrze výměník tepla 3, který byl vyhříván horkou vodou (80-90 °C) na teplotu asi 50 až 55 °C. Horká směs byla potom čerpána skrz otvorový homogenizátor 4, kde byla udržována teplota na asi 52 °C, přičemž tlakový spád na otvoru byl asi 180 000 kPa. Emulze, která byla takto vytvořena, byla chlazena ve výměníku tepla 5 studenou vodou, která měla teplotu asi 2-4 °C, na teplotu 8-10 °C. Průtok uvedené suspenze zařízením byl asi 1,7 l/min. a průměrný čas, který strávila uvedená suspenze mezi oběma výměníky tepla 3,5 byl roven asi 10 sekundám. Velikost částic uvedené suspenze byla stanovena pomocí granulometru Cilas 850. Viskozita připravených suspenzí byla měřena vis-

kozimetrem typu Brookfield RTV při 100 min⁻¹. Uvedené suspenze byly skladovány při teplotě 20 °C po dobu jednoho měsíce, aniž by došlo k nějaké změně viskozity a nebo k sedimentaci či separaci jednotlivých složek.

Jako emulgátory byly použity následující látky : Berol 08 (což je v podstatě ethoxylátovaný stearylalkohol (HLB = 18,5)), Lutensol AT80 (což je v podstatě také ethoxylátovaný stearylalkohol (HLB = 18,5)), Lutensol AT50 (kte- je tvořen také hlavně ethoxylátovaným stearylalkoholem (HLB = 18,0)) a Atmos 150 (který obsahuje hlavně glycerol mono- a distearát (HLB = 3,2)). Jako ochranné koloidy byly použity následující látky : Ghosenol KH20 (který tvoří v podstatě vysokoviskózní polyvinylalkohol se stupněm hydrolyzy asi 78,5-81,5 mol%) a Alcotex 72,5 (což je v podstatě nízkoviskózní polyvinylalkohol se stupněm hydrolyzy asi 71,5-73,5). V následující tabulce jsou uvedeny jednotlivé komponenty a jejich obsahy v hmotnostních procentech, kterými jsou zastoupeny v uvedených dvanácti zkušebních suspenzích. Zbýlý obsah suspenze (do 100 %) tvoří v podstatě voda.

Test	Inici- átor	Emulgátor				Ochr. koloid	
		B.08	L.AT80	L.AT50	A.150	G.KH20	A.72,5
1	30	0,6			0,6		1
2	30	0,6			0,4		1,5
3	30	0,8			0,2		1,5
4	30	1,35			0,15		1
5	30		1,2				1,5
6	30			1,5		0,5	
7	35	0,9			0,5		0,6
8	25		0,5			0,2	

Test	Inici- átor	Emulgátor				Ochr. koloid	
		B.08	L.AT80	L.AT50	A.150	G.KH20	A.72,5
9	25	0,95		0,5	0,55		0,5
10	25			1			0,5
11	25			2			0,5
12	25			1	0,5		0,5

V následující tabulce budou uvedeny velikosti částic v μm , přičemž 50 a 90 % hmotnosti částic má velikost menší než je daná velikost, a viskozitu v Pas.

Test	50 % částic menších než (μm)	90 % částic menších než (μm)	viskozita (10^{-3} Pas)
1	1,37	2,62	44
2	1,3	3,25	45
3	1,37	2,93	51
4	1,59	3,46	50
5	1,45	3,06	81
6	1,0	2,16	48
7	1,49	3,21	58
8	1,19	2,32	30
9	1,09	2,65	44
10	1,17	2,93	70
11	1,36	3,17	106
12	1,41	3,24	46

Příklad 13

V testovacím zařízení, které bylo popsáno u příkladů 1-12 byla připravena suspenze dilauroylperoxidu (teplota tání = 56 °C). Podmínky této přípravy byly stejné jako u předcházejících příkladů s výjimkou teploty, na kterou byla suspenze vyhřáta ve výměníku tepla 3 a která se pohybovala asi od 54 do 59 °C, a teploty udržované v homogenizátoru, která v tomto případě činila asi 56 °C, přičemž tlakový spád u otvoru je roven asi 17 000 kPa.

Připravená suspenze obsahovala 30 % hmotnosti iniciátoru, 0,8 % hmotnosti ethoxylátovaného stearylalkoholového emulgátoru Berol 08 (HLB = 18,5) a 1 % hmotnosti ochranného koloidu (Alcotex 72,5).

U připravené suspenze má 50 % hmotnosti částic velikost menší než 2,04 μm a 90 % hmotnosti má velikost menší než 4,22 μm. Viskozita suspenze při 20 °C byla rovna 0,12 Pas. Uvedená suspenze byla skladována při 20 °C jeden měsíc aniž by došlo ke změně viskozity nebo k sedimentaci či separaci jednotlivých komponent.

Příklad 14

V testovacím zařízení popsaném u příkladů 1-12 byla připravena suspenze dokosyl(t-butylperoxy)oxalátu (teplota tání = 42 °C). Podmínky přípravy byly stejné jako u uvedených příkladů 1-12 s výjimkou teploty, kterou měla horká voda vyhřívající výměník tepla 3 a která dosahovala 60-70 °C až asi 40-45 °C, teploty, na kterou byl provozován homogenizátor a která měla hodnotu asi 42 °C, přičemž tla-

kový spád u otvoru měl hodnotu asi 21 000 kPa.

Připravená suspenze obsahovala 25 % hmotnosti iniciátoru, 0,8 % hmotnosti ethoxylátovaného stearylalkoholového emulgátoru Berol 08 (HLB = 18,5) a 1 % hmotnosti ochranného koloidu (Alcotex 72,5).

U připravené suspenze má 50 % hmotnosti částic velikost menší než 2,28 μm a 90 % hmotnosti částic má velikost menší než 4,56 μm . Viskozita uvedené suspenze má hodnotu 0,091Pas při teplotě 5 °C. Uvedená suspenze byla po dobu jednoho měsíce skladována při 5 °C, aniž by došlo ke změně viskozity nebo k sedimentaci či separaci jednotlivých komponent.

028908	27. V 92	URAD PROVNÁLEZY A OBJEVY PŘIL.
--------	----------	---

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy vodné suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje :

- (a) zahřátí iniciátoru na jeho teplotu tání,
- (b) jemné rozptýlení iniciátoru, nacházejícího se v tekutém stavu, ve vodě a
- (c) rychlé ochlazení směsi provedené tak, že se iniciátor nenachází v tekutém stavu déle než 5 minut.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se ochlazení provede tak rychle, že se kapičky převedou do pevného stavu do dvou minut potom, co byly jemně rozptýleny ve vodě.

3. Způsob podle některého z nároků 1 a 2, v y z n a č e n ý t í m , že se pevný iniciátor nejprve smísí s vodou za vzniku hrubé suspenze, přičemž se tato suspenze dále zahřívá na teplotu, která je rovna teplotě tání iniciátoru obsaženého v uvedené suspenzi, a homogenizuje.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e n ý t í m , že emulgátor a ochranný koloid se přidají před a/nebo po zahřátí uvedené suspenze.

5. Způsob podle některého z nároků 3 a 4, v y z n a č e n ý t í m , že se zahřátá hrubá suspenze homogenizuje

prouděním skrze jeden nebo několik otvorů.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že tlakový spád u otvoru nebo otvorů se pohybuje od asi 3 000 do asi 150 000 kPa.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č e n ý t í m , že iniciátorem je organický peroxid.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že iniciátorem je diacylperoxid, dialkylperoxydikarbonát nebo dialkylester monoperoxyoxalové kyseliny.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m , že iniciátorem je dilauroylperoxid, dicetylperoxydikarbonát, dimyristylperoxydikarbonát, di-(4-t-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát nebo dikosyl(t-butylperoxy)oxalát.

10. Suspenze pevného, volné radikály tvořícího iniciátoru, v y z n a č e n á t í m , že alespoň 50 % hmotnosti částic iniciátoru je menší než 5 μm a alespoň 90 % hmotnosti částic iniciátoru je menších než 10 μm .

11. Suspenze podle nároku 10, v y z n a č e n á t í m , že v podstatě všechny částice iniciátoru jsou menší než 20 μm .

12. Suspenze podle některého z nároků 10 a 11, v y z n a -

č e n á t í m , že iniciátorem je organický peroxid.

13. Suspenze podle nároku 12, v y z n a č e n á t í m , že iniciátorem je diacylperoxid, dialkylperoxydikarbonát nebo dialkylester monoperoxyoxalové kyseliny.

14. Suspenze podle nároku 13, v y z n a č e n á t í m , že iniciátorem je dilauroylperoxid, dicetylperoxydikarbonát, dimyristylperoxydikarbonát, di-(4-t-butylcyklohexyl)-peroxydikarbonát nebo dokosyl(t-butylperoxy)oxalát.

15. Zařízení pro provádění způsobu podle nároku 1, v y z n a č e n é t í m , že zahrnuje prostředky (3) pro ohřívání iniciátoru, prostředky (4) pro jemné rozptýlení tohoto iniciátoru do vody a prostředky (5) pro rychlé ochlazení směsi.

16. Způsob polymerace ethylénově nenasycených monomerů, přičemž se pevný, volné radikály tvořící iniciátor zavádí do systému ve formě suspenze, v y z n a č e n ý t í m , že alespoň 50 % hmotnosti částic iniciátoru je menších než asi 5 μm a že alespoň 90 % hmotnosti částic iniciátoru je menších než 10 μm .

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m , že v podstatě všechny částice iniciátoru jsou menší než 20 μm .

18. Způsob podle některého z nároků 16 a 17, v y z n a -

č e n ý t í m , že iniciátorem je organický peroxid.

19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č e n ý t í m ,
že iniciátorem je diacylperoxid, dialkylperoxydikarbonát
nebo dialkylester monoperoxyoxalové kyseliny.

20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č e n ý t í m ,
že iniciátorem je lauroylperoxid, dicitylperoxydikarbonát,
dimyristylperoxydikarbonát, di-(4-t-butylcyklohexyl)pero-
xydikarbonát nebo dokosyl(t-butylperoxy)oxalát.

Zastupuje :

