



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.XI.1967 (P 123 642)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1970

Kl. 39 b⁴, 3/30

MKP C 08 f, 3/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Karol Faruga, Eligiusz Racki, Franciszek Stachowiak, Zbigniew Szczypiński

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób otrzymywania polichloru winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polichloru winylu na drodze polimeryzacji suspensyjnej.

Proces polimeryzacji suspensyjnej przebiega następująco. Do autoklawu zaopatrzonego w mieszkadło wprowadza się w określonych stosunkach wagowych: wodę jako ośrodek dyspersyjny, stabilizatory suspensji, katalizatory polimeryzacji, usuwa się z przestrzeni autoklawu powietrze, następnie wprowadza monomer, uruchamia mieszkadło i zawartość autoklawu podgrzewa. Po osiągnięciu określonego stopnia przemiany monomeru przerywa się polimeryzację i wydobywa polimer z autoklawu.

Wiadomo, że na jakość uzyskiwanego polichloru winylu wpływ mają takie czynniki jak stężenie polichloru winylu w suspensji, stopień przemiany monomeru i skuteczne przerywanie polimeryzacji, oczyszczanie przestrzeni autoklawu z zawartości tlenu oraz odpowiednie mieszanie w czasie procesu polimeryzacji.

W znanych sposobach stężenie polichloru winylu w suspensji utrzymywano poniżej 45% wagowych, gdyż wiadomo, że stosowanie wyższych stężeń powoduje trudności w odbiorze ciepła polimeryzacji. Jest to z kolei przyczyną powstawania produktu o ziarnie niejednorodnym, zawierającym tak zwane rybce oczka, które utrudniają przetwórstwo polimeru. Wymagane stężenie osiągnąć można przez wprowadzenie do autoklawu przed polimeryzacją odpowiednio

2

odmierzonej ilości wody i chloru winylu. Otrzymane w ten sposób stosunkowo duże, początkowe rozcieńczenie chloru winylu w wodzie dawało małą szybkość polimeryzacji w fazie początkowej a nie chroniło przed gwałtownym przebiegiem procesu w fazie, w której szybkość polimeryzacji dąży do maksimum. Przerywanie procesu polimeryzacji po uzyskaniu wymaganego stopnia przemiany monomeru osiągnąć można bądź przez dodawanie odpowiednich inhibitorów, bądź przez odgazowanie nieprzereagowanego chloru winylu przy pomocy podgrzania lub próżni. Trudno było jednak całkowicie usunąć monomer, w wyniku czego polimeryzacja przebiegała nadal, powodując powstawanie niekorzystnej, rozgałęzionej i niejednorodnej struktury polimeru.

Jak wiadomo tlen jest inhibitorem polimeryzacji chloru winylu. Usuwano więc powietrze z przestrzeni gazowej autoklawu przez poddanie działaniu próżni autoklawu pustego lub napełnionego wodą, przez wprowadzenie do autoklawu części chloru winylu i jego odgazowanie, lub przedmuchiwano autoklaw gazem obojętnym. Nieskuteczność tych zabiegów polegała na niemożliwości usunięcia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

Celem wynalazku jest otrzymanie polichloru winylu dobrej jakości w procesie polimeryzacji nie posiadającym wyżej wymienionych niedogodności.

W sposobie według wynalazku, do autoklawu z mieszkadłem załaduje się przed polimeryzacją tyl-

ko część wody stanowiącej ośrodek dyspersyjny, a pozostałą ilość wody wprowadza się w czasie polimeryzacji, przy czym intensywność jej dawkowania ustala się tak, aby na 1–3 godzin przed zakończeniem polimeryzacji stężenie polichloroku winylu w suspensji obniżyć o 2–8% wagowych w stosunku do stężenia wynikającego z ilości chloroku winylu wprowadzonego do autoklawu na początku procesu i w ten sposób uzyskać po zakończeniu polimeryzacji 28–40%-owe wagowe, korzystne 28–36%-owe wagowe stężenie polichloroku winylu w suspensji.

W ten sposób, rozcieńczając suspensję w trakcie polimeryzacji, a szczególnie w jej najbardziej intensywnej fazie, nie dopuszcza się do jej gwałtownego przebiegu oraz ułatwia odbiór ciepła polimeryzacji, co ma korzystny wpływ na jakość uzyskanego polimeru. Po osiągnięciu stopnia przemiany chloroku winylu najwyższej 90% a korzystniej 87%, polimeryzację przerywa się przez odgazowanie nieprzereagowanego chloroku winylu do zawartości najwyższej 0,8% wagowych przy pomocy próżni, przy czym odgazowanie rozpoczyna się w temperaturze polimeryzacji, a kończy w temperaturze najwyższej o 15° niższej.

Pozwala to na uzyskanie jednolitego pod względem wielkości ziarna polimeru, o korzystnej liniowej strukturze. W celu maksymalnego usunięcia tlenu nie tylko z przestrzeni gazowej autoklawu, lecz także tlenu rozpuszczonego w wodzie, podgrzewa się wodę po załadowaniu lub przed załadowaniem do autoklawu i powstałą w autoklawie parą oczyszcza się środowisko pblimeryzacji przy zastosowaniu próżni. Dodatkowo można usuwać tlen za pomocą odgazowania pod próżnią chloroku winylu doprowadzonego do przestrzeni gazowej autoklawu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się polichlorek winylu wysokiej jakości o doskonałych własnościach przetwórczych.

Odmiana sposobu według wynalazku pozwala uzyskać polichlorek winylu wysoce porowaty, cechujący się bardzo dużą chłonnością plastifikatora. W celu otrzymania takiego produktu prowadzi się polimeryzację do osiągnięcia stopnia przemiany monomeru 60–80% wagowych, po czym stosuje się odgazowanie chloroku winylu przez rozprężenie zawartości autoklawu do ciśnienia atmosferycznego w czasie 2–20 minut. Przeprowadzone w ten sposób odzielenie nieprzereagowanego chloroku winylu daje produkt charakteryzujący się chłonnością plastifikatora o przeszło 50% większą niż produkt otrzymywany sposobem według wynalazku bez stosowania tego zabiegu.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 1 m³, zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 479 litrów wody zdemineralizowanej o temperaturze 20°C, 495 g nadtlenku lauroilu, następnie podgrzewano zawartość autoklawu do temperatury 45°C i poddano działaniu próżni 0,1 atmosfery absolutnej w ciągu 15 minut. Następnie wprowadzono 410 g metylocelulozy w postaci 1%-owego roztworu wodnego i 330 kg ciekiego chloroku winylu. Uruchomiono mieszadło i zawartość autoklawu ogrzewano do temperatury 63°C. Od chwili uruchomienia mieszadła w

ciągu całego procesu polimeryzacji wprowadzono 63 litry wody. Po 10 godzinach polimeryzacji osiągnięto 87% przemiany chloroku winylu, rozprężono zawartość autoklawu i odgazowano pod próżnią nieprzereagowany chlorek winylu do zawartości 0,76%, obniżając temperaturę do 48°C. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymano polichlorek winylu o wartości K wynoszącej 60–62.

Przykład II. Do autoklawu jak w przykładzie 1 wprowadzono 470 litrów wody zdemineralizowanej o temperaturze 20°C, 690 g nadtlenku lauroilu, podgrzano zawartość autoklawu do temperatury 45°C i poddano działaniu próżni 0,1 atmosfery absolutnej w ciągu 15 minut. Następnie wprowadzono 400 g metylocelulozy w postaci 1%-owego roztworu wodnego i 340 kg chloroku winylu. Uruchomiono mieszadło i ogrzewano zawartość autoklawu do temperatury 53°C. W czasie polimeryzacji wprowadzono 65 litrów wody. Po 12-tu godzinach polimeryzacji osiągnięto 87% przemiany chloroku winylu.

Dalej postępowano jak w przykładzie I z tym, że temperatura przy końcu odgazowania chloroku winylu wynosiła 45°C.

Otrzymano polimer, którego wartość K wynosi 70, nadający się dla przemysłu kablowniczego.

Przykład III. Przeprowadzono postępowanie identycznie jak w przykładzie II z tym, że po 10 godzinach osiągnięto 75% przemiany chloroku winylu i gwałtownie rozprężono zawartość autoklawu do ciśnienia atmosferycznego w ciągu 15 minut. Dalej postępowano jak w przykładzie II. Otrzymano polimer o strukturze porowatej, którego wartość K wynosi 70.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania polichloroku winylu na drodze polimeryzacji suspensyjnej w autoklawie zaopatrzonym w mieszadło, przy usuwaniu tlenu przez poddanie działaniu próżni autoklawu napełnionego wodą i przy zachowaniu stężenia polimeru w suspensji nie przekraczającego 40% wagowych, **znamienny tym**, że do autoklawu załadowuje się przed polimeryzacją tylko część wody stanowiącej ośrodek dyspersyjny, a pozostałą ilość wody wprowadza się w czasie polimeryzacji, którą prowadzi się do osiągnięcia stopnia przemiany chloroku winylu najwyższej 90% wagowych, korzystnie 87% wagowych, po czym odpędza się nieprzereagowany chlorek winylu do wartości najwyższej 0,8% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że działaniu próżni poddaje się autoklaw zawierający podgrzaną wodę.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że intensywność dawkowania wody wprowadzanej do autoklawu w czasie polimeryzacji ustala się tak, aby na 1–3 godzin przed zakończeniem polimeryzacji stężenie polichloroku winylu w suspensji obniżyć o 2–8% wagowych w stosunku do stężenia wynikającego z ilości chloroku winylu wprowadzonego na początku procesu do autoklawu, i w ten sposób uży-

skać po zakończeniu polimeryzacji 28—40% wagowe stężenie polichlorku winylu w suspensji.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odpędzanie nieprzereagowanego chlorku winylu rozpoczyna się w temperaturze polimeryzacji, a kończy w temperaturze najwyżej o 15° niższej.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1—4, **znamienna tym**, że polimeryzację prowadzi się do osiągnięcia stopnia przemiany 60—80%, po czym zawartość autoklawu rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego w ciągu 2—20 minut.