(19) LIETUVOS RESPUBLIKA
VALSTYBINIS PATENTŲ BIURAS

(10) LT 3070 B

(12) PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: 3070

(51) Int.Cl.[5]: C08F 214/06

(21) Paraiškos numeris: IP254

(22) Paraiškos padavimo data: 1992 12 23

(41) Paraiškos paskelbimo data: 1994 03 25

(45) Patento paskelbimo data: 1994 10 25

(31,32,33) Prioritetas: 916190, 1991 12 31, FI

(72) Išradėjas
Hannu Harjuhahto, FI

(73) Patento savininkas:
NESTE OY, Kellaniemi, 02150 Espoo, FI

(74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Vinilo chlorido polimeras

(57) Referatas:

Išradimas priklauso vinilo chlorido homo- ar kopolimerams. Polimeras turi 0,01-50 % C_4-C_{20} α-olefino oligomero ir vidinio olefino ar jų mišinių.

Išradimas priklauso vinilo chlorido homo- arba kopolimerams, į kuriuos įeina α-olefinai.

Polivinilo chloridas (PVC) yra, kainos požiūriu, ekonomiškas termoplastiškai tinkamas daugeliu pritaikymo atvejų. Tam, kad PVC būtų tinkamu apdirbimui, į polimerizacijoje gautą dervą pridedami įvairūs priedai, tokie, kaip stabilizatoriai, pigmentai ir/arba modifikatoriai. Priedai, kaip taisyklė, įmaišomi į PVC vėliau, prieš panaudojimą.

Būdai, turintys ryšį su PVC polimerizacija, taip pat žinomi, kur į polimerizacijos reaktorių pridedami monomerai arba polimerai, gerinantys galutinio produkto savybes arba reguliuojantys vinilo chlorido polimerizaciją.

Tuo būdu, pvz. pagal US patentą 3560462, į vinilo chlorido polimerizacijos reaktorių savaiminio polimerizacijos reakcijos pagreitėjimo prevencijai, pridedamas mažiausiai vienas C_{10} - C_{22} α-olefinas, kuriuo geriau yra heksadecenas arba oktadecenas. α-olefino kiekis sudaro 0.1-5 svorio%.

JP patento paraiškoje 61155401 aprašytas suspensinis polimerizacijos metodas, kur 0.1-5 svorio % C_6-C_{20} α-olefino yra kopolimerizuojama su vinilo chloridu.

Polimere yra likutinio monomero kiekis, kuris yra mažesnis, negu įprastas kiekis, ir kurio polimeras turi mažiau žakučių. US patento 4031299 publikacijoje aprašytas suspensinis vinilo chlorido polimerizacijos metodas, kuriame į polimerizacijos reaktorių pridedamas prieš tai homogenizuotas polialilo junginys ir propano oligomeras, geriau tetrameras. Reologinės savybės gali būti pagerintos propileno oligomero dėka.

JP patento paraiškoje 51059987 vinilo chloridas akučių, atsirandančių polimere, kiekio sumažinimui buvo polimerizuotas dalyvaujant mažo molekulinio svorio polietilenui ir alkanui ir/arba riebiosios rūgšties esteriui.

Pagal išradimą pastebėta, kad pagerinti vinilo chlorido homo- arba kopolimerai gaunami, jeigu į polimerą įeina α-olefinai su ilgesnės anglies grandine, kaip oligomerų. Taigi pagal išradimą, vinilo chlorido homo- arba kopolimeras yra apibūdinamas tuo, kad į jį įeina 0.01-50% pagal svorį C_4-C_{20} α-olefino arba vidinio olefino arba jų mišinių oligomeras.

Išradime vinilo chloride α-olefino oligomeras aiškiai veikia, kaip vidinis tepalas, kuris sumažina arba panaikina kitų tepalų arba dažnai naudojamų tepalinių priedų poreikį. Oligomeras gali būti pridėtas į polimerizacijos reaktorių prieš polimerizacijos pradžią arba vėliau, polimerizacijos metu, arba po polimerizacijos reakcijos. Kai kuriuose pritaikymo atvejuose, oligomeras, taip pat gali būti įmaišant pridėtas į galutinį polimerą, kur jis veikia kaip įprastas tepalas.

Kada, pagal išradimą, oligomeras pridedamas į vinilo chlorido polimerą polimerizacijos metu polimerizacijos reaktoriuje, jis lengvai vienodai pasiskirsto polimere. Tai suteikia produktui geras savybes ir polivinilo chlorido apdirbimas galimas be kitų tepalų priedų arba tai sumažina kitų tepalų poreikį. Kitų priedų poreikis taip pat yra mažesnis ir produkto mechaninės savybės yra geresnės už tas, kai PVC paruoštas įprastų būdu. Paruoštas pagal išradimą polivinilo chloridas gali būti panaudotas tais pačiais atvejais, kaip ir paruoštas įprastu būdu.

Pagal esamą išradimą, vinilo chlorido homo- ar kopolimero oligomeras gali būti paruoštas iš C_4 C_{20} α-olefinų arba vidinių olefinų arba jų mišinių. Taigi, tinkamais olefinais yra butenai, pentenai, heksenai, oktenai, heptenai, decenai ir t. t. Ypatingai tinkami yra C_8-C_{14} α-olefinai ir dar geriau tinkami yra decenai, tokie kaip 1-decenas, 1-dodecenas, 1-heksadecenas ir 1-tetradecenas.

Išradimo polimeruose oligomerais gali būti panaudoti dimerai, trimerai, tetramerai, pentamerai arba heksamerai arba jų mišiniai, t. y. geriausiai, kad anglies grandinė būtų C_{20}-C_{100} ribose. Oligomerai gali būti hidratuoti arba į juos gali įeiti reaktingos dvigubos jungtys. Polimero pritaikymas nustato labiausiai tinkamo oligomero tipą.

Polimerizacija atliekama bet kuriuo įprastos vinilo-chlorido polimerizacijos būdu, bet dažniausiai suspensinės polimerizacijos būdu. Polimerizacija vyksta kaip įkrovos apdirbimas reaktoriuje su mikseriu, kurios sudėtis reaktoriuje gali būti šildoma arba šaldoma vandeniu, tekančiu reaktoriaus korpusu. Polimerizacijos mišinio sudėtis yra tipiška, kaip seka žemiau: 120-200 svorio dalių vandens, 100 svorio dalių vinilo chlorido monomero, 0.05-15 svorio dalių suspenduojančio agento ir 0.03-0.07 svorio dalių iniciatoriaus, tirpstančio vinilo chloride. Iš reaktoriaus, kuriame yra kiti ingredientai, išškyrus monomerą, išsiurbiamas oras ir į mišinį pridedama vinilo chlorido. Efektyvaus maišymo dėka jis pasiskirsto vandenyje smulkiais lašeliais, kurių diametras yra 50-150 μm. Toks suspenduojantis agentas, kaip polivinilo alkoholis, stabilizuoja mišinį. Polimerizacija monomero lašeliuose prasideda, kai temperatūra pakilusi iki 50°C, po to temperatūra sureguliuojama iki norimo dydžio (50-70°C). Įkrova perkeliama į dujų-surinkimo ir atskyrimo rezervuarus.

Likęs monomeras desorbcija garu atskiriamas nuo polimero dalelių. Mišinys centrifuguojamas ir kitas polimeras paprastai išdžiovinamas judančio sluoksnio arba būgno metodu.

PVC molinė masė sureguliuojama polimerizacijos proceso temperatūra. Kai temperatūra kyla, polimero molekulių dydis mažėja. Panašiai dalelių poringumas priklauso nuo temperatūros, kai temperatūra kyla, poringumas mažėja.

Vinilo chlorido polimerizacijos iniciatoriais naudojami azo- arba peroksidų junginiai, tokie, kaip dicetilo peroksidai, peroksido karbonatai, alkil peroksido esteriai arba azodi-izobutilo nitrilas. Polimerizacijos greitis priklauso nuo iniciatoriaus. Pvz. laurilo peroksidas ir arzodi-izobutilnitrilas geriausiai gali būti naudojamas aukštose polimerizacijos temperatūrose, tuo tarpu lengvai suskylantys junginiai, tokie kaip acetil cikloheksilsulfonilperoksidas arba di-2-etilheksil peroksido karbonatas gali būti panaudojami žemesnėse temperatūrose. Daugeliu atveju geriau naudoti dviejų iniciatorių mišinį. Vienos polimerizacijos laikas paprastai yra 4-10 valandų.

Suspenduojančiu(disperguojančiu) agentu naudotas polivinilo akoholis arba celiuliozės dariniai tokie, kaip metil-, hidroksietil-, hidroksipropil metil- arba hidroksipropilceliuliozė arba jų mišiniai. Disperguojančio agento dalis dažnai pridedama vėliau, polimerizacijos metu. Iš vinilo chlorido, polimerizacijos metu susidariusi druskos rūgštis, o taip pat kitos rūgštys, susidariusios iš kai kurių iniciatorių, neutralizuojamos baziniais arba buferiniais junginiais, tokiais kaip natrio arba magnio hidroksidas arba karbonatas.

Būtini priedai yra sumaišomi su polimeru prieš apdirbimą. Išradimas iliustruojamas sekančiais neapribojančiais pavyzdžiais.

Polimerizacijos buvo atliktos laboratorinemis sąlygomis autoklavo tipo polimerizacijos reaktoriuje.

Analizei naudoti standartinniai metodai: tūrinis svoris: ISO R 60, klampumo numeris ir K vertė: ISO R 174, ir plastifikatoriaus absorbcija (DOP): ISO R 4608.

Pavyzdžiai 1-4

Į polimerizacijos reaktorių buvo pridėta 10 kg vinilo chlorido monomero (VCM), 12 kg vandens ir kaip disperguojančio agento 0.57 g polivinilo alkoholio/kg VCM. Polimerizacijos metu pridėta 0.7g/kg VCM disperguojančio agento. Iniciatoriumi naudotas dicetilo peroksido karbonatas. Oligomeras į polimerizacijos reaktorių buvo įvestas polimerizacijos pradžioje. Oligomeru naudotas deceno oligomeras, turintis jugtis, kuris, didesne dalimi, turėjo trimerą (C_{30}) ir tetramerą (C_{40}). Polimerizacijos temperatūra buvo 57°C. Polimerizacijos bandymai pateikti 1 lentelėje.

Lentelė 1. Polimerizacijos.

Pavyzdys	Oligomeras g/kg VCM	Iniciatorius g/kg VCM	Konversija %	Visas polimerizacijos laikas, min
1	10	2.0	69.6	251
2	20	2.0	57.3	357
3	35	2.5	45.1	426
4	100	2.5	56.1	779

Polimero savybės pateiktos 2 lentelėje.

Lentelė 2. Dervos analizės duomenys.

Pavyzdys	Tūrinis svoris g/l	Granulių dydis D 50: µm	K vertė	Klampumas	DOP %
1	575	170	66.3	110	20
2	586	134	65.3	107	18
3	549	139	62.6	97.0	19.7
4	464	129	54.6	72.6	26.8

Pavyzdžiai 5 ir 6

Polimerizacijos buvo atliktos panašiu būdu, bet oligomeru naudotas hidratuotas deceno oligomeras, kuris didžiausia dalimi turėjo tetramerą (C_{40}), bet taip pat trimerą (C_{30}) ir pentamerą (C_{50}). Naudoto iniciatoriaus kiekis sudarė 1.25 g/kg VCM. Polimerizacijos parodytos 3 lentelėje, o dervos analizės duomenys 4 lentelėje.

Lentelė 3. Polimerizacijos.

Pavyzdys	Oligomeras g/kg.VCM	Konversija %	Polimerizacijos laikas min
5	10	67.6	261
6	15	59.0	255

Lentelė 4. Dervos analizės duomenys.

Pavyzdys	Tūrinis svoris g/l	Granulių dydis D50,µm	DOP %
5	557	178	20.7
6	565	162	20.5

Pavyzdžiai 7-9

Į autoklavo tipo polimerizacijos reaktorių buvo įkrauta 1450g vinilo chlorido ir 1740g vandens. Kartu

disperguojančiu agentu buvo naudota 1.5g/kg VCM polivinilo alkoholio. Iniciatoriumi buvo dicetilo peroksido karbonatas. Oligomeru buvo hidratuotas deceno oligomeras, kuris didžiausia dalimi turėjo tetramerą (C_{40}) ir pentamerą (C_{50}). Polimerizacijos sąlygos parodytos 5 lentelėje, dervos analizės duomenys 6 lentelėje. Toks polivinilo chloridas, turintis didelį oligomero kiekį, gali būti panaudotas, pvz. maišymo įrenginyje, įprasto PVC arba PVC, turinčio mažą oligomero kiekį, tepalinio lygio sureguliavimui.

Lentelė 5. Polimerizacijos

Pavyzdys	Oligomeras g/kg VCM	Iniciatorius g/kg VCM	Konversija %	Visos polimerizacijos laikas, min
7	200	1.8	88.5	305
8	300	1.8	84.1	480
9	500	1.5	78.7	480

Lentelė 6. Dervos analizės duomenys

Pavyzdys	Tūrinis svoris g/l	Granulių dydis D50, μm	DOP %
7	558	125	15.8
8	545	166	16.9
9	470	199	29.5

Pavyzdžiai 10-14

Polimerizacijoje gautos dervos buvo paruoštos stabilizaciniuose mišiniuose. Visuose pavyzdžiuose pridėta 100 svorio dalių polivinilo chlorido, 1 svorio dalis švino sulfato ir 0.2 svorio dalys stearininės rūgšties. Terminis stabilumas (Congo red) buvo nustatytas pagal ISO R 182 metodą ir VICAT suminkštėjimo tašką ISO R 306 standarto būdu. MS slėgis

remiasi želatizacijos bandymu, atliktu Maclow-Smith plastometro būdu.

Rezultatai pateikti 7 lentelėje

Lentelė 7. Mišinio savybės

Pavyzdys	Oligomero kiekis g/kg VCM	MS slėgis kg/cm²	Congo red ε	VICAT °C
10	-	182	100	84
11	10	161	180	79
12	20	110	180	78.5
13	30	100	210	77
14	100	42	280	76.5

Rezultatai aiškiai parodo, kad oligomerų pridėjimas žymiai pagerina terminį stabilumą. Oligomerų tepalinės savybės gali būti matomos iš MS slėgio, t. y. apdirbimo savybės yra geresnės, lyginant su įprastu PVC.

Pavyzdžiai 15-19

Į polimerizacijos reaktorių buvo įdėta 13 kg vinilo chlorido monomero (VCM), 15.6 kg vandens ir disperguojančiu agentu pilnai 1.4 kg polivinilo alkoholio / kg VCM. Iniciatoriumi naudota 1.3 kg VCM dicetilo peroksido. Oligomeru naudotas hidratuotas deceno oligomeras, turintis tetramerus (C_{40}), pentamerus (C_{50}) ir heptameras (C_{60}). Oligomeras pridėtas:

Pavyzdys 15: polimerizacijos reakcijos pradžioje

Pavyzdys 16: reakcijos eigoje, 40 min. nuo pradžios

Pavyzdys 17: reakcijos eigoje, prieš slėgio sumažėjimą

Pavyzdys 18: į šlaką, po dujų derorbcijos

Pavyzdys 19: kontrolinis, be oligomero

Lentelė 8. Polimerizacijos ir dervų analizės duomenys

Pavyzdys	Konversija %	Polimerizacijos min	Tūrinis svoris g/l	Granulių dydis µm	DOP %
15	90	261	574	179	21.6
16	91	261	577	182	20.9
17	88	282	573	180	19.1
18	88	278	559	192	21.5
19	88	278	552	190	-22.3

Pavyzdys 20

Polimerizacija buvo atlikta tuo metodu, kaip 15 pavyzdyje, išskyrus tai, kad naudotas oligomeras buvo paruoštas iš vidinių olefinų mišinio, turinčio 90% C_{15} olefiną ir 10% C_{16} olefiną. Oligomeras turėjo 48% dimerų, 39% trimerų ir 13% tetramerų. Polimerizacijos rezultatai:

konversija	91%
polimerizacijos laikas	342 min
tūrinis svoris	548 l/kg
granulių dydis	182 µm
plastifikatoriaus absorbcija	20.8%

IŠRADUMO APIBRĖŽTIS

1. Vinilo chlorido homo- ar kopolimeras, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad 0.01-50% jo sudaro α-olefino arba vidinio olefino arba jų mišinių, oligomeras.

2. Polimeras, pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oligomeru yra C_{8}-$_{14}$ α-olefino oligomeras.

3. Polimeras, pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oligomeras turi dimerus, trimerus, tetramerus, pentamerus arba heksamerus arba jų mišinius.

4. Polimeras, pagal bet kurį iš prieš tai buvusių punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oligomeras turi dvigubas jungtis.

5. Polimeras, pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oligomero dvigubos jungtys yra hidratuotos.

6. Polimeras, pagal bet kurį iš prieš tai buvusių punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad α-olefinu yra 1-decenas.

7. Vinilo chlorido polimero gavimo būdas suspensinės polimerizacijos būdu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vykdant polimerizaciją, į polimerizacijos reaktorių prideda minėto oligomero.

8. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oligomerą prideda polimerizacijos pradžioje, polimerizacijos eigoje arba po polimerizacijos.