

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3726**

(51) Int.Cl.⁵: **C08F 14/06,**
C08F 20/10,
C08F 2/22

(21) Paraiškos numeris: **IP1485**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 25**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 02 26**

(60) SU duomenys: **SU 5001358, 1991 08 30**

(31,32,33) Prioritetas: **40 27 640.6, 1990 08 31, DE**

(72) Išradėjas:
Armin Boebel, DE
Karl-Heinz Prell, DE
Harald Sturm, DE

(73) Patent savininkas:
VESTOLIT GmbH, Postfach 102360, 45753 Marl, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Skiepytojo kopolimero gavimo būdas poliakrilo rūgšties esterių ir polichlorvinilo arba vinilchlorido kopolimero pagrindu

(57) Referatas:

Išradimo objektas yra skiepytojo kopolimero gavimo būdas poliakrilo rūgšties ir polivinilchlorido esterių arba vinilchlorido kopolimero pagrindu vykstant mažiausiai vieno akrilo rūgšties esterio emulsinei polimerizacijai, esant susiuvamąjį veikimą turintiems junginiams, besikopolimerizuojantiems su akrilo rūgšties esteriais ir turintiems bent dvi konjuguotas dvigubas jungtis, iniciatoriui ir emulgikliui, pridedant tuo būdu gaunamo polimero, kurio stiklėjimo temperatūra žemesnė kaip -20°C , į vandeninę suspensiją, turinčią vinilchlorido arba vinilchlorido ir daugiausia 20 svorio % besikopolimerizuojančio monomero mišinio, iniciatoriaus, suspenduoto agento, prireikus priedų ir toliau vykstant polimerizacijai, kuris skiriasi tuo, kad dedant polimero, turinčio stiklėjimo temperatūrą, žemesnę kaip -20°C , vandeninę suspensiją įkaitinama iki $\geq 30^{\circ}\text{C}$ temperatūros.

Išradimas nagrinėja termoplastines mases, pasižyminčias smūginiu klampumu, būtent skiepytojo kopolimero poliakrilo rūgšties esterių ir polichlorvinilo arba vinilchlorido kopolimero pagrindu gavimo būdą.

5

Yra žinomas skiepytųjų polimerų gavimo būdas akrilo rūgšties esterių ir vinilchlorido pagrindu emulsinės polimerizacijos metodu mažiausiai vieno akrilo rūgšties esterio ir prireikus kitų monomerų, besikopolimerizuojančių su akrilo rūgšties esteriais, esant monomerui, turinčiam susiuvamąjį veikimą ir bent dvi etilenines neprisotintas nekonjuguotas dvigubas jungtis, iniciatoriui, emulgiklio funkcijas atliekančiai riebiajai rūgščiai, turinčiai 12-18 anglies atomų, vandenyje tirpiai druskai ir kaip papildomam emulgikliui alkilsulforūgšties, turinčios 8-20 anglies atomų ir/arba alkilarilsulforūgšties, alkilinėje dalyje turinčios 3-16 anglies atomų, bent vienai šarminio metalo ar amonio druskai, ir pridedant tuo būdu gautos polimero dispersijos, kurios stiklėjimo temperatūra žemesnė kaip 0°C.

I vinilchlorido, vandens, suspenduojančio agento, emulgiklių, naudojamų emulsinei polimerizacijai, nusodinimo medžiagos, iniciatoriaus ir prireikus kitų pagalbinių agentų mišinį dedama emulsinės polimerizacijos būdu gaunamas produktas arba tuo būdu gaunama produkto dispersija ir toliau polimerizuojama (žr. EP paraišką Nr. 313507).

Žinomo būdo trūkumas yra tas, kad antro emulgiklio ir nusodinimo medžiagos pridėjimas trukdo įprastiniam gamybos procesui. Be to, tas reikalauja daugiau išlaidų nurodytoms medžiagoms laikyti ir joms tiekti. Kitas trūkumas tas, kad palyginti greitai ant reaktoriaus sienos atsiranda nemažas sluoksnis nuosėdų, kurias galima pašalinti, tik ilgam sustabdant procesą.

Išradimo tikslas yra parengti būdą, neturintį žinomo būdo trūkumų.

5 Nurodyta užduotis sprendžiama poliakrilo rūgšties ir polivinilchlorido esterių arba vinilchlorido kopolimero gavimo būdu, taikant emulsinę polimerizaciją mažiausiai vieno akrilo rūgšties esterio, esant susiuvamąjį veikimą turintiems junginiams, besikopolimerizuojantiems su akrilo rūgšties esteriais ir turintiems bent dvi
10 nekonjuguotas dvigubas jungtis, iniciatoriui ir emulgikliui, ir pridedant tuo būdu gaunamo polimero, kurio stiklėjimo temperatūra žemesnė kaip -20°C , į vandeninę suspensiją, turinčią vinilchloridą arba vinilchlorido mišinį ir daugiausia 20 svorio % besikopolimerizuojančio monomero, iniciatoriaus, suspenduojančio agento
15 ir prireikus priedų, kurie bus toliau polimerizuojami, dėl to, kad prieš pridedant polimero, kurio stiklėjimo temperatūra žemesnė kaip -20°C , vandeninė suspensija yra įkaitinama iki $\geq 30^{\circ}\text{C}$.

20 Kaip akrilo rūgšties esterius galima imti, pavyzdžiui, alkilo esterį, turintį alkilo grandinėje 2-10 anglies atomų, pavyzdžiui, butilakrilatą, 2-etil-heksilakrilatą, oktilakrilatą ir panašius akrilo rūgšties alkilo esterius arba akrilo rūgšties alkilarilo esterius,
25 pvz., fenilpropilakrilatą, arba akrilo rūgšties polimerinius esterius, pvz., fenoksietoksietilakrilatą.

Kaip susiuvamąjį veikimą turinčias medžiagas galima paminėti, pvz., daugiavalentinių alkoholių <metil>akrilatus, pvz., etilenglikoldimetakrilatą, butilenglikoldimetakrilatą, pentaeritrittetraakrilatą arba daugiavalentinių rūgščių alilo esterius, pvz., ftalio rūgšties dialilo esterį, maleino rūgšties dialilo esterį arba
35 fumaro rūgšties dialilo esterį.

Susiuvamąjį veikimą turinčių junginių panaudojama 0,1-5,0% pirmos stadijos organinės fazės svorio kiekio.

5 Esant emulsinei polimerizacijai, galima papildomai panaudoti monomerus, besikopolimerizuojančius su akrilo rūgšties esteriais, pvz., stireną, vinilacetatą, metakrilo rūgšties esterį, turintį 1-10 anglies atomų arba vinilo eterį.

10 Kaip emulgiklį galima naudoti riebiųjų rūgščių, turinčių 12-18 anglies atomų, arba alkilsulforūgščių, turinčių 12-18 anglies atomų, arba alkilarilsulforūgščių šarminių metalų arba amonio druskas arba sieros rūgšties alkilo pusiauesterius, turinčius alkilo grandinėje 12-18 anglies atomų.

20 Kaip pavyzdžius galima pateikti natrio laurata, natrio laurilsulfonata, natrio laurilsulfata. Paprastai jų yra naudojama 0,3-2,5% pirmos stadijos monomero svorio kiekio.

25 Kaip iniciatorių, esant emulsinei polimerizacijai, naudoja žinomus junginius, pvz., amonio peroksidisulfatą, vandenilio peroksidą arba azojunginius, pvz., azodiizobutironitrilas ir t.t. 0,05-0,5% monomero svorio kiekio.

30 Prireikus galima dėti redukuojančių junginių ir metalų druskų, galinčių kartu su iniciatoriumi sudaryti oksidacinę - redukcinę sistemą, pvz., šarminio metalo sulfitų, šarminio metalo aldehydsulfoksilatus, organines rūgštis, pvz., askorbino rūgštį ir metalo druskas, pvz., geležies ar vario sulfatą.

35 Emulsinę polimerizaciją galima vykdyti arba periodiškai, arba nepertraukiamai, arba pusiau nepertraukiamai, priimtinesnis pusiau nepertraukiamas metodas.

Esant polimerizacijos temperatūrai, t.y. 40-90°C, į reaktorių supilama dalis vandens, monomero, emulgiklio ir iniciatoriaus <arba oksidacinės - redukcinės sistemos> ir, prasidėjus polimerizacijai, nepertraukiamai arba periodiškai sudedama likusi reakcijos mišinio dalis. Polimerizacija baigiama, kai konversijos laipsnis >99,9%. Be to, kaip jau buvo minėta, gaunamas polimeras turi stiklėjimo temperatūrą <kuri nustatoma DCK>, žemesnę kaip -20°C. Ji gali būti iki -80°C. Antroje stadijoje kaučiuko elastingumą turinčios dalelės, gautos pirmoje stadijoje papildomai polimerizuojamos vinilchlorido ar vinilchlorido mišinio ir besikopolimerizuojančio monomero, kurio kiekis sudaro 20 svorio % vandeniniame tirpale.

Tinkami kopolimerizacijai monomerai yra, pvz., viniliniai esteriai <pvz., vinilacetatas, vinillauratas>, vinilo halogenidai <pvz., vinilidenchloridas>, neprisotintos rūgštys ir jų chloranhidridai <pvz., fumaro rūgštis, maleino rūgštis>, <met>akrilinė rūgštis ir jos esteriai <mono- ir diesteriai> ir maleino rūgšties imidai bei jų N-dariniai.

Kaip suspenduojantį agentą galima naudoti dažniausiai vartojamus suspenduojančius agentus, pvz., oksietilceliuliozę, oksipropilceliuliozę, metiloksipropilceliuliozę, polivinilo alkoholius, iš dalies muilintus polivinilacetatus, maleininės rūgšties ir alkilvinileterių kopolimerus, polivinilpirolidoną arba jų mišinį. Papildomai galima pridėti vien- arba daugiavalenčių alkoholių riebiosios rūgšties esterių, pvz., riebiosios rūgšties etoksilatų, sorbitano esterių, riebiojo alkoholio etoksilatų 0,05-1,0% kiekio.

Suspenduojanti polimerizacija atliekama 45-70°C temperatūroje, esant iniciatoriams, sudarantiems radikalus, tirpstančius vinilchloride. Šiuo atveju galima pami-

nėti, pvz., diacilų peroksidus, pvz., dilauroilo arba dibenzoilo peroksidus, dialkilų peroksidus, pvz., dikumilo peroksida, peroksiesterius, pvz., t-butilperpivalatą, izopropilalkilo, butilalkilo, miristilalkilo, cikloheksilalkilo ir pan. alkilo grupes turinčius dialkilperoksidikarbonatus, organines sulfoperrūgštis, pvz., acetilcikloheksilsulfonilo peroksida arba azoiniciatorius, pvz., azo-bis-<izobutironitrilą>. Vinilchlorido konversijos laipsnis turi būti 75-95%. Gavus norimą galutinę konversiją, liekamasis monomeras pašalinamas, iš vandeninės dispersijos atskiriama kietoji medžiaga, pvz., centrifuguojant, ir tokiu būdu gauta kietoji medžiaga džiovinama, pvz., oro srautu.

Tikrinant reaktoriaus sienas, aiškėja, kad realizuojant siūlomą būdą, pasibaigus net kelių įkrovų polimerizacijai, ant sienų lieka labai nedaug nuosėdų, kurios lengvai pašalinamos. Skirtingai nuo šio būdo, anksčiau žinomu būdu, kai poliakrilo rūgšties esterio latekso pridedama į vandeninę suspensiją, kurios neįkaitino iki $\geq 30^{\circ}\text{C}$, netgi po vienos įkrovos polimerizacijos ant reaktoriaus sienų susidaro nuosėdos, kurių sluoksnio storis siekia keletą centimetrų, kurios priklausomai nuo reaktoriaus dydžio labai trukdo pašalinti šilumą ir kurios nuo reaktoriaus sienų yra sunkiai pašalinamos.

Tokiu būdu gautas modifikuotas miltelių pavidalo polivinilchloridas pasižymi beveik vienodu grūdelių dydžiu, dideliu biraliniu svoriu ir kartu turi tinkamą poringumą bei gerą demonomerizavimąsi.

Polimerai, turintys didžiausią, apie 10%, poliakrilo esterio dalį, pridėjus įprastų pagalbinių agentų, pigmentų ir prireikus kitų priedų, perdirbami į formuotus gaminius, pvz., ekstruzijos būdu, kalandruojant arba liejant, esant slėgiui.

Esant poliakrilo rūgšties alkilo esterio didžiausiai 40% daliai, paprastai pridedama nemodifikuoto polivinilchlorido tiek, kad alkilo esteris sumažėtų iki 3-5%, geriausiai iki 5-7%, po to perdirbama aprašytu būdu.

5

Formuoti gaminiai, kurie gaminami iš aprašytu būdu gauto polimero, pasižymi tuo, kad gali būti lengvai perdirbami, turi didelį smūginį klampumą ir geros kokybės paviršių.

10

Žemiau išradimas aiškinamas 1-3 pavyzdžiais ir lyginamuoju bandymu.

Nurodyti duomenys gaunami šiais metodais:

15

Gelio kiekis poliakrilate: Tetrachidrofurane netirpi dalis atskiriama centrifuguojant:

$$\frac{\text{gelis } \langle g \rangle}{\text{polimeras } \langle g \rangle} \times 100$$

Poliakrilatinio gelio

Išbrinkęs gelis $\langle g \rangle$

brinkinimo laipsnis:

džiovinatas gelis $\langle g \rangle$

<Gelio kiekis ir brinkimo laipsnis nustatomas iššaldymu džiovinant medžiagai.>

Liekamasis monomero kiekis: Dujinė chromatografija

Fikentišerio konstanta:

DIN <=pramoninis standartas VFR>53 726

Biralinis svoris:

DIN 53 468

Birumas:

Pilimas per piltuvėlį
<skersmuo 2-16 mm>

Granulometrinė sudėtis:

Bėrimas per oro srovės sieta pagal DIN 53 734

Plastifikatoriaus sugėrimas: DIN 53 417

Formuoto gaminio paviršius: vizualinis įvertinimas

Smogiamasis klampumas: DIN 53 453, mažas normuotas
strypas su įpjova

1 pavyzdys

a> Poliakrilo rūgšties esterio dispersijos gavimas

5

	Pradinio mišinio komponentai dalys=kg	I pradinį mišinį pridedami komponentai dalys=kg
Visiškai nudruskintas vanduo	200=60	100=30
Butilakrilatas	-	99=29,7
Alilmetakrilatas	-	1=0,3
Amonio persulfatas	0,04-0,012	0,06=0,018
Laurino rūgštis	0,36=0,108	0,54=0,162
Natrio hidroksidas	0,083=0,025	0,123=0,037

10 Iš 150 l talpos reaktoriaus, turinčio mentinę maišyklę, paduodant azotą, išstumiamas oro deguonis, po to į jį įpilama 57 kg visiškai nudruskinto vandens <toliau VN - vanduo>, 0,108 kg laurino rūgšties ir 0,025 kg natrio hidroksido ir įkaitinama iki 80°C temperatūros.

15 Ištirpus kietiems komponentams, pilama 12 g amonio persulfato, ištirpinto 3 kg VN - vandens, po to 0,30 kg butilakrilato ir alilmetakrilato mišinio. Praėjus 5 minutėms nuo polimerizacijos pradžios, per 4 valandas supilami likę 29,7 kg monomero mišinio ir tuo pačiu metu 0,162 kg laurino rūgšties tirpalo, 0,037 kg natrio hidroksido ir 0,018 kg amonio persulfato 30 kg VN - vandens. Dar 2 valandas paliekama polimerizuotis.

20

Gaunami tokie duomenys:

Liekamasis monomero kiekis <500 dalių iš milijono <t.y.
konversijos laipsnis >99,95%>

Gelio kiekis kietojoje medžiagoje: 95 %

Brinkimo laipsnis: 5 %

Kietosios medžiagos kiekis: 25,1 %

b> Skiepijamoji vinilchlorido polimerizacija į poliakrilatą

- 5 Suspensinei polimerizacijai tėti į 235 l talpos reaktorių, turintį impeleninę maišyklę ir šildomąjį - šaldomąjį gaubtuvą, nurodytais kiekiais pilami kiti komponentai:

Visiškai nudruskintas vanduo: 112,1 dalių=89,4 kg

Metoksi propilceliuliozė: 0,16 dalių=0,128 kg

<klampumas 50 m Pa s 2% tirpalas pagal svorį>

Sorbitanmonolauratas: 0,12 dalių=0,096 kg

Lauroilo peroksidas: 0,10 dalių=0,080 kg

10

Leidžiant azotą, išstumiamas oro deguonis. Po to pilamas

Vinilchloridas: 94 dalys=75 kg

o įkaitinus iki 32°C, dar dedamas

Latekso pavidalo polibutilakrilatas <19,07 kg>

Kietosios medžiagos kiekis: 6 dalys=4,79 kg

Vandens fazės kiekis: 17,9 dalių=14,28 kg

Po to kaitinama iki polimerizacijos temperatūros, kuri yra 60°C, ir šioje temperatūroje vyksta polimerizacija iki vinilchlorido slėgio, kuris yra 3,5 bar. Po to reakcijos mišinys atšaldomas, liekamasis monomeras pašalinamas ir filtruojant kietoji medžiaga atskiriama nuo vandens fazės. Filtratas skaidrus.

Ant reaktoriaus sienelės nuosėdų nėra.

10 Kietoji medžiaga džiovinama džiovintuve su verdančiu slukksniu.

Ištyrus tikslinį produktą, gaunami tokie duomenys:

Poliakrilato esterio kiekis: 6,7 % <atitinka vinilchlorido konversijos laipsnį 89 %>

Sieto analizė: dalis <63 μm: 3 %
dalis >250 μm: 2 %

Biralinis svoris: 680 g/l

Birumas: 2 mm

Plastifikatoriaus sugėrimas: 8 g/100 g

15

Nevalant reaktoriaus, jame dar vykdo 20 ciklų. Tik po to reaktoriaus sieneles būtina valyti, nors vėsinimas yra pakankamas.

20 Lyginamasis bandymas

Poliakrilo rūgšties butilo esterio lateksas gaunamas taip pat, kaip 1 pavyzdyje. Tolesnė skiepijamoji polimerizacija atliekama irgi taip pat, kaip 1 pavyzdyje, skiriasi tik tuo, kad lateksas į vinilchlorido turintį reakcijos mišinį dedamas, esant 25°C temperatūrai. Atlikus 6 ciklus, ant reaktoriaus sienelės nusėda sluoksnis nuosėdų, kurias reikia pašalinti.

25

Analizuodami skiepytąjį polimerą, gauname tokius duomenis:

Poliakrilo esterio kiekis:	6,7 svorio %
Sieto analizė:	dalis <63 μm : 5 %
	dalis >250 μm : 3 %
Biralinis svoris:	680 g/l
Birumas:	2 mm
Plastifikatoriaus sugėrimas:	7 g/100 g

5 2 pavyzdys

10 Kartojamas 1 pavyzdys, tik skirtumas tas, kad 11 dalių <kietosios medžiagos> latekso pavidalo polibutilakrilato dedama į 89 dalis vinilchlorido VN - vandenyje, esant 32°C temperatūrai. Celiuliozės kiekis sudaro 0,20 %=0,16 kg.

Poliakrilato esterio kiekis:	12,2 svorio %
Sieto analizė:	dalis <63 μm : 4 %
	dalis >250 μm : 2 %
Biralinis svoris:	650 g/l
Birumas:	2 mm
Plastifikatoriaus sugėrimas:	6 g/100 g

15 Po 12 ciklų nuo reaktoriaus sienelės reikia pašalinti nuosėdas.

3 pavyzdys

20 Kartojamas 1 pavyzdys, tik skirtumas tas, kad 35 <kietosios medžiagos> latekso pavidalo polibutilakrilato

dalys dedamos į 89 vinilchlorido VN - vandenyje dalis, esant 32°C temperatūrai. Celiuliozės kiekis sudaro 0,40 %.

Džiovinant gaunami milteliai, turintys šias savybes:

5

Poliakrilato esterio kiekis:	38 svorio %
Sieto analizė:	dalis <63 μm : 8 % dalis >250 μm : 3 %
Biralinis svoris:	520 g/l
Birumas:	2 mm
Plastifikatoriaus sugėrimas:	35 g/100 g

Nevalant galima atlikti mažiausiai 3 ciklus.

10 1-3 pavyzdžiais ir lyginamuoju bandymu gauti milteliai ir įprasti pagalbiniai komponentai perdirbami ekstruderiu. 2 ir 3 pavyzdžių produktuose esančio poliakrilo esterio kiekis, pridedant esančio prekyboje suspenduoto polivinilchlorido <Fikenšterio konstanta 68>, padidinamas iki 6,7%, perskaičiavus į polivinilchloridą plus poliakrilatas=100.

15

Gaunami pavyzdžiai vizualiai nustatyti paviršiaus kokybei ir smuginiam klampumui matuoti.

Paviršius		a_k kg/m ²
Pavyzdžio Nr.		
1	blizgantis	40
2	blizgantis	42
3	blizgantis, šiek tiek matinis	38
Lyginamasis bandymas		
	blizgantis	38

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skiepytojo kopolimero poliakrilo rūgšties esterių ir polivinilchlorido arba vinilchlorido kopolimero pagrindu gavimo būdas, vykstant mažiausiai vieno akrilo rūgšties esterio emulsinei polimerizacijai, esant susiuvamąjį veikimą turintiems junginiams, besikopolimerizuojantiems su akrilo rūgšties esteriais ir turintiems bent dvi konjuguotas dvigubas jungtis, iniciatoriui ir emulgikliui, ir pridedant tuo būdu gautą polimero, kurio stiklėjimo temperatūra žemesnė kaip -20°C , į vandeninę suspensiją, turinčią vinilchloridą arba vinilchlorido ir daugiausia 20 svorio % besikopolimerizuojančio monomero mišinio, iniciatoriaus, suspenduojančio agento ir prireikus priedų, toliau vykstant polimerizacijai, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad prieš pridedant polimero, kurio stiklėjimo temperatūra žemesnė kaip -20°C , vandeninę suspensiją kaitina iki $\geq 30^{\circ}\text{C}$.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į vandeninę suspensiją deda latekso pavidalo polimerą.