



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 327

(21) PV 182-88.W
(22) Prihlásené 11 01 88

(40) Zverejnené 13 06 89
(45) Vydané 15 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/06
C 08 F 16/06

(75) Autor vynálezu

RUSINA MIROSLAV ing.,
GLOS JÁN ing., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN prof.ing. DrSc.,
člen korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE,
MIŠEJE GABRIELA ing.,
FABIŇI MIROSLAV ing., PRIEVIDZA,
BOBULA STANISLAV ing., BOJNICE,
KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby modifikovaného polyvinyl-
alkoholu

(57) Modifikovaný polyvinylalkohol sa vyrá-
ba pôsobením kyselíka alebo kyslík obsahu-
júceho plynu (tiež s prímiesami ozónu ako
aj kyslíkom v stave zrodu) na polyvinylal-
kohol, resp. parciálne zmydelnený polyvi-
nylacetát pri teplote 0 až 260 °C (v prí-
pade molekulového kyselíka najvhodnejšie
180 až 220 °C) až do dosiahnutia čísla
kyslosti 2 až 45 mg KOH/g vodného roztoku
(solu), prepočítané na koncentráciu 15 %
hmot. modifikovaného polyvinylalkoholu
alebo najmenej dvojnásobok hodnoty čísla
kyslosti východiskového polyvinylalkoholu.
Vhodný je hlavne ako modifikátor vlastnos-
tí pri výrobe technických pomocných
prostriedkov v chemickom priemysle a plas-
tifikátor vo výrobe stavebných materiálov.

Vynález sa týka spôsobu výroby modifikovaného polyvinylalkoholu, resp. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu so stupňom hydrolýzy 60 až 100 %, so zníženou viskozitou jeho vodného roztoku a/alebo sólu, technicky ľahko uskutočniteľným postupom, za využitia účinných činidiel.

Pre mnohé aplikácie vhodné vlastnosti polyvinylalkoholu, resp. do vysokého stupňa zmydelneného polyvinylacetátu, akou je dobrá vodorozpustnosť, adhézia hlavne k hydrofilným materiálom, nerozpustnosť, či vynikajúcu odolnosť voči uhlíkovodíkom a ďalšie jeho významné charakteristické vlastnosti, umožňujú početné aplikácie. Na strane druhej však pre ďalšie účely je vhodné jeho vodorozpustnosť znížiť, či prakticky úplne potlačiť tak, aby sa vodou iba napučieval, čo sa dosahuje napr. čiastočnou acetalizáciou butyraldehydom, či ketalizáciou acetónom alebo jednoducho parciálnou termickou dehydratáciou. Pyrolýzou polyvinylalkoholu za vákua prebieha okrem dehydratácie za vzniku polyénovej štruktúry, ktoré sa pri teplote 450 °C ďalej rozkladajú za vzniku uhlíka a uhlíkovodíkov, /Y. Tsuchiya, K. Sumi: J. Polym. Sci., A-1, 7, 3151 (1969)/. Pozornosť sa venovala aj pyrolýze polyvinylalkoholu za prítomnosti kyslíka /Finch C. A. (Ed.): Polyvinyl Alcohol, Properties and Applications. John Wiley and Sons, London - New York - Sydney - Toronto (1973); C. Vasile a iní: J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 897 a 907 (1981)/, pričom sa pomerne dôkladne analyzovali štiepne produkty, avšak bez hlbšieho skúmania vplyvu na vlastnosti zostatkového polyvinylalkoholu alebo parciálne zmydelneného polyvinylacetátu. Predtým zasa sa obracala pozornosť na prípravu polyvinylalkoholu s karbonylovými skupinami na konci reťazcov makromolekúl (V. Brit. pat. 872 123), avšak nevenovala sa dostatočná pozornosť vlastnostiam takto namáhaného polyvinylalkoholu. Skôr sa sústreďovala pozornosť hľadaniu hraničných podmienok, za ktorých sa môže ešte polyvinylalkohol spoľahlivo aplikovať.

Avšak podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby modifikovaného polyvinylalkoholu so zníženou viskozitou jeho vodného roztoku a/alebo sólu, so stupňom hydrolýzy 60 až 100 %, pripraveného na báze alkalicky alebo kyselinou katalyzovanou hydrolýzou polyvinylacetátu, sa uskutočňuje tak, že na polyvinylalkohol, spravidla vo forme vodného roztoku a/alebo sólu sa pôsobí kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 0 až 260 °C do dosiahnutia čísla kyslosti 2 až 45 mg KOH/g vodného roztoku a/alebo sólu, prepočítaného na koncentráciu 15 % hmot. modifikovaného polyvinylalkoholu alebo najmenej na dvojnásobok hodnoty čísla kyslosti východiskového polyvinylalkoholu.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je jeho dobrá reprodukovateľnosť, pritom výrobná spoľahlivosť i z bezpečnostného hľadiska a surovinová nenáročnosť výroby modifikovaného polyvinylalkoholu. V neposlednom rade, možnosť rozšírenia sortimentu výroby a prípravy definovaných modifikovaných typov polyvinylalkoholu v závislosti od určenia ich použitia.

Pod pojmom "polyvinylalkohol" sa podľa tohto vynálezu rozumie aj parciálne zmydelnený polyvinylacetát, v ktorom sa zhydrolyzovalo, či zmydelnilo aspoň 60 % acetylových, či esterových skupín.

Polyvinylalkohol sa síce môže oxidovať kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom aj vo forme jemného prášku, ale najvhodnejšia jeho oxidácia je vo forme vodného roztoku, resp. sólu, lebo ide v podstate o koloidné roztoky, najvhodnejšie o koncentrácií polyvinylalkoholu 4 až 20 %. Pri nižších koncentráciách je zapotreby väčší reakčný priestor a pri vyšších je zase vzhľadom na značnú viskozitu roztoku, resp. sólu zasa ťažšia manipulácia. Oxidáciou dôjde k zvýšeniu kyslosti, k vytvoreniu dvojitych väzieb i karbonylových skupín v makromolekulách polyvinylalkoholu a spravidla k zvýšeniu stupňa hydrolýzy parciálne zmydelneného polyvinylalkoholu.

Okrem samotného kyslíka možno použiť kyslík obsahujúci plyn, ako vzduch alebo kyslíkom obohatený vzduch. Účinok sa zvyšuje s tlakom kyslíka, resp. parciálneho tlaku kyslíka, ako aj prímiesami ozónu a ďalších oligomérov kyslíka.

Na strane druhej možno využiť aj atómový kyslík (či kyslíkové ióny), vznikajúci napr. elektrolyzou vody a vodných roztokov polyvinylalkoholov, pričom sa môže na oxidáciu využiť bezprostredne "in situ" vylučovaný kyslík na anóde.

Pri oxidácii možno využiť teploty od 0 do 260 °C, ale najvhodnejší je rozsah v prípade molekulového kyslíka 180 až 220 °C. Pri nižších teplotách klesá rýchlosť oxidácie a pri vyšších teplotách môže dochádzať už k nežiadúcej degradácii polyvinylalkoholu. V prípade, že sa použije aj ozón obsahujúci plyn, vhodné sú teploty v rozsahu 20 až 120 °C a ak sa využíva atómový kyslík, či kyslík vznikajúci "in statu nascendi", použiteľný je teplotný rozsah od 0 °C, najvhodnejšie 20 až 90 °C. Podobne, možno viesť oxidáciu aj do vyššieho stupňa za vzniku vyššieho množstva kyselín, resp. karboxylových i karbonylových skupín. Avšak môže tak dôjsť až k predčasnemu gelovateniu modifikovaného polyvinylalkoholu, čo znižuje možnosti jeho aplikácií. Také zgelovanie môže byť žiaduce až po aplikácii modifikovaného polyvinylalkoholu.

Napokon, istý nesúlad medzi číslom kyslosti oxidovaného roztoku, či sólu polyvinylalkoholu s číslom kyslosti vysušenej vzorky polyvinylalkoholu pri 110 °C počas 3 h, spravidla za zníženého tlaku, súvisí nielen s únikom prchavých "komponentov", ale aj s ďalšími reakciami počas sušenia vzorky modifikovaného polyvinylalkoholu.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno síce najjednoduchšie uskutočňovať diskontinuálne, ale možno ho viesť aj polokontinuálne a kontinuálne.

Ďalšie údaje o uskutočňovaní spôsobu výroby, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do autoklávu o objeme 5 dm³ sa vleje 3000 g vodného roztoku, resp. sólu parciálne hydrolyzovaného (smydelneného) polyvinylacetátu o koncentrácii 4 % hmot. tejto charakteristiky: dynamická viskozita vodného roztoku o koncentrácii 4 % hmot. pri teplote 25 °C = 13,5 mPa.s; stupeň hydrolyzy = 88 % mol. rel.; číslo kyslosti roztoku (prepočítané na sušinu) = 2,69 mg KOH/g. Autokláv sa uzavrie a prepláchne trikrát kyslíkom pri tlaku 0,4 MPa; potom sa pretlak kyslíka vypustí (zostane tlak kyslíka 0,1 MPa) a obsah autoklávu sa za neustáleho miešania vyhreje na teplotu 200 °C a pri tejto sa s presnosťou ± 2 °C udržiava počas 4 h. Nato sa reakčná zmes ochladí a vypustí do pripravenej nádoby. Získaný vodný roztok, resp. sôl modifikovaného polyvinylalkoholu sa analyzuje. Dynamická viskozita pri teplote 25 °C = 2,49 mPa.s. Z analýzy tohto roztoku sa dostávajú tieto výsledky: číslo kyslosti = 6,4 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 7,8 mg KOH/g; stupeň hydrolyzy polyvinylacetátu = 97,0 % mol. rel. a po vysušení vzorky pri teplote 110 °C počas 3 h za zníženého tlaku, teda sušiny polyvinylalkoholu: číslo kyslosti = 15,8 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 123,0 mg KOH/g; stupeň hydrolyzy = 90,4 % mol. rel. Získaný vodný roztok, resp. sôl polyvinylalkoholu o strednom polymerizačnom stupni 309 tmavohnedej farby je vhodným komponentom emulgátorov emulznej polymerizácie vinylchloridu i vinylacetátu.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že v parnom priestore autoklávu sa ponechá len vzduch pri atmosferickom tlaku a neprefúka sa kyslíkom. Analýzou čiastočne modifikovaného svetlohnedého vodného roztoku polyvinylalkoholu vychádza číslo kyslosti = 5,7 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 73,7 mg KOH/g a stupeň hydrolýzy = 97,8 % mol. rel.; zo sušiny: číslo kyslosti = 12,5 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 73,7 mg KOH/g a stupeň hydrolýzy = 95,0 % mol. rel.; priemerný polymerizačný stupeň = 479.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že celý parný priestor autoklávu sa dôkladne prepláchne dusíkom a ponechá sa dusík do atmosferického tlaku. Získaný slabožltý roztok, resp. sôl polyvinylalkoholu má dynamickú viskozitu pri 25 °C = 7,7 mPa.s; číslo kyslosti = 5,1 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 5,6 a stupeň hydrolýzy = 98,9 % mol. rel. Analýzou vopred vysušeného produktu pri 110 °C počas 3 h - číslo kyslosti = 9,5 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 122,4 mg KOH/g; stupeň hydrolýzy = 90,3 % mol. rel. a polymerizačný stupeň = 601.

Príklad 4

Do rotačného autoklávu o objeme 5 dm³ sa naváži 3000 g vodného roztoku, resp. sólu polyvinylalkoholu, resp. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, o koncentrácii 16,0 % hmot.; dynamická viskozita pri 25 °C = 12,9 mPa.s; stupeň hydrolýzy = 88 % mol. rel.; priemerný polymerizačný stupeň = 1100. Autokláv sa uzavrie a parný priestor sa prepláchne trikrát kyslíkom pri tlaku 0,4 MPa a za každým sa "odplyní" na atmosferický tlak (0,1 MPa). Nato sa autokláv za rotácie vyhreje na teplotu 200 ± 2 °C a pri tejto sa udržiava ešte 1 h. Následne sa obsah autoklávu vypustí do pripravenej nádoby. Takto získaný tmavohnedý vodný roztok, resp. sôl modifikovaného polyvinylalkoholu po zriedení vodou o koncentrácii 4 % hmot. má pri teplote 25 °C dynamickú viskozitu = 8,9 mPa.s; povrchové napätie = 52,5 mN.m⁻¹. Číslo kyslosti produktu bez zriedenia vodou = 12,6 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 24,5 mg KOH/g; stupeň hydrolýzy = 93,9 % mol. rel. Analýza potom vysušeného modifikovaného polyvinylalkoholu pri teplote 110 °C: číslo kyslosti = 22,0; číslo zmydelnenia = 102,8 mg KOH/g; stupeň hydrolýzy = 93,3 % mol. rel.; priemerný polymerizačný stupeň = 912. Takýto modifikovaný polyvinylalkohol je vhodný ako tixotropná prísada do hydroizolačných náterov betónov na báze disperzií kopolymérnych vinylchlorid/etylakrylát/kyselina akrylová a komponent emulgátorov emulznej polymerizácie vinylchloridu a styrénu.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, len parný priestor autoklávu sa naplní vzduchom pri atmosferickom tlaku. Získa sa tmavohnedý vodný roztok modifikovaného polyvinylalkoholu, ktorý po zriedení na koncentraciu 4 % hmot. má dynamickú viskozitu pri 25 °C = 9,0 mPa.s a povrchové napätie = 54,5 mN.m⁻¹. Nezriedený roztok modifikovaného polyvinylalkoholu má číslo kyslosti = 12,9 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 22,9 mg KOH/g; stupeň hydrolýzy = 95,0 % mol. rel. Po vysušení má modifikovaný polyvinylalkohol číslo kyslosti = 20,4 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 104,2 mg KOH/g; stupeň hydrolýzy = 93,0 % mol. rel. a priemerný polymerizačný stupeň = 933.

Takto získaný modifikovaný polyvinylalkohol, resp. modifikovaný parciálne hydrolýzovaný polyvinylacetát je vhodným komponentom emulgátorov emulznej polymerizácie styrénu vinylchloridu a vinylacetátu.

Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade 4, ale parný priestor autoklávu sa prepláchnie dusíkom trikrát pri tlaku 0,4 MPa a vždy sa vypustí na tlak atmosferický a navyše evakuuje a napokon sa ponechá tlak 0,1 MPa dusíka. Zo získaného svetlohnedého vodného roztoku polyvinylalkoholu sa časť zriedi na koncentráciu 4 % hmot., ktorý má dynamickú viskozitu 10,2 mPa.s a povrchové napätie = 53,5 mN⁻¹. Pôvodný roztok (sól) má číslo kyslosti = 12,3; číslo zmydelnenia = 24,4 mg KOH/g a stupeň hydrolýzy = 93,9 % mol. rel. Po vysušení roztok modifikovaného polyvinylalkoholu má toto číslo kyslosti = 19,7 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 94,6 mg KOH/g; stupeň hydrolýzy = 90,0 % mol. rel. a priemerný polymerizačný stupeň = 955.

Takto modifikovaný polyvinylalkohol vo forme vodného roztoku, resp. sólu sa pri použití ako komponentu emulgátorov emulznej polymerizácie má len tretinovú účinnosť v porovnaní s modifikovaným za prítomnosti kyslíka, resp. kyslík obsahujúceho plynu.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len sa použije iný východiskový polyvinylalkohol, resp. parciálne zmydelnený polyvinylacetát, ktorý sa upravuje termicky, jednak len za prítomnosti kyslíka pri počiatočnom tlaku (pri teplote miestnosti) 0,1 MPa - variant A; za prítomnosti vzduchu - variant B a za prítomnosti samotného dusíka - variant C.

Východiskový vodný roztok parciálne zmydelneného polyvinylacetátu má tieto vlastnosti: dynamická viskozita vodného roztoku (sólu) o koncentracii 4 % hmot. pri 25 °C = 13,5 mPa.s; povrchové napätie = 42 mN⁻¹; priemerný polymerizačný stupeň = 1200; stupeň hydrolýzy (z roztoku parc. zmydelneného polyvinylacetátu) = 71,4 % mol. rel. a stanovené z vysušeného parc. zmydelneného polyvinylacetátu, resp. polyvinylalkoholu = 69,1 % mol. rel.; obsah metanolu v roztoku = 9,8 % hmot.; obsah metylacetátu = 0,13 % hmot.

Vlastnosti získaných produktov sú uvedené v tabuľke 1.

T a b u ľ k a 1

Ukazovateľ	Produkty pripravené spôsobmi podľa variantov		
	A	B	C
Dynamická viskozita roztoku o konc. 4 % hmot., /mPa.s/	2,6	4,8	6,7
Povrchové napätie roztoku o konc. 4 % hmot. /mN ⁻¹ /	48	-	46
Z analýzy roztoku:			
číslo kyslosti, /mg KOH/g/	6,5	3,6	2,4
číslo zmydelnenia /mg KOH/g/	13,45	10,9	10,6
stupeň hydrolýzy /% mol. rel/	78,8	80,3	76,0

pokračovanie tab. 1

Ukazovateľ	Produkty pripravené spôsobmi podľa variantov		
	A	B	C
Z analýzy vysušeného polyvinylalkoholu:			
číslo kyslosti, /mg KOH/g/	29,2	3,5	2,9
číslo zmydelnenia, /mg KOH/g/	186,8	238,0	253,6
stupeň hydrolýzy /% mol. rel./	85,9	77,7	75,7
Polymerizačný stupeň, $\bar{P}$	-	740	1020

Modifikovaný parciálne zmydelnený polyvinylacetát pripravený variantmi A a B je vhodný ako komponent emulgátorov emulznej homopolymerizácie a kopolymerizácie vinylchloridu, styrénu, akrylonitrilu, vinylacetátu, zatiaľ čo pripravený variantom C je na uvedené účely nevhodný.

Príklad 8

Postupuje sa ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že východiskový polyvinylalkohol bol rôzneho zloženia. Charakteristika viacerých vzoriek je v tabuľke 2.

Z práškových uvedených typov polyvinylalkoholu sa pripraví vodné roztoky, resp. sóly o koncentrácii 4 % hmot. a tieto sa vystavia pôsobeniu 0,1 MPa kyslíka pri teplote 200 ± 2 °C počas 4 h. Vlastnosti získaných vzoriek modifikovaného polyvinylalkoholu sú uvedené v tabuľke 3.

T a b u l' k a 2

Ukazovateľ	Druh polyvinylalkoholu - variant				
	GH-20 (Gohsenol)	GH-23 (Gohsenol)	K2-06 (Gohsenol)	C-500 (Gohsenol)	SR
Viskozita pripraveného vodného roztoku o konc. 4 % hmot. /mPa.s/	44,8	52,7	5,2	25,1	12,3
Povrchové napätie z pripraveného vodného roztoku o konc. 4 % hmot., /mNm ⁻¹ /	46	50	44	50	41,5
Polymerizačný stupeň, $\bar{P}$	2300	2580	700	1670	1122
Stupeň hydrolýzy práškových vzoriek polyvinylalkoholu [% mol. rel./	86,1	86,3	71,6	95,8	73,9

T a b u l' k a 3

Ukazovateľ ¹	Druh polyvinylalkoholu				
	GH-20	G-23	K ² - 06	C-500	Pokusná vzorka
Viskozita roztoku (4 % hmot.) [mPa.s]	8,7	3,9	gél	5,5	7,7
Povrchové napätie [4 % hmot.] roztoku; [mNm ⁻¹]	50,5	47,5	gél	51	46,5
Analýzy roztoku (sól):					
číslo kyslosti, /mg KOH/g	2,4	3,4	-	1,7	2,8
číslo zmydelnenia, /mg KOH/g	7,4	6,8	-	4,1	13,1
stupeň hydrolyzy [% mol. rel.]	89,6	88,3	-	95,5	74,8
Z analýzy vysušeného polyvinylacetátu:					
číslo kyslosti /mg KOH/g	10,5	7,4	-	9,0	4,5
číslo zmydelnenia /mg KOH/g	118,2	196,5	-	24,3	216,7
stupeň hydrolyzy [% mol. rel.]	90,8	82,7	-	98,8	80,2

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, ale s tým rozdielom, že v jednotlivých pokusoch je rôzna reakčná teplota. Dostali sme rôzne modifikované vzorky polyvinylalkoholu alebo parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, ktorých charakteristika je v tabuľke 4.

T a b u l' k a 4

Prameter:	Vzorka polyvinylalkoholu, resp. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu					
	9a	9b	9c	9d	9e	9f
Reakčná teplota [°C]	140±2	160±2	180±2	200±2	220±2	240±2
Dynamická viskozita vodného roztoku o konc. 4 % hmot. [mPa.s] a	11,4	9,5	9,1	8,9	4,7	6,3
povrchové napätie (o konc. 4 % hmot.), [mNm ⁻¹]	47,5	48,5	49	52,5	54,5	51,5
Z analýzy neupravovaného roztoku (sól):						
číslo kyslosti, /mg KOH/g	1,2	2,4	5,6	12,6	15,1	12,2
číslo zmydelnenia, /mg KOH/g	23,0	20,9	23,7	24,5	21,5	23,0
stupeň hydrolyzy [% mol. rel.]	87,6	89,6	90,3	93,9	99,5	93,7

pokračovanie tab. 4

Parameter:	Vzorka polyvinylalkoholu, resp. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu					
	9a	9b	9c	9d	9e	9f
Reakčná teplota /°C/	140 $\pm$ 2	160 $\pm$ 2	180 $\pm$ 2	200 $\pm$ 2	220 $\pm$ 2	240 $\pm$ 2
Z analýzy vysušeného modifikovaného polyvi- nylalkoholu:						
číslo kyslosti [mg KOH/g]	7,2	7,8	11,5	32,0	3,8	2,4
číslo zmydelnenia [mg KOH/g]	150,7	142,9	130,0	102,8	86,1	77,6
stupeň hydrolyzy [% mol. rel.]	87,4	88,2	89,8	93,3	93,1	93,7
Polymerizačný stupeň, $\bar{P}$	1096	974	931	912	-	-

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby modifikovaného polyvinylalkoholu so stupňom hydrolyzy 60 až 100 %, pripraveného na báze alkalicky alebo kyselinou katalyzovanou hydrolyzou polyvinylacetátu, so zníženou viskozitou jeho vodného roztoku a/alebo sólu, vyznačujúci sa tým, že na polyvinylalkohol, spravidla vo forme vodného roztoku a/alebo sólu, sa pôsobí kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 0 až 260 °C do dosiahnutia čísla kyslosti 2 až 45 mg KOH/g vodného roztoku a/alebo sólu, prepočítaného na koncentráciu 15 % hmot. modifikovaného polyvinylalkoholu alebo najmenej na dvojnásobok hodnoty čísla kyslosti východiskového polyvinylalkoholu.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na polyvinylalkohol sa pôsobí kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 160 až 240 °C, s výhodou 180 až 220 °C.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že kyslík alebo kyslík obsahujúci plyn obsahuje aj atomárny kyslík a/alebo oligomérny kyslík, s výhodou ozón.