



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210702

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 07 05 76
(21) (PV 3055-76)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 14/06
C 08 F 2/20

(40) _____

(45) Vydané 15 08 83

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc.,
BRATISLAVA, RUSINA MIROSLAV ing., NOVÁKY, BENIAK JÁN ing.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby suspenzných typov homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu

Podľa tohto vynálezu je možné suspenznou polymerizáciou alebo kopolymerizáciou s inými monomérmi za spolupôsobenia kontrolovaných množstiev technicky ľahko dostupných prísad s komplexným účinkom vyrábať produkty s veľmi dobrými fyzikálno-chemickými a mechanickými vlastnosťami, predovšetkým suspenzný polyvinylchlorid s vysokou porozitou zrna, úzkou distribúciou zrnienia, vysokou sypnou hmotnosťou a rýchlou "sypanosťou".

Predchádzajúce autorské osvedčenie č. 162 899 sa podrobnejšie zaoberá známym stavom techniky, pričom sa podrobne špecifikujú jednotlivé prísady do systému suspenznej polymerizácie. Použitie samotného polyvinylalkoholu, resp. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, ako dispergačného činidla je síce známe, ale všeobecne sa vyžadovala vysoká molekulová hmotnosť, resp. vysoký polymerizačný stupeň, dosahujúci hodnotu 1 500 až 1 700 a obsah acetátových skupín 20 až 25 % [Zilberman E. N.: Polučeniye i svojstva polivinilchlorida, str. 68, Izdatelstvo "Chimiya", Moskva /1968/].

Takýto parciálne zmydelnený polyvinylacetát si vyžaduje technicky náročnú prípravu, pripravuje sa pomerne nízkou polymerizačnou rýchlosťou a z hľadiska jeho vplyvu na vlastnosti suspenzného PVC nie je optimálny. Známe je tiež použitie hydroxypropylmetylcelulózy, hydroxypropylcelulózy i hydroxyetylcelulózy ako dispergátorov, resp. ochranných koloidov pri suspenznej polymerizácii a kopolymerizácii vinylchloridu.

Dôležité sú však ich množstvá a voľba vhodnej kombinácie, pričom ak sa tieto nezachovajú, nezíska sa kvalitná suspenzia. Okrem vhodnej kombinácie týchto dispergátorov potrebné sú ešte prísady parciálne esterifikovaných polyolov, resp. parciálne zmydelnených tukov. Len ich optimálne množstvá zabezpečujú vysokú sypnú hmotnosť produktu, vhodnú porozitu, úzkú distribúciu a dobrú morfológiu a ďalšie optimálne vlastnosti z hľadiska technických a vôbec užitočných.

210702

vých vlastností suspenzného homopolymérneho PVC alebo aj kopolymérov. Nedostatkom známych postupov je skutočnosť, že chránia len jednotlivé prísady, pričom ďalšie sa neuvádzajú ani v príkladoch a v popise, ktoré nemôžu zabezpečovať vytvorenie podmienok pre tvorbu zrna optimálnych vlastností.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby suspenzných typov homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu podľa čs. autorského osvedčenia 162 899 s dispergačným systémom na báze alifaticky substituovaných hydroxycelulóz a najmenej jednej inej povrchovoaktívnej látky uskutočňuje tak, že ako súčasť dispergačného systému, okrem alkylhydroxypropylcelulózy, s výhodou metylhydroxypropylcelulózy s obsahom metoxylových skupín 26 až 29 % a propylénglykoléterových 4 až 7,5 %, sa aplikuje s výhodou parciálne zmydelnený polyvinylacetát, resp. technický polyvinylalkohol o priemernej molekulovej hmotnosti 15 000 až 45 000, výhodne 18 000 až 25 000, s obsahom acetátových skupín 10 až 18 % hmot., výhodne 13 až 16 % hmot., v množstve 0,005 až 0,04 % hmot., výhodne 0,01 až 0,02 % hmot., počítane na monoméry, a čiastočne esterifikované alifatické polyoly s nasýtenými a/alebo nenasýtenými kyselinami C_5 až C_{24} , s výhodou C_{12} až C_{18} a/alebo s parciálne zmydelnenými tukmi, pričom ako ďalšia povrchovoaktívna látka sa aplikuje aspoň jedna z látok: hydroxypropylmetylcelulóza s obsahom 19 až 24 % metoxylových skupín a 4 až 12 % propylénglykoléterových skupín, hydroxyalkylcelulóza a/alebo hydroxyalkenylcelulóza o počte uhlíkov a alkyle alebo v alkenyle 2 až 5, v celkovom množstve 0,001 až 0,2 % hmot., s výhodou 0,005 až 0,03 % hmot., počítané na monoméry.

Spôsob podľa tohto vynálezu nadväzuje, resp. je závislý na čs. autorskom osvedčení 162 899. Žiada sa však dôkladnejšie vysvetliť, že ako ďalšie povrchovoaktívne látky prichádzajú do úvahy: hydroxypropylmetylcelulóza, lišiaca sa od prvého typu, použitého ako súčasti uvedeného dispergačného systému, hlavne nižším obsahom metoxylových skupín, ďalej hydroxyetylcelulóza, hydroxybutylcelulóza, hydroxyizobutylcelulóza, hydroxybutenylcelulóza, hydroxypentenylcelulóza a hydroxypentenylcelulóza, ako aj zmesné hydroxyalkylétercelulózy, pripravené účinkom zmesi oxidánov na alkalické celulózy, napr. pôsobením zmesi buténoxidu, izobuténoxidu a butadiénmonoxidu.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je jednak nájdenie kritériálnej súvislosti medzi množstvami jednotlivých prísad do systému polymerizácie a jej optimálna aplikácia z hľadiska priebehu a najmä vlastností suspenzného PVC a kopolymérov, aplikácia nového, technicky ľahko dostupného typu parciálne zmydelneného polyvinylacetátu definovaných vlastností, možnosť voliť podľa potrieb a dostupnosti viac typov parciálne esterifikovaných polyolov, resp. parciálne zmydelnených tukov, na báze technicky široko dostupných surovín.

Ďalšie výhody a prednosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú evidentné z príkladov.

P r í k l a d 1

Do 5 l autoklávu z nehrdzavejúcej ocele opatreného kotvovým miešadlom /180 obr. /min/ sa naváži 2 200 g destilovanej vody, k tomu 0,7 g hydropropylmetylcelulózy /propylénglykoléteru metylcelulózy/ známej pod obchodným názvom Methocel 50 F, 0,61 g hydroxypropylcelulózy známej pod obchodným názvom Klucel J, 0,4 g parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, resp. technického polyvinylalkoholu vo forme vodného roztoku, známeho pod obchodným názvom Sloviol R /výrobca Chemické závody W. Piecka, n. p., Nováky/ približne tohto zloženia: $16 \pm 1,5$ % hmot. sušiny, obsah acetátových skupín $14,5 \pm 0,8$ % hmot., č. kyslosti 4 mg KOH/g; č. zmydelnenia 130 ± 15 mg KOH/g /viskóza 4 F vodného roztoku 11 až 15 mPa.s/, priemerná molekulová hmotnosť 18 000 až 25 000.

Ďalej 0,6 g zmesi nenasýtených a nasýtených alkoholov C_{14} až C_{20} / C_{14} až C_{16} = 5 % hmot.; C_{16} = 5 až 15 % hmot.; C_{18} = 75 až 85 % hmot.; do C_{20} = 5 % hmot.; obsah vody do 0,5 % hmot., č. zmydelnenia max. 4 mg KOH/g; hydroxylové číslo 195 až 210; jódové číslo podľa Hanuša 80%, známych pod obchodným názvom Hadenol 80, k tomu 2 g trichlóretylénu, 0,1 g NaOH, 0,2 g 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolov, 3,5 g bis-/4-terc.-butylcyklohexyl/-perkarbonátu známeho

pod obchodným názvom Perkadox 1 662 F s obsahom peroxidov 98 % hmot. a 3,5 g dilauroylperoxidu. Napokon sa pridá 1,5 g parciálne esterifikovaných polyolov ako sekundárnych dispergátorov a po odstránení vzduchu 1 730 g vinylchloridu.

Polymerizácia sa viedla dotiaľ, kým nedošlo k poklesu pretlaku o 0,3 MPa. Dosiahnuté výsledky v závislosti od druhu sekundárneho dispergátora sú uvedené v tabuľke 1. Konverzia vinylchloridu dosahuje 89 ± 3 %. Produkt sa suší pri 55 °C.

Tabuľka 1

Sekundárny dispergátor, parc. esterif. polyol

druh a príprava	číslo kyslosti /mg KOH/g/	číslo zmydelne- nia /mg KOH/g/	Brómové číslo (g Br ₂ / 100 g)	% hmot. OH	dobu polymer- merizácie /h/	K-hodnota susp. PVC	sytná hmot- nosť produk- tu (g/l)	rybie "oká" (ks/g)	tepél. stabi- lita, celk. bieľoba (%)	Absorpcia zmäčkovadla (min)
parc.zmydelnený tuk. resp. esterifikovaný glycerol kys. stearo- vou a olejovou /Emul- gátor C/	6,6	168,1	25,0	5,83	10	66,4	452	22	68	8
parc. esterifikovaný pentaerytritol s kys. laurovou v mol. pomere	19,5	224	0	4,6	9	66,6	493	18	66	8
parc. esterifikovaný pentaerytritol s kys. stearovou v mol. pome- re 1:1	23,4	151	0	11,1	8	66,2	450	8	69	9
parc.esterifikovaný pentaerytritol s kys. stearovou v mol. pome- re 1:1	30	149	1,0	5,9	10	65	450	22	70	7
parc. esterifikovaný dipentaerytritol s kys. laurovou v mol pome- re 1:3	31,1	187	0,2	3,9	8	66	460	12	69	8
bez dispergátora		referenčný			8	67	400	15	60	18

P r í k l a d 2

Do 50 l autoklávu z nehrdzavejúcej ocele opatreného kotvovým miešadlom /160 obr./min/ sa navážia 23 kg destilovanej vody, ďalej 9,1 g hydroxypropylmetylcelulózy /s obsahom metoxy skupín 28 % a propylénglykoléterových 6 %/ známej pod obchodným názvom Methocel 65 HG a 2,7 g ďalšieho typu hydroxypropylmetylcelulózy /s obsahom metylskupín 22 % a propylénglykoléterových 9 %/, známeho pod obchodným názvom Methocel 90 HG a 18,2 g parc. zmydelnených tukov, resp. zmesného esteru glycerolu s kyselinou stearovou i nenasýtenými kyselinami, hlavne s kyselinou olejovou /mol. hmotnosť = 467; % hmot. OH = 5,41; č. kyslosti = 4,2; č. zmydelnenia = 154,5 mg KOH/g; brómové číslo = 24,6 g Br/100 g; b. t. max. 40 °C; obsah glyceridov max. 30 % hmot., č. kyslosti = 10 mg KOH/g; obsah vody max. 1 % hmot./, známeho pod obchodným názvom Emulgátor C. K tomu ešte 15 g zmesi hlavne nenasýtených alkoholov C₁₄ až C₂₀ /obsah vody max. 0,5 % hmot., č. zmydelnenia max. 4 mg KOH/g; hydroxylové číslo 205 a jódové číslo 80/, 20 g trichlóretylénu, 45,5 g dilauroylperoxidu, 7,2 g bis-/4-terc.butylcyklohexyl/-perkarbonátu a po odstránení vzduchu 18,2 kg vinylchloridu.

Vodný modul /H₂O/VC/ je tak 1,263. Teplota polymerizácie je 56 ± 0,2 °C, k poklesu pretlaku o 0,3 MPa /3 kp.cm⁻²/ dôjde za 8 h. Získaný suspenzný polyvinylchlorid sa vysuší pri teplote 50 °C. Výťažok susp. polyvinylchloridu dosiahne 91,2 %. Jeho K hodnota je 65,8; absorpcia zmäkčovadla 13 min; sypná hmotnosť 540 g/l; rybie "oká" 0/10 min; sitová analýza: zvyšok na site o priemere otvorov 0,250 mm je 0,5 % a prepád cez sito s otvormi pod 0,063 mm 8,5 %.

P r í k l a d 3

Na 15 m³ autokláve z nehrdzavejúcej ocele opatrenom impelerovým miešadlom /130 obr./min/ sa porovnajú 2 technológie /A, B a A₁, B₁/, pričom do vodnej fázy sa za miešania dávajú ochranné koloidy, amoniak, sekundárne dispergátory a potom trichlóretylén i modifikátory a iniciátory a napokon po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu vinylchlorid.

Vlastná polymerizácia sa vedie pri teplote 55, resp. 56 °C až do poklesu pretlaku o 0,3 MPa /3 kp.cm⁻²/. Hlavné rozdiely sú v zložení násady, najmä však v kvalite získaného suspenzného polyvinylchloridu, ako to vyplýva z výsledkov v tabuľke 2.

Hydroxypropylmetylcelulóza /Methocel 50 F/, hydroxypropylcelulóza /Klucel J/, zmes nenasýtených alkoholov C₁₄ až C₁₈ /Hadenol 80/ a parciálne zmydelnený polyvinylacetát, resp. technický polyvinylalkohol /Slovio R/ je už špecifikovaný v predchádzajúcich príkladoch.

T a b u l k a 2

Ukazovateľ	Technológia /pokusy/			
	A	A ₁	B	B ₁
teplota, /°C/	55	56	57	58
demineraliz. voda /kg/	8 500	7 000	8 500	7 000
vinylchlorid /VC/, /kg/	4 500	5 430	4 500	5 523
povrchovoaktívne látky:				
-hydroxypropylmetylcelulóza				
/typ Methocel 50 F/, /kg/	4,25	1,52	4,25	1,45
-hydroxypropylcelulóza				
/typ Klucel J/, /kg/	0,00	1,20	0,00	0,8
-technický polyvinylalkohol				
/Slovio R/, /kg/	0,00	0,55	0,00	0,8

Ukazovateľ	Technológia /pokusy/			
	A	A ₁	B	B ₁
- zmesný ester glycerolu s kys. stearovou a olejovou /Emulgátor C/, /kg/	0,00	3,50	0,00	3,0
trichlóretylén, /kg/	7,5	3,50	40,0	35,0
oleylalkohol, resp. zmes nenasýtených alkoholov C ₁₄ až C ₂₀ /Hadenol 80/, /kg/	4,0	2,0	0,00	0,00
NH ₃ , /kg/	0,02	0,02	0,02	0,02
2,6-di-terc.butyl-4-metyl- fenol /Antioxydant K ₄ /, /kg/	0,00	0,10	0,00	0,00
dilauroylperoxid, /kg/	3,00	4,00	3,00	4,00
bis-/-4-butylcyklohexyl/- perkarbonát, /kg/	1,30	1,60	1,16	1,30
pokles pretlaku, /MPa/	0,3	0,3	0,4	0,4
doba polymerizácie, /h/	12	8	11,5	7,5
výťažok susp. polyvinyl- chloridu, /%/	86	86	85	89
analýza susp. polyvinylchlo- ridu				
- <u>K</u> hodnota	65,4	68 ± 1,5	62,5	62,0
- sypná hmotnosť, /g/l/	420	570	460	600
- absorpcia zmäčkovadla, /min/	12	11	-	-
- sitová analýza, zvyšok na site 0,25 mm /%/	0,3	0,5	0,5	0,5
prepad cez sito 0,063 mm, /%/	21,8	5	31,8	8
tepelná stabilita /celková bieloba v %/	63	70	56	65

Z hľadiska rýchlosti polymerizácie i kvality produktu sa podobné výsledky dosiahli aj pri použití diizopropylperoxydikarbonátu miesto bis-/-4-terc.butylcyklohexyl/-perkarbonátu, ako aj vtedy, keď sa uvedené iniciátory vytvárali z východiskových surovín "in situ" podľa čs. autorských osvedčení 155 869, 163 502, 169 966 a 170 326.

P r í k l a d 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, technológia /pokusu/ B₁, len miesto 0,8 kg hydroxypropylcelulózy /Klucel J/ sa použije 0,7 kg hydroxyetylcelulózy a 0,1 kg butenylhydroxycelulózy. Sypná hmotnosť získaného suspenzného PVC dosiahne hodnoty 590 g/l, sitovou analýzou sa stanoví zvyšok na site 0,25 mm 0,6 % a prepad cez sito 0,063 mm 12 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby suspenzných typov homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu podľa čs. autorského osvedčenia 162 899 s dispergačným systémom na báze alifaticky substituovaných hydroxycelulóz a najmenej jednej inej povrchovoaktívnej látky, vyznačujúci sa tým, že ako súčasť dispergačného systému, okrem alkylhydroxypropylcelulózy, s výhodou metylhydroxypropylcelulózy s obsahom metoxylových skupín 26 až 29 % a propylénglykoléterových 4 až 7,5 %, sa aplikuje s výhodou parciálne zmydelnený polyvinylacetát, resp. technický polyvinylalkohol o priemernej molekulovej hmotnosti 15 000 až 45 000, výhodne 18 000 až 25 000, s obsahom acetátových skupín 10 až 18 % hmot., výhodne 13 až 16 % hmot., v množstve 0,005 až 0,04 % hmot., výhodne 0,01 až 0,02 % hmot., počítané na monoméry, a čiastočne esterifikované alifatické polyoly s nasýtenými a/alebo nenasýtenými kyselinami C_5 až C_{24} , s výhodou C_{12} až C_{18} a/alebo s parciálne zmydelnenými tukmi, pričom ako ďalšia povrchovoaktívna látka sa aplikuje aspoň jedna z látok: hydroxypropylmetylcelulóza s obsahom 19 až 24 % metoxylových skupín s 4 až 12 % propylénglykoléterových skupín, hydroxyalkylcelulóza a/alebo hydroxyalkenylcelulóza o počte uhlíkov v alkyle alebo v alkenyle 2 až 5, v celkovom množstve 0,001 až 0,2 % hmot., s výhodou 0,005 až 0,03 % hmot., počítané na monoméry.