

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIÁLISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

242180
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 03 F 114/06

(22) Prihlásené 04 10 84

(21) {PV 7515-84}

(40) Zverejnené 22 03 85

(45) Vydané 15 09 87

{75}

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV, NOVÁKY;
PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc., NOVÁKY; ILČÍK ŠTEFAN ing., PRIEVIDZA;
GUBA GUSTÁV ing. CSc., PRIEVIDZA; NEMČOK PETER ing. CSc.,
PRIEVIDZA; NOVÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby suspenzných typov polyvinylchloridu

1

2

Suspenzné typy polyvinylchloridu sa vyrábajú suspenznou polymerizáciou vinylchloridu pri teplote 20—75 °C za iniciácie voľnoradikálovým iniciátorom, prítomnosti dispergátorov a pomocných látok, pričom modifikátorom morfológie prášku PVC, zabezpečujúcim jeho vysokú porozitu a úzku distribúciu, ako aj modifikátorom priebehu polymerizácie je vedľajší kyslíkatý organický produkt z výroby 2-etylhexanolu aldolizáciou butyraldehydu spojenou s dehydratáciou a hydrogenáciou, výhodne ťažký destilačný podiel alebo destilačný zvyšok z rafinácie 2-etylhexanolu vyrobenom oxoprocenom. Pozostáva hlavne z jednomocných a/alebo dvojmocných alkoholov C₄, C₃ a C₁₂, ďalej zmesi esterov, éterov, acetálov, esterov a karbonylových zlúčenín. Aplikuje sa v množstve 0,003—1,0 [0,01—0,1] % hmot. počítané na vinylchlorid.

Vynález sa týka výroby suspenzných typov PVC. Dobrých fyzikálnochemických a spracovateľských vlastností s využitím ako modifikátorov priebehu homopolymerizácie vinylchloridu, najmä však morfológie zrna a distribúcie technicky ľahko dostupných vedľajších produktov z petrochemickej výroby kyslíkatých organických zlúčenín.

Na suspenznú homopolymerizáciu okrem iniciátorov sú zapotreby ochranné koloidy — dispergátory, ktoré dispergujú vinylchlorid vo vodnom prostredí. Takými dispergátormi sú hlavne deriváty celulózy (alkylcelulóza, hydroxyalkylcelulóza, polyvinylalkohol, parciálne zmydelnený polyvinylacetát, želatina, kopolyméry na báze maleinanhydridu, polyvinylpyrrolidón ap.). Okrem toho sú zapotreby ďalšie povrchovoaktívne látky, ako sekundárne dispergátory, resp. modifikátory, ku ktorým patria parciálne estery viacmocných alkoholov s vyššími kyselinami, ako glycerolmonostearát, glycerolmonoricínoleát, alkylarylsulfonáty, alkylsulfáty, produkty kondenzácie alkyloxiránov s vyššími masnými alkoholmi alebo alkoholmi. Ďalšie prísady — modifikátory, ovplyvňujúce tiež tvorbu pôrovitých častíc polyvinylchloridu sú alkylftaláty, rôzne alkoholy a uhľovodíky [Zilberman E. N.: Polučenie i svojstva polivinilchlorida, 53—96. Izdatel'stvo „Chimija“, Moskva (1968)]. Ďalšími prísadami bývajú obvykle oxidy, hydroxidy ako aj soli kovov, hlavne bárya, kadmia, stroncia, vápnika, horčíka, olova, nerozpustné alebo len nepatrne rozpustné vo vode a rozpustné v monomére, usadzujúce sa na hraniciach fáz, takisto vplývajúce na morfológiu tvoriaceho sa polyméru.

Navyše často sa pridávajú antioxidanty, regulátory pH, regulátory molekulovej hmotnosti, prípadne kopolymerizácie prísady komonomérov, napr. vinylacetátu, obvykle v množstvách 1—4 % hmot. počítané na vinylchlorid, ktoré majú významný zmäkčovací účinok na výrobky na báze PVC.

V neposlednom rade sa môžu aplikovať prísady, brániace zanášaniam stien autoklávov, miešadiel a teplomerných jímok polymérov, ako aj proti tvorbe polymérnych nehomogenít tzv. rybích ôk.

Nevýhodou vyššie uvedených modifikátorov priebehu suspenznej polymerizácie vinylchloridu (hodnotná je úzka distribúcia častíc), najmä však morfológie suspenzie, sypnej hmotnosti a v konečnom dôsledku dobrej spracovateľnosti, vysokej produktivity spracovania a vynikajúcich mechanických vlastností výrobkov na báze PVC, je ich nižšia účinnosť. Značne účinnejším modifikátorom, zvyšujúcim porozitu vyrábaného prášku PVC je zmes polyvinylalkoholu s triglycerolmonostearátom, najmä však zmes glyceridov alebo sorbitollaurátu (čs. autor'ské osvedčenie 210 702; DAS 1 105 616; NSR patent 1 245 127 a britský patent 897 370). Ich zdroje sú však limitované. Tuhý stav pri teplote miestnosti sťažuje ich manipuláciu.

Použiteľné a účinné sú tiež polyvinylalkyl-tery a etoxylované sorbitanové oleje (USA patent 2 886 552), potrebné je však navyše aplikovať aj regulátor priebehu polymerizácie a získanú suspenziu dôkladne vypierať.

Naproti tomu s vodným emulgačným systémom na báze 12 až 18 uhlíkatého alkyl-alebo alkenylfosfátu a alkenylalkoholátu (švajčiarsky patent 635 113) možno sčasti nahradzovať dispergátory i regulátor priebehu polymerizácie, ale je zapotreby pridávať ešte modifikátor morfológie častíc.

Avšak spôsob výroby suspenzných typov polyvinylchloridu suspenznou homopolymerizáciou vinylchloridu, pri teplote 20 až 75 °C, za iniciačného účinku voľnoradičového iniciátora alebo iniciátorov, pridaného alebo pridaných do reakčného prostredia jednorázovo alebo postupne, prípadne vytváraných v reakčnom prostredí „in situ“ z východiskových surovín, ďalej za spolupôsobenia dispergačného systému na báze hydroxycelulózy a/alebo aspoň parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, ďalej modifikátorov priebehu polymerizácie a/alebo modifikátorov morfológie i distribúcie častíc suspenzie na báze organických kyslíkatých zlúčenín, prípadne za prítomnosti pomocných látok, ako regulátorov molekulovej hmotnosti, pH prostredia, antioxidantov, plnidiel, prísad proti tvorbe polymérnych nehomogenít a na zabránenie zanášania stien, miešadiel a jímok autoklávov sa uskutočňuje tak, že modifikátorom v relatívnom množstve 10 až 100 % z celkovej hmotnosti aplikovaných modifikátorov, v absolútnom množstve 0,003 až 1 % hmot., s výhodou 0,01 až 0,1 % hmot. počítané na hmotnosť vinylchloridu je vedľajší kyslíkatý organický produkt z výroby 2-etylhexanolu aldolizáciou butyraldehydu spojenou s dehydratáciou a hydrogenáciou, pozostávajúci z 20 až 95 % hmot. zmesi alifatických jednomocných a/alebo dvojmocných alkoholov C₄ až C₁₂, pričom zvyšok tvorí zmes nasýtených a/alebo nenasýtených karbonylových zlúčenín, esterov, acetátov a éterov, s výhodou ťažší destilačný podiel alebo destilačný zvyšok z rektifikácie 2-etylhexanolu vyrobenom oxoprocesom.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je technická dostupnosť modifikátora, dobrá účinnosť a najmä skutočnosť, že je súčasne regulátorom ako priebehu polymerizácie, tak aj morfológie a zrnienia častíc. Tak v technológii, či v receptúre suspenznej polymerizácie súčasne substituuje dva komponenty, napr. oleylalkohol a sorbitanlaurát (Span) alebo zmes mono-, di- a triglyceridov alifatických kyselín C₁₇ až C₁₈ (Emulgátor C).

Kyslíkatý organický produkt z výroby 2-etylhexanolu aldolizáciou butyraldehydu spojenou s dehydratáciou a hydrogenáciou sa môže získať ako vedľajší produkt jednak v procese výroby 2-etylhexanolu, napr. na bá-

ze acetaldehydu (acetaldehyd $\rightarrow$ acetaldol $\rightarrow$ krotónaldehyd $\rightarrow$ butyraldehyd $\rightarrow$ aldol $C_8 \rightarrow$ 2-etylhexén-1-al $\rightarrow$ 2-etylhexanol), najmä však v procese oxosyntézy (propén $\rightarrow$ n-butyraldehyd + izobutyraldehyd $\rightarrow$ aldol $C_8 \rightarrow$ 2-etylhexén-1-al $\rightarrow$ 2-etylhexanol), pričom obsahuje hlavne 2-etylhexanol a dodekanol, ďalej aldoly, teda dioly C_8 a C_{12} , acetály a ich rozkladom vzniknuté nasýtené a prípadne nenasýtené étery, estery, ako aj prípadne prímеси aldehydov C_8 až C_{12} .

Modifikátor podľa tohto vynálezu možno kombinovať aj s ďalšími modifikátormi.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do autoklávu o objeme 5 dm^3 z nehrdzavejúcej ocele opatreného kotvovým miešadlom ($180 \text{ obr. min}^{-1}$) sa naváži 2200 g destilovanej vody, k tomu $0,7 \text{ g}$ hydroxypropylmetylcelulózy (propylénglykoéteru metylcelulózy známej pod obchodným názvom Klucel I, $0,4 \text{ g}$ 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.,
číslo kyslosti 4 mg KOH/g ,
číslo zmydelnenia $130 \pm 15 \text{ mg KOH/g}$ a priemerná molekulová hmotnosť $18\,000$ až $25\,000$.

Ďalej ako modifikátor $0,6 \text{ g}$ zmesi nasýtených i nenasýtených 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.; číslo zmydelnenia = max. 4 mg KOH/g ; hydroxylové číslo = 195 až 210 ; jódové číslo podľa Hanuša = 80) známych pod obchodným názvom Hadenol 80 a v množstve $1,5 \text{ g}$ ďalší modifikátor morfológie častíc a súčasť i priebehu polymerizácie nazývaný tiež sekundárny dispergátor, parciálne zmydelnené tuky, známe pod obchodným názvom Emulgátor C, resp. parciálne esterifikovaný glycerol kyselinou stearovou a kyselinou olejovou [číslo kyslosti = $6,6 \text{ mg KOH/g}$; číslo zmydelnenia = $168,1 \text{ mg KOH/g}$; OH = $5,38 \%$ hmot.; brómové číslo = $25,0 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$]. K tomu sa pridá 2 g trichloretylénu, $0,1$ hydroxidu sodného, $0,2 \text{ g}$ 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu, $3,5 \text{ g}$ bis-(4-terc-butylcyklohexyl)-perkarbonátu známeho pod obchodným názvom Perkadox 1662 F s obsahom peroxidov 98% hmot. a $3,5 \text{ g}$ dilauroylperoxidu. Napokon po odstránení vzduchu sa pridá 1730 g vinylchloridu. Polymerizácia pri teplote $56 \pm 0,2^\circ\text{C}$ sa ve-

die dovtedy (10 h), kým nedôjde k poklesu tlaku $0,3 \text{ MPa}$. Konverzia vinylchloridu dosahuje $89 \pm 3^\circ\text{C}$ a produkt sa suší pri 50°C za zníženého tlaku.

Získaný produkt má K hodnotu 66 ± 1 ; sypnú hmotnosť $49 \pm 20 \text{ g.dm}^{-3}$, tepelnú stabilitu 66% a absorpciu zmäkčovadla 8 minút.

V druhom pokuse sa postupuje podobne, len miesto $0,6 \text{ g}$ zmesi nenasýtených a nasýtených alkoholov C_{14} až C_{20} a polovice, t. j. $0,75 \text{ g}$ parciálne zmydelnených tukov (Emulgátor C) sa použije $1,35 \text{ g}$ ťažkého destilačného zvyšku z rektifikácie 2-etylhexanolu v procese oxosyntézy, označovaný skrátené 2-EHTP tejto analytickej charakteristiky:

hustota pri $20^\circ\text{C} = 882,8 \text{ kg.m}^{-3}$,
 $n_D^{20} = 1,4478$,
kinematická viskozita pri $20^\circ\text{C} = 33,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$,
pri $50^\circ\text{C} = 8,25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$,
číslo kyslosti = $0,57 \text{ mg KOH/g}$,
číslo zmydelnenia = $29,8 \text{ mg KOH/g}$,
OH = $7,31 \%$ hmot.,
CHO = $0,2 \%$ hmot.,
brómové číslo = $2,93 \text{ Br}_2/100 \text{ g}$,
molová hmotnosť = 220 g.m^{-1} ,
teplota tuhnutia = -54°C .

Priebeh polymerizácie, výťažky polyméru, sypná hmotnosť, K-hodnota a tepelná stabilita sú podobné ako v predchádzajúcom prípade. Absorpcia zmäkčovadla je 7 min .

V treťom pokuse sa nahradí celý modifikačný systém (Hadenol a Emulgátor C) s 2-EHTP v množstve $2,1 \text{ g}$. Dosiahnuté parametre priebehu polymerizácie a kvality suspenzného PVC sú podobné ako v predchádzajúcich dvoch pokusoch, len absorpcia zmäkčovadla je 9 min .

Príklad 2

a)

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 250 dm^3 opatreného duplikátorom, propelerovým miešadlom a troma vertikálnymi zarážkami sa nadvákuje 104 kg demineralizovanej vody, $0,044 \text{ kg}$ methylhydroxypropylcelulózy (Methocel F-50) vo forme vodného roztoku o koncentrácii 2% hmot. a $0,022 \text{ kg}$ hydroxypropylcelulózy (Klucel I) takisto vo forme vodného roztoku o koncentrácii 2% hmot. Ďalej $0,013 \text{ kg}$ oleylalkoholu, $0,002 \text{ kg}$ 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu, $0,095 \text{ kg}$ zmesných organických peroxidov (EHP-80) vo forme xylénového roztoku o koncentrácii 50% hmot., $0,020 \text{ kg}$ uhličitanu sodného vo forme vodného roztoku. Nato sa autokláv uzavrie a inertizuje trojnásobným prefúkaním dusíkom na tlak $0,4 \text{ MPa}$. Potom sa privedie 73 kg vinylchloridu a začne sa vyhrievanie za neustáleho miešania ($300 \text{ obr. min}^{-1}$) až do dosiahnutia po-

lymerizačnej teploty 52 °C. Táto sa udržiava s presnosťou $\pm 0,5$ °C. Pri poklese tlaku o 0,3 MPa sa ukončí suspenzná polymerizácia vinylchloridu tak, že sa odplyní neskonvertovaný vinylchlorid. Nato sa ešte obsah autoklávu vyhreje na teplotu 60 °C, pri ktorej sa udržiava počas 30 min. za súčasného odvádzania desorbovaného zvyškového vinylchloridu. Nato sa obsah autoklávu schladí na 30 °C a suspenzia sa spracuje demonomerizáciou, odstreďovaním, prípadne s ďalšou demonomerizáciou a potom sušením pri teplote 65 °C. Výťažky PVC s obsahom voľného vinylchloridu pod $1,10^{-4}$ % hmot. a prchavých látok pod 0,03 % hmot. dosahuje okolo 90 %. K-hodnota prášku PVC je 71 ± 1 (podľa ČSN 64 3200); sytná hmotnosť 0,52 kg.dm⁻³; sitová analýza (podľa ČSN 64 0212): zvyšok na site 0,25 mm = 0,4 %; na site 0,063 mm = 92,3 %; absorpcia zmäkčovadla = 25 min.

b)

V druhom pokuse sa postupuje podobne, ale miesto 0,013 kg oleylalkoholu ako modifikátora priebehu suspenznej polymerizácie a sčasti i morfológie častíc použije 0,013 kilogramu ťažkého podielu z výroby 2-etylhexanolu oxosyntézou, (destilačný zvyšok z rektifikácie 2-etylhexanolu). Tento ťažký podiel (2-EHTP) má začiatok destilácie pri teplote 184 °C a koniec s teplotou 285 °C, po dosiahnutí ktorej vydestiluje z objemu 100 cm³ celkom 86 cm³ destilátu:

hustota pri 20 °C = 905,5 kg.m⁻³,
viskozita pri 20 °C = 133,7 mPa.s,
voda = 0,73 % hmot.,
zmes najmenej 10 kyslíkatých organických zlúčenín,
číslo zmydelnenia = 20,9 mg KOH/g,
číslo kyslosti = 0,62 mg KOH/g,
brómové číslo = 6,35 Br₂/100 g,

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby suspenzných typov polyvinylchloridu suspenznou homopolymerizáciou pri teplote 20 až 75 °C, za iniciačného účinku voľnoradikálového iniciátora alebo iniciátorov, pridaného alebo pridaných do reakčného prostredia jednorázove alebo postupne, prípadne vytvoreného alebo vytvorených v reakčnom prostredí „in situ“ z východiskových surovín, ďalej za spolupôsobenia dispergačného systému na báze hydrocelulózy a/alebo aspoň parciálne zmydelneného polyvinylacetátu, ďalej modifikátorov priebehu polymerizácie a/alebo modifikátorov morfológie i distribúcie častíc suspenzie na báze organických kyslíkatých zlúčenín, prípadne za prítomnosti pomocných látok, ako regulátorov molekulovej hmotnosti, pH prostredia, antioxidantov, plnidiel, prísad proti tvorbe polymérnych nehomoge-

CHO = 0,11 % hmot.,
OH = 12,15 % hmot.,
butýraldéhýdizobutylacetát = 0,7 % hmot.,
2-etylhexanol = 23,0 % hmot.,
zmes diolu a dodekanolu = 44,1 % hmot.,
popol = 0,01 % hmot.

Priebeh polymerizácie je zhodný s priebehom prvého pokusu, podobne aj K-hodnota, sytná hmotnosť a sitová analýza, len absorpcia zmäkčovadla je zreteľne lepšia, dosahuje 19 min.

c)

V treťom pokuse sa postupuje podobne ako v prvom, len miesto 0,013 kg oleylalkoholu sa pridá ako modifikátor 2 EHTP, špecifikovaný v druhom pokuse b), v celkovom množstve 0,033 g. Priebeh polymerizácie, K-hodnota získaného polyméru PVC, sytná hmotnosť ako aj sitová analýza, zvyškový vinylchlorid sú podobné ako v prvom a druhom pokuse, ale výrazne sa zlepšila absorpcia zmäkčovadla, ktorá dosahuje 12 min.

d)

V štvrtom pokuse sa zasa miesto 0,013 kg oleylalkoholu ako modifikátor použije 0,023 kilogramu EHTP a 0,010 g zmesi monoglyceridov, diglyceridov a triglyceridov vyšších mastných kyselín, resp. parciálne zmydelnené tuky (obchodný názov Emulgátor C) s teplotou tavenia max. 40 °C, s obsahom monoglyceridov do 30 % a s obsahom vody pod 1 % hmot.

Priebeh suspenznej homopolymerizácie vinylchloridu, K-hodnota prášku, sytná hmotnosť, sitová analýza a zvyškový vinylchlorid sú podobné ako v predchádzajúcich troch pokusoch, len absorpcia zmäkčovadla dosahuje 11 min.

nít a na zabránenie zanášania stien, miešadiel a jímok autoklávov, vyznačený tým, že modifikátorom v relatívnom množstve 10 až 100 % z celkovej hmotnosti aplikovaných modifikátorov, v absolútnom množstve 0,003 až 1,0 % hmot., s výhodou 0,01 až 0,1 % hmot. počítané na hmotnosť vinylchloridu je vedľajší kyslíkatý organický produkt z výroby 2-etylhexanolu aldolizáciou butýraldehydu spojenou s dehydrotáciou a hydrogenáciou, pozostávajúci z 20 až 95 % hmot. zmesi alifatických jednomocných a/alebo dvojmocných alkoholov C₄ až C₁₂, pričom zvyšok tvorí zmes nasýtených a/alebo nenasýtených karbonylových zlúčenín, esterov, acetátov a éterov, s výhodou ťažší destilačný podiel alebo destilačný zvyšok z rektifikácie 2-etylhexanolu vyrobenom oxoprocesom.