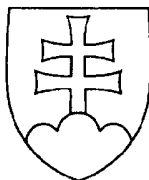


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

**284 350**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

**C08F 14/06**  
**C07C 409/34**

- (21) Číslo prihlášky: **988-98**  
(22) Dátum podania prihlášky: **10. 1. 1997**  
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **4. 2. 2005**  
Vestník ÚPV SR č.: **2/2005**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **9600070**  
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **25. 1. 1996**  
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **BE**  
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **14. 2. 2000**  
Vestník ÚPV SR č.: **02/2000**  
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **5. 1. 2005**  
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:  
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP97/00164**  
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO97/27229**

(73) Majiteľ: **SOLVAY (Societe Anonyme), Bruxelles, BE;**

(72) Pôvodca: **Bodart Vincent, Namur, BE;**

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby roztoku dialkylperoxydihličitánu a použitie tohto roztoku na polymerizáciu vinylchloridu**

(57) Anotácia:  
Spôsob výroby roztoku dialkylperoxydihličitánu, v ktorom každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka, spočíva v tom, že sa v prvom stupni vyrobí dialkylperoxydihličitán, v ktorom každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka, reakciou zodpovedajúcich množstiev alkylhalogénmravčanu s anorganickým peroxidom vo vode v prítomnosti anorganickej soli pridanej v množstve dostatočnom na zvýšenie hustoty vodného reakčného prostredia, načo sa v druhom stupni vyrobený dialkylperoxydihličitán oddelí extrakciou vo vode nerozpustným rozpúšťadlom na získanie roztoku dialkylperoxydihličitánu v tomto rozpúšťadle. Vynález sa rovnako týka použitia roztoku dialkylperoxydihličitánu vyrobeného uvedeným spôsobom na polymerizáciu vinylchloridu vo vodnej suspenzii.

SK 284350 B6

## Oblasť vynálezu

Vynález sa týka spôsobu polymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii použitím dialkylperoxydihličitánov. Vynález sa zvlášť týka postupu, v ktorom sa používajú dialkylperoxydihličitany s krátkymi alkylovými reťazcami vo forme roztoku. Vynález sa rovnako týka postupu výroby roztoku dialkylperoxydihličitánu s krátkymi alkylovými reťazcami.

## Doterajší stav techniky

Dialkylperoxydihličitany sú známe ako látky, ktoré sa používajú na iniciáciu polymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii. Zvlášť výhodné iniciátory sú dialkylperoxydihličitany s krátkymi alkylovými reťazcami, napríklad dietylperoxydihličitany a diizopropylperoxydihličitany, vďaka ich zvýšenej aktivite pri obvyklých teplotách polymerizácie vinylchloridu. Ale tieto zlúčeniny sú nevýhodné kvôli svojej nestabilite, takže ich skladovanie v čistom stave predstavuje veľmi vážne nebezpečenstvo.

S cieľom odstrániť túto nevýhodu bolo už navrhnuté vyrábať tieto peroxydihličitany v polymerizačnom reaktore („in situ“), napríklad reakciou alkyhalogénmravčanu rozpusteného vo vinylchloride s peroxidickou zlúčeninou, napríklad sa používa z peroxidu vodíka rozpusteného v alkalickom vodnom roztoku. Tento postup výroby iniciátora „in situ“ však nedovoľuje automatizáciu prívodu iniciátora do polymerizačného reaktora. Navyše mu chýba reprodukovateľnosť (nedostatok presnosti týkajúci sa množstva iniciátora skutočne použitého k polymerizácii) a produktivita (nutnosť predradit' každému polymerizačnému cyklu syntézu iniciátora „in situ“).

Podľa doterajšieho stavu techniky bolo rovnako navrhnuté pripraviť presné potrebné množstvo dialkylperoxydihličitánu mimo polymerizačný reaktor („ex-situ“) bezprostredne pred polymerizáciou.

Táto príprava sa vykonáva reakciou alkyhalogénmravčanu s peroxidickou zlúčeninou v prítomnosti vody a prchavého rozpúšťadla nemiešateľného s vodou, ktoré má výhodne teplotu varu nižšiu ako 100°C, napríklad sa používa pentán alebo hexán. Takto získaný roztok iniciátora je potom zavedený v stave, v akom bol získaný (organická fáza a vodná fáza) do polymerizačného reaktora, do ktorého sú potom zavedené vstupné používané zložky kvôli vykonaniu polymerizácie (patent Veľkej Británie č. 1 4848 675, SOLVAY & Cie). Tento postup dovoľuje automatizáciu v privádzaní iniciátora do reaktora, ale vyžaduje opakovane vyrábať presne potrebné množstvo iniciátora bezprostredne pred polymerizáciou. Okrem toho (rovnako) nedovoľuje privádzanie dialkylperoxydihličitánov s časovým zdržaním, čo predstavuje spôsob, ktorý je výhodný napríklad na zlepšenie kinetiky polymerizácie. Navyše, rovnako ako uvedeným postupom výroby „in-situ“, vznikajú i týmto postupom vinylchloridové polyméry, ktoré po transformácii vedú ku konečným výrobkom, ktoré obsahujú mnohé tzv. „rybie očka“ („fish-eyes“ alebo nehomogenity produktu).

V patente Veľkej Británie č. 2 022 104 a vo francúzskej patentovej prihláške č. 2 352 839 sa uvádzajú postupy polymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii pomocou dialkylperoxydihličitánu s krátkymi alkylovými reťazcami postupne v prítomnosti zmäkčovadla alebo esteru vyššieho alkoholu dikarboxylovej kyseliny. Ale postupy opísané v týchto dokumentoch nedovoľujú vyriešiť problémy spojené s nestabilitou dialkylperoxydihličitánu počas skladovania, s automatizáciou privádzania iniciátora do polymerizač-

ných reaktorov a s privádzaním týchto iniciátorov s časovým zdržaním do polymerizačného reaktora.

V patente Spojených štátov amerických č. 3 950 375 sa opisuje kontinuálny postup výroby dialkylperoxydihličitánov v čistom stave centrifugáciou vodnej fázy reakcie.

V patente Spojených štátov amerických č. 3 377 373 sa opisuje kontinuálny postup výroby roztoku diizopropylperoxydihličitánu v tetrachlórmetáne.

Z uvedeného je zrejmé, že je žiaduce mať k dispozícii zlepšený spôsob polymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii s použitím dialkylperoxydihličitánov, ktorý by nemal uvedené nedostatky. Tento cieľ sa do značnej miery dosiahne vynálezom.

## Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob výroby roztoku dialkylperoxydihličitánu, v ktorom každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka, ktorého podstata spočíva v tom, že sa v prvom stupni vyrobí dialkylperoxydihličitán, v ktorom každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka, reakciou zodpovedajúcich množstiev alkyhalogénmravčanu s anorganickým peroxidom vo vode v prítomnosti anorganickej soli pridanej v množstve dostatočnom na zvýšenie hustoty vodného reakčného prostredia, načo sa v druhom stupni vyrobený dialkylperoxydihličitán oddelí extrakciou vo vode nerozpustným rozpúšťadlom na získanie roztoku dialkylperoxydihličitánu v tomto rozpúšťadle.

Výhodne sa anorganická soľ pridá v množstve dostatočnom na zvýšenie hustoty vodného reakčného prostredia na hodnotu rovnajúcu sa najmenej 1,05. Výhodne je anorganickou soľou chlorid sodný. Výhodne sa rozpúšťadlo nerozpustné vo vode vyberie zo skupiny organických zlúčenín nerozpustných vo vode predstavujúcich obvyklé zmäkčovadlá polyvinylchloridu. Výhodnejšie sa rozpúšťadlo nerozpustné vo vode vyberie zo skupiny dialkylalkándikarboxylátov odvodených od alkándikarboxylových kyselín, ktoré obsahujú 4 až 8 atómov uhlíka, a alkanolov, ktoré obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka. Ešte výhodnejšie sa vo vode nerozpustné rozpúšťadlo vyberie zo skupiny hexándikarboxylátov odvodených od kyseliny adipovej a alkanolu, ktorý obsahuje 6 až 10 atómov uhlíka.

Predmetom vynálezu je rovnako použitie roztoku dialkylperoxydihličitánu, vyrobeného definovaným spôsobom na polymerizáciu vinylchloridu vo vodnej suspenzii. Výhodne sa dialkylperoxydihličitán použije vo forme roztoku, tvoreného dialkylperoxydihličitánom a kvapalným dialkylalkándikarboxylátom nerozpustným vo vode.

Výhodne množstvo komonomérov, ktoré sa prípadne použijú spoločne s vinylchloridom, neprekračuje 50 molárnych % vztiahnuté na zmes všetkých prítomných komonomérov. Výhodne sa použije dialkylalkándikarboxylát vybraný zo skupiny kvapalných esterov odvodených od alkándikarboxylových kyselín, obsahujúcich 4 až 10 atómov uhlíka, a alkanolov, obsahujúcich 2 až 12 atómov uhlíka. Výhodne je dialkylalkándikarboxylát je vybraný zo skupiny hexándikarboxylátov odvodených od kyseliny adipovej a alkanolov, obsahujúcich 6 až 10 atómov uhlíka. Výhodne sa použije koncentrácia roztoku dialkylperoxydihličitánu rovnajúca sa 15 až 40 % hmotnosti. Výhodne sa použije dietyl- alebo diizopropylperoxydihličitán vo forme roztoku v hexándikarboxyláte odvodenom od kyseliny adipovej a alkanolu, obsahujúcom 6 až 10 atómov uhlíka. Výhodne sa polymerizácia iniciuje výhradne pomocou dialkylpero-

xydihličitánov, v ktorých každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka.

Takto použitým dialkylalkándikarboxylátom (ďalej označovaným stručne slovom „ester“), ktorý je kvapalný a nerozpustný vo vode, sa rozumie označenie kvapalných esterov nerozpustných vo vode za normálnych podmienok, to znamená pri teplote okolia a atmosférickom tlaku. Nerozpustný vo vode sa rozumie najmä rozpustnosť vo vode pri teplote okolia nižšej ako 0,5 g/liter. Rozpustnosť vo vode pri esteroch slúžiacich ako rozpúšťadlo pre peroxydihličitán v postupe podľa vynálezu výhodne neprekračuje 0,3 gramu/liter.

Kvapalné estery nerozpustné vo vode použité v postupe podľa vynálezu majú všeobecne teplotu varu (za normálnych podmienok) výrazne vyššiu ako 100 °C. Najčastejšie majú teplotu varu vyššiu ako 150 °C.

Ako príklady použiteľných esterov je možné uviesť definované kvapalné estery nerozpustné vo vode odvodené od alkándikarboxylových kyselín, ktoré obsahujú 4 až 10 atómov uhlíka a alkanolov (lineárnych alebo rozvetvených nasýtených alifatických alkoholov), ktoré obsahujú 2 až 12 atómov uhlíka. Z týchto zlúčenín je možné uviesť napríklad dietylbutándikarboxyláty a dibutylbutándikarboxyláty (sukcináty), dietyl-, dipropyl-, dibutyl-, diizobutyl- a dietylhexylhexándikarboxyláty (adipáty), dietyl- a dibutyl-oktándikarboxyláty (suberáty) a dibutyl-, dietylbutyl- a dietylhexyldekándikarboxyláty (sebakáty).

Medzi estery, ktoré sú vhodné na vykonanie postupu podľa vynálezu, je možné zaradiť alkándikarboxyláty odvodené od alkándikarboxylových kyselín, ktoré obsahujú 4 až 8 atómov uhlíka, a alkanolov, ktoré obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka. Zvlášť výhodné estery sú vybrané zo skupiny hexándikarboxylátov (adipátov) odvodených od kyseliny adipovej a alkanolov, ktoré obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka. Najvýhodnejší ester v postupe podľa vynálezu je dietylhexyladipát.

Koncentrácia roztokov dialkylperoxydihličitánu použitých v postupe polymerizácie podľa vynálezu je všeobecne približne v rozpätí 15 až 40 hmotnostných %. Použitie riedených roztokov peroxydihličitánu, napríklad roztokov obsahujúcich približne 10 hmotnostných % (alebo menej) dialkylperoxydihličitánu predstavuje riziko, že teplota skleného prechodu a tým i teplotná odolnosť vyrobených polymérov vinylchloridu budú znížené. Všeobecne sa neprekračuje približne 40 hmotnostných %, pretože príliš vysoká koncentrácia znižuje presnosť merania počas privádzania iniciátora do reaktora. Dobré výsledky sa dosahujú s roztokmi s koncentráciou dialkylperoxydihličitánu v rozpätí asi 25 až 35 hmotnostných %.

Roztoky dialkylperoxydihličitánov s krátkymi alkylovými reťazcami použité v postupe polymerizácie podľa vynálezu môžu byť bez nebezpečenstva skladované pri nízkej teplote (nižšia ako 10 °C) počas mnohých hodín, bez toho, že by došlo k významnej strate ich aktivity. Týmto spôsobom môžu byť tieto látky pripravené dopredu v dostatočnom množstve a potom použité na privod do niekoľkých polymerizačných reaktorov alebo prípadne na privádzanie do niekoľkých cyklov polymerizácie v jednom reaktore.

Dialkylperoxydihličitany s krátkymi alkylovými reťazcami sú na účely predmetného vynálezu krátko označované peroxydihličitany, ktorých alkylové skupiny obsahujú 2 alebo 3 atómy uhlíka, napríklad ide o etylové skupiny, propylové skupiny alebo izopropylové skupiny. Najvýhodnejším peroxydihličitánom je na účely predmetného vynálezu dietylperoxydihličitán.

Podľa zvlášť výhodného spôsobu realizácie postupu podľa vynálezu sa teda používajú dietylperoxydihličitán

alebo diizopropylperoxydihličitán vo forme roztoku v hexándikarboxyláte (adipáte) odvodenom od kyseliny adipovej a alkanole, ktorý obsahuje 6 až 10 atómov uhlíka.

Z uvedeného je zrejmé, že okrem dialkylperoxydihličitánov s krátkymi alkylovými reťazcami môžu byť spoločne použité v postupe polymerizácie podľa vynálezu i ostatné obvyklé iniciátory. Ako príklady takýchto ďalších bežne používaných iniciátorov je možné uviesť dilauroyl- a dibenzoylperoxid, dusikaté zlúčeniny alebo prípadne dialkylperoxydihličitany s dlhými alkylovými reťazcami, napríklad dicetylperoxydihličitán. Ale je výhodné iniciovať polymerizáciu výhradne pomocou dialkylperoxydihličitánov s krátkymi alkylovými reťazcami. Na rozdiel od ostatných uvedených peroxidov predstavujú tieto zlúčeniny výhodu v tom, že ich zvyšky alebo prebytky prípadne prítomné v polymerizačnom prostredí na konci polymerizačného cyklu (ktoré by mohli ovplyvniť tepelnú stabilitu polymérov vinylchloridu vyrábaného týmto procesom) sú ľahko degradovateľné jednoduchou alkalizáciou prostredia na konci polymerizačného cyklu.

Rovnako je zrejmé, že dialkylperoxydihličitany v organickom roztoku môžu byť privádzané kompletne alebo čiastočne po začiatku polymerizácie (s časovým zdržaním). Metóda, pri ktorej sa používa časť dialkylperoxydihličitánu s krátkymi alkylovými reťazcami s časovým zdržaním, je výhodná kvôli zlepšeniu kinetiky polymerizácie alebo prípadne na výrobu polymérov s malou hodnotou K (vyrábaných pri vyššej teplote), ktoré majú dobrú tepelnú stabilitu. Celkové množstvo použitého iniciátora sa všeobecne pohybuje okolo 0,15 až 0,90 promile a zvlášť potom prípadne okolo 0,20 až 0,35 promile hmotnostných v pomere k použitému monoméru (alebo monomérom).

Okrem toho rozdiel, že je v postupe podľa predmetného vynálezu použitý dialkylperoxydihličitán s krátkymi alkylovými reťazcami (ktoré obsahujú 2 až 3 atómy uhlíka) vo forme roztoku v esteri, sú všeobecné podmienky na vykonanie tejto polymerizácie rovnaké, ako podmienky, ktoré sa obvykle používajú na postup diskontinuálnej polymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii.

Polymerizácia vinylchloridu sa na účely predmetného vynálezu rozumie ako homopolymerizácia vinylchloridu, tak jeho kopolymerizácia s inými etylenicky nenасыtými monomérmi, ktoré sú schopné polymerizácie radikálovou cestou. Ako príklady obvyklých komonomérov vinylchloridu, ktoré môžu byť použité v postupe podľa vynálezu, je možné uviesť olefiny, halogenované olefiny, vinylové étery, vinylové estery, ako sú napríklad vinylacetát, rovnako ako akrylové estery, nitrily a amidy. Komonoméry sa používajú v množstve, ktoré neprekračuje 50 molárnych %, najčastejšie potom 35 molárnych % zmesi použitých komonomérov. Postup podľa vynálezu je vhodný na homopolymerizáciu vinylchloridu.

Polymerizáciou vo vodnej suspenzii sa rozumie polymerizácia pomocou iniciátorov rozpustných v oleji, za súčasnej prítomnosti dialkylperoxydihličitánov s krátkymi alkylovými reťazcami, v prítomnosti dispergačných činidiel, ako sú napríklad étery celulózy rozpustné vo vode, čiastočne zmydlené polyvinylacetáty (prípadne rovnako označované polyvinylalkoholy) a ich zmesi. Súčasne s dispergujúcimi činidlami je možné rovnako použiť povrchovo aktívne činidlá. Množstvo použitého dispergujúceho činidla sa všeobecne pohybuje v rozpätí 0,7 až 2,0 promile hmotnostných v pomere k použitému monoméru (alebo monomérom).

Teplota polymerizácie sa obvykle pohybuje v rozpätí približne od 40 do 80 °C.

Na konci polymerizácie sú vinylchloridové polyméry vyrobené postupom podľa vynálezu izolované obvyklým spôsobom z ich polymerizačného prostredia, obvykle po ich čistení od zvyškového monoméru (alebo monomérov).

Postup polymerizácie podľa vynálezu dovoľuje automatizáciu procesu pridávania reakčných zložiek do reaktora. Tento fakt vedie ku zlepšeniu reprodukovateľnosti polymerizačných cyklov. Okrem toho použitie dialkylperoxydihličitanov vo forme roztoku v esteri podľa vynálezu výrazne neovplyvňuje kinetiku polymerizácie ani všeobecné vlastnosti (napríklad hodnotu K, hustotu a granulometriu) vyrobených vinylchloridových polymérov. Navyše tieto polyméry použité na vyformovanie taveniny poskytujú tvarované predmety, ktoré majú výrazne znížený počet rybích očiek (nehomogenitu).

Tento vynález sa rovnako týka zlepšeného dvojfázového postupu výroby roztokov dialkylperoxydihličitanu s krátkymi alkylovými reťazcami, ktorý je použiteľný (a zvlášť vhodný) na polymerizáciu vinylchloridu vo vodnej suspenzii.

Podľa tohto postupu sa v prvom stupni vyrobí dialkylperoxydihličitan s krátkymi alkylovými reťazcami (ktoré sú definované skôr) reakciou vhodných množstiev alkylhalogénmravčanu s anorganickým peroxidom vo vode v prítomnosti anorganickej soli pridanej v dostatočnom množstve s cieľom zvýšenia hustoty vodného prostredia reakcie, pričom v druhom stupni sa vyrobený dialkylperoxydihličitan oddeľuje extrakciou pomocou rozpúšťadla nerozpustného vo vode s cieľom vyrobiť roztok dialkylperoxydihličitanu v tomto rozpúšťadle.

Vo výhodnom uskutočnení podľa vynálezu sa používa anorganická soľ v dostatočnom množstve kvôli zvýšeniu hustoty vodného reakčného prostredia na hodnotu najmenej rovnajúcu sa 1,05, zvlášť potom prípadne na hodnotu najmenej rovnajúcu sa 1,10. Okrem toho je vhodné prispôbiť množstvo anorganickej soli takým spôsobom, aby neprekračovalo koncentráciu nasýteného roztoku soli vo vodnom reakčnom prostredí.

Povaha soli použitej v štádiu výroby dialkylperoxydihličitanu nie je pri tomto postupe nijak zvlášť rozhodujúca. V princípe je možné uviesť, že vyhovuje každá anorganická soľ, ktorá neovplyvňuje nepriaznivým spôsobom reakciu, pri ktorej dochádza ku tvorbe dialkylperoxydihličitanu a ktorá sa nezráža za podmienok reakcie. Ako príklady takýchto solí je možné uviesť napríklad halogenidy a zvlášť potom chloridy alkalických kovov a kovov alkalických zemin, pričom však týmito príkladmi nie je výpočet možných použiteľných látok nijako obmedzený. Výhodne sa používajú chloridy alkalických kovov. Podľa zvlášť výhodného spôsobu uskutočnenia postupu podľa vynálezu sa používa chlorid sodný.

Skutočnosť, že sa výroba peroxydihličitanu uskutočňuje v zahustenom vodnom prostredí, vedie vo svojich dôsledkoch ku zlepšeniu účinnosti separácie dialkylperoxydihličitanu z roztoku.

Podstatnou zvláštnosťou prvého stupňa tohto postupu je použitie anorganickej soli v dostatočnom množstve kvôli zvýšeniu hustoty vodného reakčného prostredia.

Reakčná teplota sa najčastejšie pohybuje v rozpätí -10 °C až +10 °C. Všeobecne je výroba peroxydihličitanu ukončená po niekoľkých minútach reakcie; čas reakcie všeobecne neprekračuje 10 minút a najčastejšie 5 minút.

Uvedeným alkylhalogénmravčanom je najčastejšie a vo výhodnom uskutočnení chlórmravčan. Použitým anorganickým peroxidom je najčastejšie peroxid vápnika alebo sodíka, alebo prípadne peroxid vodíka. V poslednom prípade je vhodné navyše zaviesť do vodného reakčného pros-

tedia bázičnú látku, napríklad hydroxid vápenatý alebo prípadne hydroxid sodný.

Zvlášť výhodná je reakcia alkylchlórmravčanu s peroxidom sodným alebo prípadne peroxidom vodíka v prítomnosti hydroxidu sodného ako bázičkej látky (v tomto prípade reakcia vedie k tvorbe chloridu sodného ako vedľajšieho produktu) a okrem toho použitie chloridu sodného ako anorganickej soli na zahustenie vodnej fázy. V tomto prípade môže byť zasolená vodná fáza, spätne získaná v neskoršej fáze tohto procesu (po separácii roztoku dialkylperoxydihličitanu extrakciou) recyklovaná bez problémov (prípadne po predchádzajúcom zriedení) na výrobu nového roztoku dialkylperoxydihličitanu.

Tento postup výroby predstavuje dvojakú výhodu spočívajúcu v podstatnom znížení spotreby anorganickej soli na zahustenie vodnej fázy a znížení alebo dokonca eliminácii problémov spojených s okolitým životným prostredím (tzv. „environmentálnych problémov“), čo súvisí s odvádzaním zasolenej vodnej fázy na výrobu dialkylperoxydihličitanu.

Povaha rozpúšťadla nerozpustného vo vode použitého v druhom stupni na extrakciu dialkylperoxydihličitanu nie je zvláštnym spôsobom rozhodujúca. Rozpúšťadlom nerozpustným vo vode sa rozumie rozpúšťadlo nerozpustné vo vode pri teplote okolia a atmosférickom tlaku a, zvlášť potom rozpúšťadlo, ktorého rozpustnosť vo vode za týchto podmienok je nižšia ako 0,5 gramu/liter a najmä 0,3 gramu/liter.

Ako príklady rozpúšťadiel použiteľných na extrakciu dialkylperoxydihličitanu je možné uviesť organické zlúčeniny nerozpustné vo vode vybrané zo skupiny obvyklých zmäkčovadiel polyvinylchloridu, pričom však týmto nie je výpočet možných použiteľných látok nijako obmedzený. Ako konkrétne príklady týchto rozpúšťadiel je možné uviesť estery aromatických polykarboxylových kyselín (napríklad dibutylftaláty alebo dietylhexylftaláty), alkylepoxykarboxyláty (napríklad oktylepoxystearát), epoxidické oleje (napríklad epoxidický sójový olej) alebo prípadne dialkylalkándikarboxyláty, ktorých definícia je uvedená skôr v súvislosti s opisom roztokov dialkylperoxydihličitanov použitých na polymerizáciu vinylchloridu vo vodnej suspenzii, pričom rovnako ani uvedením týchto konkrétnych látok nie je výpočet použiteľných látok nijak obmedzený.

Okrem toho je zvlášť výhodné zvoliť rozpúšťadlo, ktoré má hustotu nižšiu ako 1, a výhodne nižšiu ako 0,95.

Zvlášť výhodné rozpúšťadlá sú vybrané zo skupiny dialkylalkándikarboxylátov odvodených od alkándikarboxylových kyselín, ktoré obsahujú 4 až 8 atómov uhlíka, a alkanolov, ktoré obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka. Najvýhodnejšie rozpúšťadlá sú vybrané zo skupiny hexándikarboxylátov (adipátov) odvodených od kyseliny adipovej a alkanolu, ktorý obsahuje 6 až 10 atómov uhlíka. Výborné výsledky sa dosiahli s dietylhexyladipátom (teplota varu pri atmosférickom tlaku: 214 °C, rozpustnosť vo vode pri teplote okolia: < 0,2 gramu/liter, hustota: 0,922).

Množstvo rozpúšťadla použitého na extrakciu nie je rozhodujúce. Je samozrejmé, že toto množstvo bude závisieť zvlášť od stupňa rozpustnosti dialkylperoxydihličitanu vo vybranom rozpúšťadle. Toto množstvo bude výhodné také, aby sa konečná koncentrácia roztoku dialkylperoxydihličitanu pohybovala približne v rozpätí od 15 do 40 hmotnostných %, zvlášť potom prípadne v rozpätí od 25 do 35 hmotnostných %.

Druhý stupeň výroby roztokov dialkylperoxydihličitanov, to znamená separáciu dialkylperoxydihličitanu vyrobeného v prvom stupni extrakciou, sa uskutočňuje vhodným a bežne známym spôsobom.

Výhodne sa extrakčné rozpúšťadlo pridáva do vodného reakčného prostredia po ukončení reakcie, pri ktorej sa vyrába dialkylperoxydihličitan, fázy sa nechajú dekantovať a vrchná organická fáza sa separuje od vodnej reakčnej fázy s cieľom odobrať čistý roztok peroxydihličitanu.

Extrakčné rozpúšťadlo je nutné pridávať do vodného reakčného prostredia až po ukončení reakcie, ktorou vzniká peroxydihličitan. Podľa predmetného vynálezu bolo totiž zistené, že pokiaľ je rozpúšťadlo prítomné od začiatku reakcie, má jeho prítomnosť za následok spomalenie reakcie a nakoniec ovplyvňuje čistotu vyrobených roztokov peroxydihličitanov. V praxi sa teda pristupuje k pridávaniu rozpúšťadla najprv približne až po 5 minútach po začiatku reakcie.

Podľa najvýhodnejšieho uskutočnenia postupu podľa vynálezu sa vyrába roztok dialkylperoxydihličitanu s krátkymi alkylovými reťazcami (akými sú napríklad dietylová, dipropylvá alebo diizopropylvá skupina), ktorý obsahuje 15 až 40 hmotnostných % dialkylperoxydihličitanu tým spôsobom, že sa v prvom stupni tohto postupu výroby používa chlorid sodný ako anorganická soľ na zvýšenie hustoty vodnej fázy, pričom v druhom stupni sa používajú adipáty alkanolov, ktoré obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka, zvlášť potom dietylhexyladipát, ako extrakčné rozpúšťadlo na výrobu roztoku dialkylperoxydihličitanu.

Vynález sa rovnako týka postupu výroby roztoku dialkylperoxydihličitanu, ktorého alkylové skupiny obsahujú 2 alebo 3 atómy uhlíka, podľa ktorého sa v prvej etape vyrába dialkylperoxydihličitan, ktorého alkylové skupiny obsahujú 2 alebo 3 atómy uhlíka reakciou vhodných množstiev alkylhalogénmravčanu s anorganickým peroxidom vo vode v prítomnosti anorganickej soli v dostatočnom množstve kvôli zvýšeniu hustoty vodného reakčného prostredia, pričom v druhom stupni sa vyrobený dialkylperoxydihličitan separuje extrakciou pomocou rozpúšťadla nerozpustného vo vode, vybraného zo skupiny organických zlúčenín nerozpustných vo vode vybraných z obvyklých zmäkčovadiel polyvinylchloridu, pričom cieľom je vyrobiť roztok dialkylperoxydihličitanu v tomto rozpúšťadle.

Postup výroby roztokov dialkylperoxydihličitanov podľa tohto vynálezu poskytuje čisté roztoky, stabilné pri skladovaní, pričom sa pri tomto postupe dosahujú vysoké výťažky. Tieto roztoky sa môžu bez nebezpečenstva transportovať a nespôsobujú problémy s usadzovaním v potrubíach.

## Príklady uskutočnenia vynálezu

Postup polymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii použitím dialkylperoxydihličitanov prebiehajúci v roztoku a postup výroby roztoku dialkylperoxydihličitanu budú v ďalšom podrobnejšie opísané pomocou príkladov uskutočnenia, ktoré sú však len ilustratívne a nijak neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

### Príklad 1

Nasledujúci príklad je určený na ilustráciu postupu podľa vynálezu.

Tento príklad sa týka homopolymerizácie vinylchloridu vo vodnej suspenzii pomocou roztoku s koncentráciou približne 30 hmotnostných % dietylperoxydihličitanu v dietylhexyladipáte. Peroxydihličitan bol vyrobený z etylchlór-mravčanu, peroxidu vodíka a hydroxidu sodného, a potom bol extrahovaný dietylhexyladipátom.

### Priprava roztoku dietylperoxydihličitanu

Do premiešaného reaktora s objemom 1000 litrov chladeného na teplotu nižšiu ako 10° C bolo zavedených 622 kilogramov vodného roztoku chloridu sodného s koncentráciou 180 gramov/kilogram (to znamená 510 kilogramov demineralizovanej vody a 112 kilogramov NaCl) vopred ochladeného na 5 °C. Potom bolo postupne do premiešaného vodného roztoku zavedených 20,4 kilogramu etylchlór-mravčanu a 8,5 kilogramu vodného roztoku peroxidu vodíka s koncentráciou 350 gramov/kilogram a nakoniec veľmi pomaly 36,1 litrov vodného roztoku hydroxidu sodného s koncentráciou 200 gramov/kilogram tak, aby bola udržaná teplota nižšia ako 10 °C. Hustota vodného reakčného prostredia bola 1,11. Po 10 minútach po ukončení dávkovania roztoku NaOH bolo dávkovanie 34,5 kilogramu dietylhexyladipátu, dopredu ochladeného na teplotu 5 °C. Reakčná zmes bola potom 15 minút premiešavaná, na čo bola ochladená na teplotu 5 °C, potom bolo miešanie zastavené. Vodná fáza bola separovaná dekantáciou (hustá fáza) a organická fáza bola opätovne použitá. Takto vyrobený roztok dietylperoxydihličitanu v dietylhexyladipáte bol vzhľadom na jeho neskoršie použitie skladovaný pri teplote 5 °C. Koncentrácia dietylperoxydihličitanu v roztoku (stanovená analýzou) bola 287 gramov/kilogram.

### Polymerizácia vinylchloridu

Do reaktora s kapacitou 3,9 m³ vybaveného miešadlom a dvojitém plášťom bolo zavedených pri teplote okolia a za stáleho miešania (50 otáčok/minúta) 1869 kilogramov demineralizovanej vody, 0,801 kilogramov polyvinylalkoholu (stupeň hydrolyzy 72 molárných %) a 0,534 kilogramov polyvinylalkoholu (stupeň hydrolyzy 55 molárných %), 1,793 kilogramu roztoku iniciátora vyrobeného opísaným spôsobom (0,515 kilogramu dietylperoxydihličitanu). Reaktor bol uzatvorený, miešanie bolo zastavené a v reaktore bol použitý čiastočný podtlak (absolutných 60 mm Hg, 7,98 kPa), ktorý bol udržiavaný počas 5 minút. Potom bolo znovu spustené miešanie (110 otáčok/minúta) a potom bolo do tohto reaktora nadávkované 1353 kilogramu vinylchloridu. Reakčné prostredie bolo zahriate na 53 °C a potom bola spustená cirkulácia studenej vody v dvojitém plášti. Okamih, kedy teplota polymerizačného prostredia dosiahla 53 °C, bol považovaný za začiatok polymerizácie (čas =  $t_0$ ). Po 6 hodinách bol tlak v reaktore upravený na 1,5 kg/cm². Polymerizácia bola zastavená postupným zavedením 0,35 kilogramu amoniaku, odplyním nekonvertovaného vinylchloridu a ochladením. Vyrobený polyvinylchlorid bol z vodnej suspenzie izolovaný bežným spôsobom. Pri uskutočnení tohto postupu bolo získaných 1118 kilogramu PVC s hodnotou K (pri teplote 20 °C v cyklohexanóne s koncentráciou 5 gramov/liter) 71,0.

Nasledujúca tabuľka zhrňa hodnotené vlastnosti vyrobeného PVC: hodnotu K (pri teplote 20 °C v cyklohexanóne s koncentráciou 5 gramov/liter); synnú hustotu (MVAE), porozitu (% absorpcie dietylhexylftalátu) granulometriu a ako posledné počet rybiích očíek (tzv. „fish-eyes“, čo znamená nehomogenitu produktu) vyjadrený v bodoch na dm² a hodnotený na filme, získaného extrudovaním zmesi obsahujúcej 100 hmotnostných dielov PVC a 40 hmotnostných dielov dietylhexylftalátu.

### Príklad 2 (porovnávací)

Na porovnanie bola reprodukováaná polymerizácia vinylchloridu v rovnakých podmienkach ako v príklade 1, len najprv bolo syntetizované vhodné množstvo dietylperoxydihličitanu *in situ* v polymerizačnom reaktore zo stáleho miešania pri teplote okolia reakciou 0,734 kilogramov etyl-

chlórmyravanu a 0,109 kilogramu peroxidu vodíka v prítomnosti totálneho množstva vody (zalkalizované prídavkom 0,284 kilogramov hydroxidu sodného) a celkového podielu polyvinylalkoholov určených na polymerizáciu (porovnávací príklad 1: to je 1860 kilogramov vody a celkom 1,335 kilogramu polyvinylalkoholov). Na konci „in situ“ syntézy iniciátora bol reaktor uzatvorený, bolo zastavené miešanie a počas 5 minút bol aplikovaný v reaktore čiastočný podtlak (absolutných 60 mm Hg, čo je 7,980 kPa) a za miešania (110 otáčok/minúta) bolo nadávkované 1335 kilogramov vinylchloridu. Nasledovalo zahrievanie a polymerizácia, čo bolo vykonané rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Po 5 hodinách 51 minútiach bol tlak v reaktore upravený na 1,5 kg/cm<sup>2</sup>, na čo bola zastavená polymerizácia. Podľa tohto postupu bolo získané 1092 kilogramu PVC s hodnotou K (meranou za rovnakých podmienok) 71,3.

V nasledujúcej tabuľke sú rovnako zhrnuté hodnotené vlastnosti PVC, vyrobeného podľa tohto porovnávacieho príkladu 2.

Z porovnania výsledkov uvedených v tejto tabuľke je zrejmé, že použitie dietylperoxydiuhlčitanu v roztoku dietylhexyladipátu (podľa vynálezu) nemalo výrazný vplyv na kinetiku polymerizácie ani na všeobecné vlastnosti vyrobeného PVC. Navyše film získaný vytlačovaním PVC vyrobený podľa vynálezu (príklad 1) má výrazne znížený počet tzv. „rybích očíek“ v porovnaní s filmom získaným extrudovaním PVC vyrobeného pomocou dietylperoxydiuhlčitanu, ktorý bol vyrobený „in situ“ (pozri príklad 2, porovnávací).

TABUĽKA

| Číslo príkladu                             | 1     | 2     |
|--------------------------------------------|-------|-------|
| Celková doba polymerizácie, h.min          | 6,00  | 5,51  |
| Hodnota k                                  | 71,0  | 71,3  |
| MVAE, kg/l                                 | 0,484 | 0,486 |
| Pórozita, %                                | 33,3  | 32,5  |
| Granulometria, g/kg                        |       |       |
| > 250 µm                                   | 4     | 5     |
| 177-250 µm                                 | 57    | 72    |
| 125-177 µm                                 | 461   | 507   |
| 88-125 µm                                  | 422   | 369   |
| 63-88 µm                                   | 54    | 46    |
| 45-63 µm                                   | 2     | 1     |
| < 45 µm                                    | 0     | 0     |
| Počet „rybích očíek“, body/dm <sup>2</sup> | 6     | 44    |

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby roztoku dialkylperoxydiuhlčitanu, v ktorom každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v prvom stupni vyrobí dialkylperoxydiuhlčitan, v ktorom každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka, reakciou zodpovedajúcich množstiev alkylhalogénmyravanu s anorganickým peroxidom vo vode v prítomnosti anorganickej soli pridanej v množstve dostatočnom na zvýšenie hustoty vodného reakčného prostredia, načo sa v druhom stupni vyrobený dialkylperoxydiuhlčitan oddelí extrakciou vo vode nerozpustným rozpúšťadlom na získanie roztoku dialkylperoxydiuhlčitanu v tomto rozpúšťadle.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa anorganická soľ pridá v množstve dostatočnom na zvýšenie hustoty vodného reakčného prostredia na hodnotu rovnajúcu sa najmenej 1,05.

3. Spôsob podľa nárokov 1 a 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že anorganická soľ je chlorid sodný.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rozpúšťadlo nerozpustné vo vode je vybrané zo skupiny organických zlúčenín nerozpustných vo vode predstavujúcich obvyklé zmäkčovadlá polyvinylchloridu.

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rozpúšťadlo nerozpustné vo vode je vybrané zo skupiny dialkylalkándikarboxylátov odvodených od alkándikarboxylových kyselín, ktoré obsahujú 4 až 8 atómov uhlíka, a alkanolov, ktoré obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rozpúšťadlo nerozpustné vo vode je vybrané zo skupiny hexándikarboxylátov odvodených od kyseliny adipovej a alkanolu, ktorý obsahuje 6 až 10 atómov uhlíka.

7. Použitie roztoku dialkylperoxydiuhlčitanu, vyrobeného spôsobom podľa nároku 1 na polymerizáciu vinylchloridu vo vodnej suspenzii.

8. Použitie podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sa dialkylperoxydiuhlčitan použije vo forme roztoku, tvoreného dialkylperoxydiuhlčitanom a kvapalným dialkylalkándikarboxylátom nerozpustným vo vode.

9. Použitie podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že množstvo komonomérov, ktoré sa prípadne použijú spoločne s vinylchloridom, neprekračuje 50 molárných % vztiahnuté na zmes všetkých prítomných komonomérov.

10. Použitie podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sa použije dialkylalkándikarboxylát vybraný zo skupiny kvapalných esterov odvodených od alkándikarboxylových kyselín, obsahujúcich 4 až 10 atómov uhlíka, a alkanolov, obsahujúcich 2 až 12 atómov uhlíka.

11. Použitie podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že dialkylalkándikarboxylát je vybraný zo skupiny hexándikarboxylátov odvodených od kyseliny adipovej a alkanolov, obsahujúcich 6 až 10 atómov uhlíka.

12. Použitie podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sa použije koncentrácia roztoku dialkylperoxydiuhlčitanu rovnajúca sa 15 až 40 % hmotnosti.

13. Použitie podľa nárokov 7 až 12, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sa použije dietyl- alebo diizopropylperoxydiuhlčitan vo forme roztoku v hexándikarboxyláte odvodenom od kyseliny adipovej a alkanolu, obsahujúcim 6 až 10 atómov uhlíka.

14. Použitie podľa nárokov 7 až 13, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že polymerizácia sa iniciuje výhradne pomocou dialkylperoxydiuhlčitanov, v ktorých každá alkylová skupina obsahuje 2 alebo 3 atómy uhlíka.

---

Koniec dokumentu

---