



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

217 490
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 214/06

(22) Prihlášené 25 11 80
(21) (PV 8117-80)

(40) Zverejnené 26 03 82

(45) Vydané 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, KABÍČEK VLADIMÍR ing.,
PRIEVIDZA, PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA, KOLÍNSKÝ
MILOSLAV dr. ing. CSc., PRAHA

(54) Spôsob výroby suspenzných kopolymérov vinylchloridu

Výroba suspenzných kopolymérov vinylchloridu so zmesou aspoň dvoch alkénov C_3 až C_5 , spravidla tiež za spolupôsobenia alkánov, prípadne navyše diénov, sa uskutočňuje suspenznou kopolymerizáciou pri teplote 10 až 90 °C (40 až 65 °C) za iniciačného účinku vopred pripravených alebo „in situ“ vytváraných organických peroxidov. Vhodnou zmesou alkénov, alkánov a diénov C_3 až C_5 je frakcia C_4 -uhľovodíkov z katalytického krakovania vyšších ropných frakcií, najmä však zvyšková pyrolýzna C_4 -frakcia, prakticky po oddelení 1,3-butadiénu, príp. i izobuténu. S vinylchloridom sa kopolymerizuje propén, izobutén, 1-butén i cis-2-butén a trans-2-butén.

Vynález sa týka výroby suspenzných kopolymérov vinylchloridu s olefinicky nenasýtenými uhľovodíkmi C_3 až C_5 ako komonomermi na bežných polymerizačných zariadeniach, s využitím technicky dostupných zmesí alkénov a prípadne i diénov s rôznou polohou dvojitej väzby v molekule.

Je známe, že priemyselné uplatnenie má kopolymerizácia vinylchloridu s etylénom (V. Brit. pat. 1 339 182) a propénom [Jap. pat. 7 236 022 (1972), 7 231 700 (1972) a 7 316 715 (1973); NDR pat. 111 385 a izraelský pat. 31 519]. V prípade etylénu ako komonoméru, vzhľadom na jeho nízku kritickú teplotu je však zapotreby pomerne vysoký tlak, ako o tom svedčia aj výsledky štúdia vplyvu tlaku na kopolymerizáciu vinylchloridu s etylénom [Burkhart R. D., Zutty N. L.: J. Polym. Sci. A 1, 1137 (1963); Duntov F. I. a kol.: Vysokomol. soed. A 9, 1920 (1967); Eruslinski B. L. a kol.: Makromol. Chem. 104, 288 (1967)]. Pritom navyše vlastnú kopolymerizáciu komplikuje nižšia selektivita etylénu. Inak kopolyméry vinylchloridu s etylénom sa dobre spracovávajú, majú zvýšenú rázovú pevnosť, pričom teplota skelného prechodu i pevnosť v ťahu je blízka k PVC (V. Brit. pat. 1 107 145; 1 110 147 a 1 123 751). V prípade kopolymerizácie vinylchloridu s propénom však so vzrastajúcou dobou kopolymerizácie, s konverziou vzrastá celkový tlak v autokláve. Súvisí to aj so skutočnosťou, že vinylchlorid vstupuje do polymérneho reťazca rýchlejšie než propén, čím sa počas kopolymerizácie obsah propénu v zmesi monomérov zvyšuje [Buening R. a kol.: Angew. Makromol. Chem. 25, 27 (1972); Ulbricht J., Wolf K. F.: Plaste und Kautsch. 22, 559 (1975); Langsam M.: J. Appl. Polym. Sci. 4, 21, 1057 (1977)]. Nepriaznivým dôsledkom môžu byť preto obmedzené možnosti použitia polymerizačného zariadenia, tlakove dimenzovaného na homopolymerizáciu vinylchloridu, teda nižší tlak než je zapotreby na jeho kopolymerizáciu s propénom do vysokého stupňa konverzie. Pri nízkych koncentráciách propénu vo východiskovej zmesi monomérov dosahuje celkový tlak maxima v okamihu vyčerpania kvapalnej fázy vinylchloridu. Vynikajúce tokové a vôbec spracovateľské vlastnosti, zvlášť suspenzného kopolyméru vinylchloridu s propénom, sú však zrejmé [Heiberger C. A. a kol.: Polym. Eng. Sci. 9, 445 (1969); Fujiyama M. a kol.: Kobunshi Ronbunshu 32, 7, 418 (1975); Macho V. a kol.: NDR pat. 142 198 (1980)]. Podobné prednosti má aj suspenzný kopolymér vinylchloridu s izobuténom [(Bayer AG): franc. pat. 1 524 569, V. Brit. pat. 1 115 685; Macho V. a kol.: NDR pat. 142 198], ako aj ternárneho kopolyméru vinylchloridu s propénom a izobuténom [Grzywa E. a kol.: pat. PLR 82 928 (1976)]. Ich výroba si však vyžaduje čisté a izolované komonoméry. Riešením je aj suspenzný kopolymér vinylchloridu s monoizoolefinom, pripravený suspenznou kopolymerizáciou vinylchloridu s monoizoolefinom za prítomnosti anorganických solí, ktoré zlep-

šujú granulometriu kopolyméru (Heldsworth R. S. a kol.: USA pat. 3 063 977). I tento spôsob si vyžaduje izolované monoizoolefiny. Naproti tomu ďalší spôsob (Chatelain J.: NSR pat. 1 910 984) síce využíva zmesi alkénov C_2 až C_4 , ale len na blokovú kopolymerizáciu. Pritom blokovú kopolymerizáciu vinylchloridu s etylénom i ďalšími olefinmi je možné iniciovať aj organokovovými Ziegler-Nattovými systémami [Jap. pat. 7 236 022 (1972)]. Napokon podľa ďalšieho spôsobu (franc. pat. 2 101 112) sa kopolymerizuje vinylchlorid s ďalšími jednotlivými vinylovými komonomermi, ako styénom, alfa-metylstyénom, p-metylstyénom, s cyklopentadiénom i s jednotlivými l-alkénmi C_4 až C_6 . Nevýhodou je potreba nielen rafinovaných, ale aj izolovaných jednotlivých komonomérov. Okrem toho vinylchlorid veľmi ťažko a len v nepatrnej miere kopolymerizuje so styénom.

Avšak spôsob podľa tohto vynálezu využíva prednosti známych postupov výroby kopolymérov vinylchloridu s alkénmi a navyše rieši uvedené problémy, pričom využíva technicky dostupné zmesi alkénov, alkánov a prípadne tiež diénov.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby suspenzných kopolymérov vinylchloridu s olefinicky nenasýtenými uhľovodíkmi s 3 až 5 atómami uhlíka a/alebo modifikovaného suspenzného polyvinylchloridu, voľnoradikálovou suspenznou kopolymerizáciou pri teplote 10 až 90 °C, za použitia radikálotvorného iniciátora vytváraného in situ a/alebo vopred pripraveného, a pomocných látok, ako ochranných koloidov, zvlášť dispergátorov, stabilizátorov, prípadne regulátorov pH prostredia, uskutočňuje tak, že vinylchlorid sa suspenzne kopolymerizuje so zmesou aspoň dvoch alkénov s 3 až 5 atómami uhlíka, spravidla za spolupôsobenia tiež alkánov, prípadne navyše prímiesi diénov, s výhodou s alkénmi C_4 -frakcie z produktov katalytického krakovania uhľovodíkov a/alebo s alkénmi zvyškovej pyrolýznej C_4 -frakcie, pridaných do prostredia kopolymerizácie jednorázovo alebo postupne v množstve 0,05 až 35 %, s výhodou 1 až 10 %, počítané na hmotnosť vinylchloridu.

Spôsob podľa tohto vynálezu je ľahko uskutočniteľný na bežnom zariadení suspenznej homopolymerizácie vinylchloridu, lebo celkový pretlak za optimálnych teplotných podmienok kopolymerizácie neprestúpi hodnotu 1 MPa. Ďalšou výhodou je surovinová dostupnosť — odpadá potreba energií i zariadení na izoláciu individuálnych alkénov. Navyše, najmä v prípade použitia voľnoradikálových iniciačných systémov vytváraných „in situ“ sa dostávajú jemné práškovité kopolyméry a v neposlednom rade je možné hlavne vplyvom rôznych množstiev komonomérov dobre regulovať priemernú molekulovú hmotnosť kopolymérov, a tým tokové a ostatné kvalitatívne a vôbec spracovateľské vlastnosti kopolymérov. Napokon, výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je tiež skutočnosť, že pri použití komonomérov

C_3 až C_5 pod 1 %, najmä však v rozsahu 0,1 až 0,7 %, počítané na hmotnosť vinylchloridu, sa takéto prímеси zreteľnejšie neprejavia v znížení rýchlosti polymerizácie a ani vo výraznejšom znížení K hodnoty. Dostane sa tak v podstate homopolymérny suspenzný PVC. Ale jeho morfológické a ďalšie fyzikálno-chemické a mechanické vlastnosti, charakterizované vcelku spracovateľnosťou, líšia sa od zrovnateľného suspenzného PVC o podobnej K hodnote. Dostáva sa tak akýsi modifikovaný suspenzný PVC.

Pri výrobe suspenzných kopolymerov vinylchloridu sa môže meniť vodný modul v širokých hraniciach. Ako voľnoradikálové iniciátory prichádzajú do úvahy predovšetkým jednotlivé organické peroxidy a ich zmesi, ako dilauroylperoxid, dibenzoylperoxid, dicetylperoxid, dioktanoylperoxid, terc-butylperoxyypivalát, dialkylperoxydikarbonáty, ako diizopropylperoxydikarbonát, dietylperoxydikarbonát, dibutylperoxydikarbonát, di-2-etylhexylperoxydikarbonát, dicetylperoxydikarbonát ap., alkylarylperoxydikarbonáty, alkylcyklohexylperoxydikarbonáty i ďalšie zmesné a zmiešané organické peroxidy (čs. aut. osvedčenie 175 908), acetylcyklohexylsulfonylperoxid, organické hydroperoxidy i známe redox – systémy a radikálové iniciátory. Pritom rad individuálnych a zmesných organických peroxidov možno vytvárať „in situ“ a východiskových surovín, napr. podľa čs. autorských osvedčení 155 867, 155 868, 155 869, 163 502, 171 356, 170 326, 172 673 a 175 738.

K pomocným látkam rátame ochranné koloidy, z nich zvlášť známe dispergátory, ku ktorým patrí parciálne zmydelnený polyvinylacetát, polyvinylalkohol, étery celulózy, alkylhydroxyalkylétery, hydroxyalkylétery, polyakrylamid, propoxylované a etoxylované polyoly, neiónové tenzidy. K pomocným látkam patria tiež parciálne esterifikované dioly až polyoly, parciálne zmydelnené tuky, vyššie mastné nasýtené i nenasýtené alkoholy, estery vyšších mastných kyselín a parciálne esterifikované dioly až polyoly, ako aj samotný polyol, napr. monopentaerytritol, dipentaerytritol. K pomocným látkam patria tiež regulátory mol. hmotnosti, potom stabilizátory jednak prostredia kopolymerizácie, jednak stability vyrobených kopolymerov, ako napr. rôzne organické a anorganické antioxydanty a vôbec redukujúce sa látky.

Suspenzná kopolymerizácia vinylchloridu sa uskutočňuje aspoň s dvomi alkénmi C_3 až C_5 , spravidla za spolupôsobenia alkánov C_3 až C_5 , ako propánu, n-butánu, izobutánu, n-pentánu, izopentánu, menej pravdepodobný, ale prístupný je cyklopropán ap. Z prímеси diénov sú to najčastejšie alén, 1,3-butadién, 1,2-butadién, cyklopentadién, izoprén a pipe-rylény. Z technicko-ekonomického hľadiska však najvhodnejšie je aplikovať zmesi uhľovodíkov C_4 -frakcie z katalytického krakovania, prípadne hydrokrakovania vyšších ropných frakcií, najmä však zvyškovú pyrolýzu C_4 -frakciu, t. j. spravidla v podstate zba-

venú 1,3-butadiénu a prípadne aj izobuténu. Taká sa obvykle získava po rafinácii a izolácii 1,3-butadiénu z pyrolýznej C_4 -frakcie, z ktorej navyše sa môže ešte vyizolovať aspoň podstatná časť izobuténu. Takto získaná zvyšková C_4 -frakcia je však ešte vhodnou zmesou komonomérov aj pre suspenznú kopolymerizáciu s vinylchloridom.

Monomér a komonoméry sa do prostredia kopolymerizácie môžu nadávkujeť jednorázovo alebo po častiach počas kopolymerizácie. Na konci kopolymerizácie sa suspenzia kopolymeru môže stabilizovať známymi postupmi.

Neskonvertované monoméry, resp. komonoméry sa zo suspenzie kopolymeru odplyňujú a odvádzajú sa na regeneráciu či ďalšie využitie alebo na spaľovanie.

Ďalšie podrobnosti spôsobu, ako aj výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 5 dm³, opatreného duplikátorom, kotvovým miešadlom, manometrom a príslušným zariadením, sa nadávkuje 2000 g destilovanej vody, ďalej 210 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy (Methocel F 50) o konc. 1 % hmot. a 4 g dicetylperoxydikarbonátu (Perkadox 24). Po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu sa spustí miešadlo a nadávkuje sa 70 g zvyškovej pyrolýznej C_4 -frakcie, tohto zloženia (v % hmot.): 0,23 propánu; 0,49 propénu; 3,29 izobutánu; 1,11 izobuténu; 34,88 n-bútánu; 28,75 1-buténu; 8,45 cis-2-buténu; 21,0 trans-2-buténu a 1,9 izopentánu. Potom sa nadávkuje 1300 g vinylchloridu. Nato sa obsah autoklávu za neustáleho miešania vyhreje na teplotu 50 °C, ktorá sa udržiava s presnosťou $\pm 0,5$ °C počas 12 h. Potom sa obsah autoklávu schladí na 20 °C, nezreagované monoméry sa odplynia a vedú na regeneráciu alebo spaľovanie. Suspenzia kopolymerov sa odfiltruje, na filtri sa trikrát premyje destilovanou vodou a potom vysuší v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 52 °C do konštantnej hmotnosti. Získaný kopolymer sa zváži a analyzuje. Hmotnosť kopolymeru je 760 g, ktorého K hodnota je 57,1. Obsah chlóru v kopolymere je 55,24 % hmot., čo odpovedá množstvu 2,1 % zakopolymerizovaných alkénov, pričom sa v tomto i v ďalších príkladoch zohľadňuje obsah vlhkosti, zvyškov iniciátorov a monomérov v kopolymere.

Príklad 2

Pracuje sa s využitím autoklávu a postupu špecifikovaného v príklade 1. Násadu do autoklávu tvorí 2000 g destilovanej vody, 260 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy, 4 g dicetylperoxydikarbonátu, 40 g zvyškovej pyrolýznej C_4 -frakcie špecifikovanej v príklade 1 a 1300 g vinylchloridu. Pri teplote kopolymerizácie $50 \pm 0,5$ °C počas 11 1/2 h sa získa 902 g kopolymeru o K hodnote 59,6 a obsahu chlóru 55,62 % hmot., čo odpovedá

obsahu 1,5 % hmot. zakopolymerizovaných alkénov.

Príklad 3

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 50 dm³, opatreného podobne, ako o objeme 5 dm³ v príklade 1, príslušným zariadením, sa nadávkuje 22 000 g destilovanej vody, 1300 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 1 % hmot., 52 g xylénového roztoku di-2-etylhexylperoxydikarbonátu o konc. 50 % hmot., pripraveného z chlórmaravčanu 2-etylhexylnatého, peroxidu vodíka a hydroxidu sodného podľa čs. aut. osvedčenia 175 908. Po uzavretí a odstránení vzduchu z autoklávu sa pridá 396 g zmesi C₃ až C₅ uhľovodíkov tohto zloženia (% hmot.): propánu s oxidom uhličitým 0,70; propénu 0,68; izobutánu 5,59; izobuténu 0,1; n-butánu 29,54; cis-2-buténu 6,23; 1,3-butadiénu 0,1; trans-2-buténu 17,11; 1-buténu 37,47; izopentánu 1,95; izopenténu 0,4 a napokon 8000 g vinylchloridu. Autokláv sa vyhreje teplou vodou cirkulujúcou v plášti autoklávu na 52 °C a pri tejto teplote udržiavanej s presnosťou $\pm 0,5$ °C za neustáleho miešania (200 obr. miešadla/min) počas 12 h. Potom sa obsah autoklávu schladí a nezreagované monoméry sa odvedú na spálenie. Neskonvertované uhľovodíky majú iné zloženie než použité do násady, čo súvisí s vyreagovaním alkénov a 1,3-butadiénu, ako aj s ich rôznou reaktivitou. Tak propánu s oxidom uhličitým sú 2,87 % hmot.; propénu 0,3 % hmot.; izobuténu 0,03 %; izobutánu 13 % hmot.; n-butánu 34,2 % hmot.; 1-buténu 31,1 % hmot.; 1,3-butadiénu 0,0 %; cis-2-buténu 3,7 % a trans-2-buténu 13,7 % hmot. Z týchto výsledkov vidno, že kopolymerizovali nielen 1-alkény a diény, teda konkrétne propén, 1,3-butadién a 1-butén, ale aj 2-butény a z nich rýchlejšie cis-2-butén.

Produkt sa odfiltruje, trikrát premyje destilovanou vodou, vysuší za zníženého tlaku pri teplote 50 °C a zváži. Získa sa 5,95 kg kopolymérov o K hodnote 53,7 a obsahu chlóru 55,1 % hmot., čo odpovedá 2,5 % hmot. zakopolymerizovaných alkénov. Sypná hmotnosť prášku kopolymérov je 655 g . dm⁻³ a

jeho distribúcia podľa zrnienia takáto: zrnienie 0,25 mm 2,4 %; zrnienie 0,20 mm 16,0 %; zrnienie 0,18 mm 8,0 %; zrnienie 0,10 mm 47,6 %; zrnienie 0,063 mm 12,4 % a zrnienie < 0,063 mm 13,6 %.

Príklad 4

Do autoklávu o objeme 50 dm³ špecifikovaného v príklade 3 sa nadávkuje 24 kg destilovanej vody, 2,8 kg vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 1 % hmot., 27 g dilauroylperoxidu a 27 g bis-(4-terc-butylcyklohexylperoxykarbonátu), 12,1 kg vinylchloridu a 0,5 kg zmesi C₄ – C₅ uhľovodíkov, pozostávajúcej (v % hmot.) z 80 % izobuténu 6,5 % izobutánu, 3,9 % cis-2-buténu, 8,2 % trans-2-buténu a 7,9 % pentánov. Kopolymerizácia sa uskutočňuje pri teplote $50 \pm 0,5$ °C počas 20 h. Získa sa 8,75 kg práškoveho kopolyméru o K hodnote 50,8 a obsahu chlóru 54,6 % hmot., čo odpovedá 3,2 % hmot. zakopolymerizovaných alkénov.

Príklad 5

Do autoklávu o objeme 50 dm³ špecifikovaného v príklade 3 sa nadávkuje podobne ako v príklade 4 24 kg destilovanej vody, 2,3 kg vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 1 % hmot. a 0,4 kg vodného roztoku hydroxypropylcelulózy o konc. 1 % hmot. a 0,1 kg vodného roztoku hydroxyetylcelulózy o konc. 1 % hmot. Potom za miešania sa pridá 277 g vodného roztoku peroxidu vodíka o konc. 3 % hmot. a 48,5 g vodného roztoku hydroxidu sodného o konc. 40 % hmot. K tomu súčasne 33,5 g chlórmaravčanu izopropylnatého o konc. 96 % a 32,3 g benzoylchloridu o konc. 97 %. Ďalej po odstránení vzduchu sa vovedie 12,1 kg vinylchloridu a 0,5 kg zmesi C₄ až C₅ uhľovodíkov špecifikovanej v príklade 4. Kopolymerizácia sa uskutočňuje pri teplote $50 \pm 0,5$ °C počas 20 h. Získa sa 8,9 kg jemného práškoveho kopolyméru o K hodnote 50,8 a obsahu chlóru 54,6 % hmot., čo odpovedá max. 3,2 % hmot. zakopolymerizovaných alkénov. Práchového podielu kopolymérov zrnienia pod 0,063 je až 56 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby suspenzných kopolymérov vinylchloridu s olefinicky nenasýtenými uhľovodíkmi s 3 až 5 atómami uhlíka a/alebo modifikovaného suspenzného polyvinylchloridu, voľnoradikálovou suspenznou kopolymerizáciou pri teplote 10 až 90 °C, za použitia radikálotvorného iniciátora vytváraného „in situ“ a/alebo vopred pripraveného, a pomocných látok, ako ochranných koloidov, zvlášť dispergátorov, stabilizátorov, prípadne regulátorov pH prostredia, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vinylchlorid sa suspenzne

kopolymerizuje so zmesou aspoň dvoch alkénov s 3 až 5 atómami uhlíka, spravidla za spolupôsobenia tiež alkánov, prípadne navyše prímiesí diénov, s výhodou s alkénmi C₄-frakcie z produktov katalytického krakovania uhľovodíkov a/alebo s alkénmi zvyškovej pyrolýznej C₄-frakcie, pridaných do prostredia kopolymerizácie jednorázovo alebo postupne v množstve 0,05 až 35 %, s výhodou 1 až 10 %, počítané na hmotnosť vinylchloridu.