



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 496

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 F 214/06

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 28 09 79

(21) PV 6555-79

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 08 83

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,
PORUBSKÝ JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA,
KABÍČEK VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA,
GLOS JÁN ing., PRIEVIDZA,

GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA
JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY a
VELICKÝ VIKTOR ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby kopolyméru vinylchlorid/olefín a/alebo vinylchlorid/olefíny
so zvýšenou tepelnou stabilitou

Vynález sa týka spôsobu výroby kopolyméru vinylchloridu a olefínom alebo zmesou olefinov C_2 až C_{14} , zvlášť a propénom a 1-alkénmi C_4 až C_{14} , pri ktorom sa zabezpečuje jednak pomerne vysokými koncentraciami iniciátorov voľno-radikálovej kopolymerizácie, zvlášť peroxidických zlúčenín, dostatočne vysoká rýchlosť kopolymerizácie, jednak ďalšími, technicky jednoduchými opatreniami, aj zvýšená tepelná stabilita vyrobeného kopolyméru.

Vynález sa týka spôsobu výroby kopolyméru vinylchloridu s olefinom alebo zmesou olefinov C_2 až C_{14} , zvlášť s propénom a 1-alkénmi C_4 až C_{14} , pri ktorom sa zabezpečuje jednak pomerne vysokými koncentráciami iniciátorov voľnoradikálovej kopolymerizácie, zvlášť peroxidických zlúčenín, dostatočne vysoká rýchlosť kopolymerizácie, jednak ďalšími, technicky jednoduchými opatreniami, aj zvýšená tepelná stabilita vyrobeného kopolyméru.

Dobre známa je výroba kopolymérov vinylchloridu hlavne s 1-alkénmi, zvlášť kopolyméru vinylchloridu s eténom, propénom, izobuténom a 1-buténom. Môže sa uskutočňovať spôsobom kontinuálnej, ale hlavne diskontinuálnej emulznej a zvlášť suspenznej kopolymerizácie. Vzhľadom na značné rozdiely v kopolymerizačných parametroch vinylchloridu a alkénov, zvlášť v procesoch diskontinuálnej kopolymerizácie, sa dostávajú produkty značne nehomogénne. Navyše, celková reakčná rýchlosť voľnoradikálovej kopolymerizácie vinylchloridu s alkénmi, v porovnaní s rýchlosťou homopolymerizácie vinylchloridu, je niekoľkonásobne nižšia. To má nepriaznivý vplyv jednak na homogenitu kopolyméru, jednak na technické i ekonomické parametre procesu výroby kopolymérov vinylchloridu s alkénmi.

Na odstránenie týchto nedostatkov sa v technickej praxi využíva viac spôsobov. Najbežnejší spočíva v používaní troj- až päťnásobne vyšších množstiev iniciátorov v porovnaní s homopolymerizáciou vinylchloridu za podobných teplotných a ďalších podmienok. Avšak zvýšené množstvo iniciátorov pri kopolymerizácii vinylchloridu s alkénmi, napr. vinylchloridu s propénom, má na strane druhej nepriaznivé dôsledky na technické parametre produktu, predovšetkým na tepelnú stabilitu kopolyméru. Podobná a z hľadiska technického ešte kritickejšia, je situácia aj pri použití iónových katalyzátorov, či iniciátorov kopolymerizácie vinylchloridu s 1-alkénmi.

Preto príprava kopolymérov vinylchloridu s alkénmi s vyhovujúcou či zlepšenou tepelnou stabilitou je predmetom intenzívneho výskumu. Tak R. Büning a R. Minke /Angew. Makromol. Chemie 25, 27 (1972)/ pri kopolymerizácii vinylchloridu s propénom ($r_1 = 2,45$, $r_2 = 0,09$ pri $60^\circ C$) zistili, že sa prednostne zabudováva do kopolyméru vinylchlorid, ktorý sa tak so stúpajúcou konverziou aj rýchlejšie spotrebováva. Molekulová hmotnosť i polymerizačná rýchlosť klesajú so stúpajúcou konverziou; propén sa obohacuje v kopolymére. A preto kopolyméry získané pri nižších reakčných časoch sú tepelne stabilnejšie, než pri vyšších polymerizačných časoch. Tento spôsob však naráža na technické (potreba značnej regenerácie monomerov ap.) i ekonomické problémy. Výhodnejšie sa tak javí viesť kopolymerizáciu do vyšších konverzií, pri súčasnom zvyšovaní kopolymerizačných rýchlostí vplyvom zvýšených množstiev iniciátorov a úpravu teplotnej stability kopolymérov robiť buď priamo v kopolymerizačnom procese alebo dodatočne. Tak je známa emulzná kopolymerizácia vinylchloridu s propénom s použitím hydrouhličitanu sodného ako "pufru" /Kasahara M.: Japonský pat. 71-35 374 (1971)/, pričom sa vzniknutý kopolymér ďalej neupravuje. Avšak aj vzhľadom na emulzný spôsob kopolymerizácie je kopolymér teplotne málo stabilný. Iný spôsob /Japonský pat. 75-38 745 (1975)/ využíva pri výrobe suspenzného kopolyméru vinylchloridu s propylénom ako modifikátory soli alkalických zemin kyseliny akrylovej spolusanorganickými soľami

zinku. Okrem toho, že množstvo pridávaných solí je značné, zvlášť prítomnosť anorganických solí vo vlastnom kopolymére je na závalu pri spracovaní a niektorých aplikáciách kopolymérov. Podľa ďalšieho postupu (pat. prihl. NSR 2 006 775) možno pripraviť tepelne stály kopolymér vinylchlorid/propylén pri použití alyléterov, obsahujúcich hydroxylové skupiny alifatických alebo cykloalifatických alkoholov. Nevýhodou tohto postupu je hlavne ďalšia retardácia pridávanými prísadami beztak dosť pomalej kopolymerizácie vinylchloridu s propylénom. Ďalšie východisko sa hľadá (V. Brit. pat. 1 234 365) v iniciácii kopolymerizácie vinylchloridu s alkénmi súčasne radikálovými i aniónovými, resp. komplexnými katalyzátormi, pričom sa však zvlášť ťažko odstraňujú zvyšky zlúčenín hliníka a titánu z kopolyméru, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú technické vlastnosti produktu.

Uvedené a ďalšie problémy výroby kopolymérov vinylchloridu s alkénmi a zvýšenia kvality produktov rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby kopolyméru vinylchlorid/olefin a/alebo vinylchlorid/olefiny so zvýšenou tepelnou stabilitou, suspenznou alebo emulznou voľnoradikálovou, s výhodou organickými peroxidmi iniciovanou kopolymerizáciou vinylchloridu s olefinom alebo zmesou olefinov s 2 až 14 atómami uhlíka, s výhodou s propénom a 1-alkénmi so 4 až 14 atómami uhlíka, pri teplote 10 až 90 °C, za spolupôsobenia ochranných koloidov, ako dispergátorov, emulgátorov, modifikátorov, prípadne tiež regulátorov pH prostredia a molekulevej hmotnosti, uskutočňuje tak, že kopolymerizácia vinylchloridu sa vedie do konverzie minimálne 60 % a potom do vzniknutej suspenzie alebo emulzie kopolyméru sa pred odplynením a/alebo po odplynení nezreagovaných monomérov pridá jednorázovo alebo po častiach termický stabilizátor v množstve 0,005 až 0,5 % hmot., počítané na monoméry a emulzie a/alebo suspenzie kopolyméru sa vystaví ďalšiemu pôsobeniu teploty priamym a/alebo nepriamym ohrevom, pričom teplota suspenzie alebo emulzie kopolyméru je 50 až 100 °C a potom sa vedie na separáciu a sušenie.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je možnosť uskutočňovať kopolymerizáciu vinylchloridu s alkénmi s pomerne vysokou výrobnosťou polymerizačných zariadení limitovanou v podstate možnosťami bezpečného odvodu kopolymerizačného tepla, teda blízkou rýchlosťou homopolymerizácie, alebo pochopiteľne, s viackrát vyššou koncentráciou iniciátorov. Zvlášť významnou výhodou je vyššia termická stabilita kopolyméru, a tým aj jeho ľahšia spracovateľnosť a širšie aplikačné možnosti. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že redukčné činidlá, resp. antioxydanty ako termické stabilizátory, sa pridávajú do reakčného systému v podstate až po ukončení kopolymerizácie, takže túto nemôžu retardovať alebo inak nepriaznivo ovplyvniť, ale zasa dostatočne skoro, aby sa mohli dokonale homogenizovať, a tak čo najdokladnejšie odstrániť zvyšky iniciátorov a voľných radikálov.

V poslednom rade je výhodou aj technická nenáročnosť zariadení, možnosť využívať bežné polymerizačné autoklávy a ďalšie zariadenia prakticky s maximálnym využitím.

Vhodné je uskutočňovať kopolymerizáciu vinylchloridu s jedným alebo súčasne viacerými alkénmi C₄ až C₁₄, hlavne s eténom, propénom, 1-buténom, izobuténom a vyššími 1-alkén-

mi čo najrýchlejšie, s čo najvyššou konverziou monomérov, pri použití najúčinnnejších iniciátorov, resp. iniciačných systémov. K takým nesporne patria organické peroxidy, ako sú dialkylperoxydikarbonáty, diacylperoxidy, zmiešané peroxidy i zmiešané organické i anorganické peroxidy, peroxypivaláty, všetky - či už vopred pripravené (komerčné) alebo vytvárané "in situ", acetylcyklohexylsulfonylperoxid, hydroperoxidy spolu s redukčnými činidlami, podobne peroxid vodíka s redukčnými činidlami ap. Množstvo týchto iniciátorov je najvhodnejšie voliť tak, aby kopolymerizácia prebiehala podobne alebo svojou rýchlosťou čo najbližšie rýchlosti polymerizácie samotného vinylchloridu. Zvyškové množstvá iniciátorov (organických a prípadne aj anorganických peroxidov) je treba po skončení kopolymerizácie tepelne rozložiť a/alebo ich účinok eliminovať redukčnými činidlami, resp. anti-oxidantami, ako technickými stabilizátormi. Vhodnejšie je po skončení kopolymerizácie pridať do suspenzie, či emulzie kopolyméru určité množstvo termického stabilizátora, čo v závislosti od typu a množstva iniciátora, teploty a doby kopolymerizácie môže postačiť, alebo navyše ešte suspenziu kopolyméru podrobiť tepelnému spracovaniu, napr. priamou nasýtenou vodnou parou pri teplotách do 100 °C, najčastejšie 80 až 95 °C, obvykle na vhodnom desorpčnom či odplynovacom zariadení, napr. za pomoci prebublávacej kolóny alebo kotla, sitovej kolóny ap. Teplotné namáhanie však ako z hľadiska energetického, tak aj kvality produktu nie je vhodné predimenzovávať ani výšku teploty a ani kontaktnú dobu, ktorá by nemala byť pri uvedených teplotách dlhšia ako 90 min, resp. mala by byť pod 60 min.

Ako termické stabilizátory prichádzajú do úvahy predovšetkým známe antioxidanty, ako sú alkylfenoly, alkoxyfenoly, zvlášť orto-substituované butylfenoly, napr. 2,6-di-terc-butyl-4-metylphenol, difenoly s metylénovým alebo sírnym mostíkom, ako napr. 4,4'-metylénbis-2,2'-dimetyl-6,6'-di-terc-butylphenol a analogické tio-bis-alkylfenoly, alkylované arylfosfity, zmesi fenolov a organických fosforitanov a prípadne tiež zinkových solí organických kyselín ap. Menej vhodné, aj keď použiteľné, sú diarylamíny, aminofenoly i dialkylamíny. Z redukčných činidiel (aj keď značná časť známych antioxidantov sú redukčnými činidlami) sú to hlavne organické a anorganické tiozlúčeniny, ako napr. dilauryltiodipropionát, hydrosiričitany alkalických kovov a zvlášť hydrosiričitany alkalických zemín, najmä technicky ľahko dostupný hydrosiričitan vápenatý spolu s voľným kyslíčnikom siričitým, samotný kyslíčnik siričitý, dusitany alkalických kovov i zemín, kyselina askorbová ap.

Ďalšie podrobnosti spôsobu výroby kopolymérov vinylchloridu s olefinmi so zvýšenou tepelnou stabilitou, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do autoklávu o objeme 50 dm³ z nehrdzavejúcej ocele sa nadáva 25 kg destilovanej vody, 14 g metylhydroxypropylcelulózy, 28,2 g bis-4-terc-butylcyklohexylperoxydikarbonátu (Parkadox 16), 14,1 g dilaurylperoxidu a 0,7 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylphenolu. Po uzavretí sa autokláv vypláchne dusíkom a vinylchloridom za účelom odstránenia kyslíka. Potom sa do autoklávu nadáva vinylchlorid v množstve 13 kg a nakoniec propylén v množstve

205 498

1,1 kg. Autokláv sa vyhreje na teplotu 48°C a táto teplota sa udržiava počas 12 h. Po tejto dobe sa nezreagované monoméry odplynia. Produkt sa po ochladení autoklávu vypustí, odfiltruje a vysuší. Získa sa 9,7 kg kopolyméru, čo odpovedá konverzii 69 %. Kopolymér má K hodnotu 58,1 a obsah chlóru 54,8 % hmot. Vzorka sa analyzuje na tepelnú stabilitu. Na automatickom stabilimetri pri 150°C sa získa hodnota tepelnej stability vyjadrená hodnotou celkovej bieloby 64,3 %.

Príklad 2

Podobným postupom ako v príklade 1 sa urobí ďalší pokus, len s tým rozdielom, že sa vynechá v receptúre termický stabilizátor 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenol. Vznikne kopolymér o K hodnote 57,4 s obsahom chlóru 54,7 % hmot. a s tepelnou stabilitou vyjadrenou ako celková bieloba 54,5 %.

Príklad 3

Podobným postupom ako v príklade 2 po uplynutí polymerizačnej doby 12 h sa do autoklávu bez odplynenia nezreagovaných monomérov pridajú roztoky antioxidantov o konc. 10 % hmot. v množstve po 5 cm^3 a to 2,6-di-terc-4-metylfenolu a dilauryltiodipropionátu a pri teplote okolo 60°C sa nechá za miešania stáť. Suspenzia sa po ochladení odfiltruje a kopolymér vysuší. Získaný kopolymér má K hodnotu 58,1, obsah chlóru 53,8 % hmot. a tepelnú stabilitu vyjadrenú ako celková bieloba 61,3 %.

Príklad 4

Podobným postupom ako v príklade 1, ale bez 2,4-di-terc-butyl-4-metylfenolu, teda ako v príklade 2, sa po ukončení kopolymerizácie autokláv za tepla odplyní. Obsah autoklávu sa prečerpá pomocou dusíka do zásobníka suspenzie o obsahu 100 dm^3 . Tento je opatrený duplikátorom, miešadlom a privodom priamej nasýtenej vodnej pary. Do suspenzie sa pridá 100 cm^3 vodného roztoku hydrosiričitanu vápenatého o konc. 10 % hmot. Potom za stáleho miešania sa privádza do suspenzie nasýtená vodná para počas 30 min v celkovom množstve 50 kg. Teplota pritom vystúpi na 70°C . Nato sa suspenzia odfiltruje za tepla a kopolymér sa vysuší. Získa sa produkt v množstve 9,9 kg, čo odpovedá konverzii 70,2 %. Kopolymér má K hodnotu 58,0, obsah chlóru 53,9 % hmot. a tepelnú stabilitu vyjadrenú ako celková bieloba 65,8 %.

Príklad 5

Do autoklávu o objeme 50 dm^3 z nehrdzavejúcej ocele sa nadávkuje 25 kg destilovanej vody, 14 g metylhydroxypropylcelulózy, 28,2 g bis-4-terc-butylcyklohexylperoxydikarboná-

tu (Perkadox 16) a 14,1 g dilauroylperoxidu. Autokláv sa inertizuje dusíkom a vinylchloridom. Potom sa do autoklávu nadávkuje 13 kg vinylchloridu a 1,1 kg propénu. Nato sa autokláv vyhreje na teplotu 48 °C a táto teplota sa udržiava počas 15 h. Po tejto dobe sa nezreagované monoméry odplynia pri teplote 50 °C. Suspenzia sa prečerpá do zásobníka o objeme 100 dm³, pridá sa 10 cm³ roztoku 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu v dichlóretáne o konc. 10 % hmot. a za stáleho miešania sa privádza nasýtená vodná para priamo do suspenzie v množstve 60 kg počas 40 min, čím teplota dosiahne 80 °C. Nato sa suspenzia bez chladienia prefiltruje a kopolymér vysuší. Získa sa kopolymér v množstve 9,5 kg. Kopolymér má K hodnotu 57,1, obsah chlóru 52,9 % hmot. a tepelnú stabilitu vyjadrenú ako celková bieloba 59,3 %.

Príklad 6

Do autoklávu o objeme 10 dm³ z nehrdzavejúcej ocele sa nadávkuje 5 kg destilovanej vody, 5 g metylhydroxypropylcelulózy, 15 g 2-etylhexylperoxydikarbenátu vo forme 50 %-ného roztoku v xyléne a 5 g dilauroylperoxidu. Autokláv sa potom inertizuje dusíkom a vinylchloridom. Nato sa do autoklávu nadávkuje 2,5 kg vinylchloridu, 0,3 kg izobuténu a 0,1 kg 1-dodecénu. Autokláv sa vyhreje na teplotu 49 °C a táto teplota sa udržiava počas 15 h. Po tejto dobe sa nezreagované monoméry odplynia pri teplote 50 °C. Nato sa do autoklávu vpraví 10 cm³ dichlóretánového roztoku 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu o konc. 1 % hmot. a 10 cm³ dichlóretánového roztoku dilauryltiodipropionátu o konc. 1 % hmot. Autokláv sa vyhrieva cez duplikátor na teplotu 90 °C pri súčasnom privádzaní priamej vodnej pary v množstve asi 10 kg. Potom sa suspenzia ochladí, filtruje na laboratórnej nučke a vysuší v lištovej sušiarňi. Získa sa kopolymér o K hodnote 57,2, s obsahom chlóru 51,8 % hmot. a s tepelnou stabilitou vyjadrenou ako celková bieloba 60,4 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby kopolyméru vinylchlorid/olefin a/alebo vinylchlorid/olefiny so zvýšenou tepelnou stabilitou suspenznou alebo emulznou voľnoradikálovou, s výhodou organickými peroxidmi iniciovanou kopolymerizáciou vinylchloridu s olefinom alebo zmesou olefinov s 2 až 14 atómami uhlíka, s výhodou s propénom a 1-alkénmi so 4 až 14 atómami uhlíka, pri teplote 10 až 90 °C, za spolupôsobenia ochranných kolloidov, ako dispergátorov, emulgátorov, modifikátorov, prípadne tiež regulátorov pH prostredia a molekulovej hmotnosti, vyznačujúci sa tým, že kopolymerizácia vinylchloridu sa vedie do konverzie minimálne 60 % a potom do vzniknutej suspenzie alebo emulzie kopolyméru sa pred odplynením a/alebo po odplynení nezreagovaných monomérov pridá jednorázovo alebo po častiach termický stabilizátor v množstve 0,005 až 0,5 % hmot., počítané na monoméry a emulzie alebo suspenzie kopolyméru sa vystaví ďalšiemu pôsobeniu teploty priamym a/alebo nepriamym ohrevom, pričom

teplota suspenzie alebo emulzie kopolyméru je 50 až 100 °C a potom sa vedie na separáciu a sušenie.

2. Spôsob výroby kopolyméru podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že termickým stabilizátorom sú redukčné činidlá, ako hydrosiričitany alkalických zemin, kyslíčnik siričitý, organické tiozlúčeniny, a/alebo antioxidanty, ako 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenol, difenoly s metylénovým mostíkom, difenoly so sírnym mostíkom, aminofenoly aalkylované arylfosfity.

3. Spôsob výroby kopolyméru podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že sa suspenzia kopolyméru vystaví ďalšiemu pôsobeniu teploty priamym a/alebo nepriamym ohrevom, s výhodou vodnou parou, pričom teplota spracovávanej suspenzie alebo emulzie kopolyméru je 60 až 100 °C, s výhodou 80 až 95 °C.

4. Spôsob výroby kopolyméru podľa bodov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že doba teplotného namáhania suspenzie kopolyméru priamym a/alebo nepriamym ohrevom je 5 až 90 minút, s výhodou 10 až 40 minút.