



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 662

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴

C 08 F 114/06

(21) PV 5272-88.W

(22) Prihlásené 22 07 88

(40) Zverejnené 12 09 89

(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu FUKAS GUSTÁV ing., PRIEVIDZA
BOBULA STANISLAV ing., BOJNICE
KRAJČOVIČ ŠTEFAN ing., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby predstabilizovaného
pastovateľného polyvinylchloridu

(57) Spôsob výroby predstabilizovaného pastovateľného polyvinylchloridu kontinúálnou emulznou polymerizáciou vinylchloridu v prítomnosti pomocných látok spočíva v tom, že pH latexu v priebehu polymerizácie a/lebo po ukončení polymerizácie sa nastaví na hodnotu 6,9 až 9, výhodne s amoniakom a do takto upraveného latexu sa pridá dusičnan alkalického kovu, s výhodou dusičnan sodný v množstve 0,1 až 0,8 % hmot., počítané na polymér, s následným vysušením latexu rozprašovacím spôsobom a známou úpravou získaného polymérneho prášku. Výhodou je vyššia účinnosť predstabilizácie polyvinylchloridu, hlavne pri jeho tepelnom namáhaní v priebehu rozprašovacieho sušenia latexov a následnej úprave polymérneho prášku. Takto predstabilizovaný emulzný pastovateľný polyvinylchlorid je vhodný pre plastisóly (pasty) spracovávané prednostne pre plastické usne a koženky, najmä technológiou chemického napenovania.

Vynález sa týka spôsobu výroby predstabilizovaného pastovateľného polyvinylchloridu.

Prášok pastovateľného emulzného polyvinylchloridu sa vyrába známymi technologickými postupmi, ktoré zahŕňajú emulznú polymerizáciu vinylchloridu, izoláciu polyméru zo získanej vodnej disperzie (latexu) rozprašovacím sušením a následnú úpravu polymérneho prášku. Je známe, že pôsobenie zvýšenej teploty na takýto polymér zapríčiňuje jeho čiastočný rozklad, sprevádzaný odštepovaním chlór vodíka z polyvinylchloridových makromolekúl a konečným efektom tohto degradačného procesu je nežiadúce postupné zafarbenie pôvodne bieleho polyméru na nažltlé až červeno-hnedé odtiene. Tmavnutie polyméru je priamo úmerne hlavne výške teploty a dobe expozície a zosiluje sa s klesajúcou molekulovou hmotnosťou polyvinylchloridu. K tepelnému namáhaniu polyvinylchloridu dochádza už v procese jeho výroby, najmä pri rozprašovacom sušení latexu v prúde horúceho vzduchu o teplote cca 150 až 180 °C a tiež pri následnej úprave prášku mletím a teplom, často v rýchloobrátkových kolíkových mlynch. Preto, aby nedochádzalo k farebnej zmene polyvinylchloridového prášku vo výrobnom procese, uplatňuje sa známy postup zavedenia rôznych prísad do polyvinylchloridového latexu pred sušením. Tento postup, uvádzaný pod termínom "predestabilizácia" polyvinylchloridu, má zabezpečiť polyméru minimálnu tepelnú stabilitu potrebnú na to, aby nedošlo k badateľným zmenám rozkladu sprevádzaného zafarbením polyméru už vo výrobnom procese hlavne vo fáze sušenia a pri následnej úprave prášku. Predstabilizácia tiež čiastočne prispieva k tepelnej stabilite polyméru pri jeho konečnom tepelnom spracovaní, ktorú mu zabezpečujú hlavne účinné komerčné tepelné stabilizátory bežne používané v spracovateľských receptúrach.

Boli navrhnuté rôzne zlúčeniny ako tepelné stabilizátory pre polyvinylchlorid, avšak len málo z nich sa dá aplikovať pre predstabilizáciu polyvinylchloridu priamo do latexu, pretože musia spĺňať súčasne viac kritérií ako: musia byť rozpustné vo vode, alebo ľahko homogénne dispergovateľné v latexu, nesmú podstatnejšie zhoršovať koloidno-chemickú stabilitu latexu, musia byť dostatočne účinné ako tepelný stabilizátor, nesmú zhoršovať účinnosť komerčných tepelných stabilizátorov pridávaných do polyvinylchloridu u spracovateľa prášku, nesmú podstatnejšie ovplyvňovať spracovateľské a úžitkové vlastnosti polyvinylchloridu, ich cena má byť v súlade s vyvolaným efektom tepelnej stabilizácie a ďalšie.

Klasickým predstabilizátorom pre polyvinylchlorid je uhličitán dvojsodný (USA pat. 2 557 474), aplikovaný do latexu v koncentráciách približne 0,20 až 0,60 % hmot., počítané na polymér, ktorý má hlavne tú nevýhodu, že značne alkalizuje polymér, čo potom pri výrobe ľahčených koženiek spracovaním plastisolu polyvinylchloridu obsahujúceho niektoré nadúvadla, napríklad často používaný azodikarbonamid (Azoplaston), spôsobuje nekontrolovateľný rozklad nadúvadla, čím sa znižuje reprodukovateľnosť požadovaného stupňa ľahčenia; tým je použitie sódy predstabilizovaného pastovateľného polyvinylchloridu značne obmedzené.

Známe sú návrhy použiť soli rôznych organických kyselín, ktorých relatívne vyššia cena zvyšuje výrobné náklady pastovateľného polyvinylchloridu a tiež mnohé z nich nežiadúco ovplyvňujú reologické vlastnosti polyvinylchloridových pást. Boli tiež navrhnuté viaceré organické zlúčeniny kovov, ktoré majú obmedzené použitie pre fyziologicky nežiadúce účinky.

Aj soli kyseliny dusičnej sú známe ako stabilizátory pre polyvinylchlorid (NSR pat. 1 122 247). Stabilizujúci účinok týchto solí nie je však dostatočný, pokiaľ sa tieto soli pridávajú do latexov polyvinylchloridu za bežných podmienok a nasledujúcim vysušením obvyklým rozprašovacím spôsobom.

Teraz sa zistilo, že niektoré soli kyseliny dusičnej sú pre emulzný pastovateľný polyvinylchlorid výhodnejšie a účinnejšie predstabilizátory, ak sa použije spôsob

podľa vynálezu. Podstatou tohto vynálezu je spôsob výroby predstabilizovaného pastovateľného polyvinylchloridu, kontinuálnou emulznou polymerizáciou vinylchloridu, za prítomnosti pomocných látok (ako sú napríklad emulgátory, peroxozlúčeniny, redukčné činidlá, fosforečnany, stopy kovových iónov), pri teplotách 35 až 55 °C, za použitia soli kyseliny dusičnej ako stabilizátora, ktorý spočíva v tom, že pH latexu, s obsahom polyvinylchloridu najmenej 42 % hmot., v priebehu polymerizácie a/lebo po ukončení polymerizácie sa nastaví na hodnotu 6,5 až 9, výhodne s amoniakom, a do takto upraveného latexu sa pridá dusičnan, alebo zmes dusičnanov alkalického kovu, amónia, s výhodou dusičnan sodný, v množstve 0,1 až 0,8 % hmot.; výhodne 0,3 až 0,5 % hmot., počítané na polymér, a následným vysušením latexu rozprašovacím spôsobom a známou úpravou distribúcie veľkosti a povrchu zrn takto získaného polymérneho prášku.

pH latexu na požadovanú hodnotu pred pridaním dusičnanu sa môže nastaviť už v priebehu polymerizácie účinnou pufrovacíou zmesou, výhodne s časťou amonnej soli uvoľňujúcej amoniak, alebo po polymerizácii malým množstvom zásadito reagujúcej látky, najvýhodnejšie amonikom, alebo jeho vodným roztokom.

Navrhovaný spôsob podľa tohto vynálezu zvyšuje účinnosť predstabilizácie polyvinylchloridu pri tepelnom namáhaní polyméru, najmä v priebehu rozprašovacieho sušenia latexov a následnej úprave polymérneho prášku. Táto sa prejaví aj v tom, že nastavenie pH latexu v uvedenom rozmedzí a spôsobom len neutralizuje odštepovaný voľný chlórovedík (ktorý koroduje výrobné zariadenie a aktivuje ďalšiu degradáciu polyvinylchloridu), ale nealkalizuje konečný produkt - prášok emulzného pastovateľného polyvinylchloridu, čím sa rozširujú aplikačné možnosti pri spracovaní plastisolov. Z alkalických dusičnanov je ekonomicky výhodné použiť dusičnan sodný, ktorý oproti dusičnanu draselnému má jednak nižšiu cenu a tiež jeho podstatne lepšia rozpustnosť vo vode umožňuje použiť koncentrovanejší roztok, ktorý menej zrieduje latex, čo pri jeho následnom sušení znižuje energetické nároky.

Príklad 1

Do latexu s obsahom 48,1 % hmot. polyvinylchloridu, ktorý bol vyrobený kontinuálnou emulznou polymerizáciou monomérneho vinylchloridu pri teplote 42 až 43 °C za prítomnosti 2,6 % hmot. Emulgátora E-30 (alkylsulfonát sodný), počítané na polymér, fosforečnanového regulátora pH a redoxného iniciátora peroxodisíran draselný - formaldehydsulfoxilát sodný (Leptacit), bol za miešania pridaný 25%-ný vodný roztok amoniaku, až do hodnoty pH latexu 9, a následne približne 10 %-ný vodný roztok dusičnanu draselného, v množstve 0,5 % hmot. dusičnanu draselného, počítané na polymér. Latex sa vysušil v rozprašovacej sušiarňi v prúde horúceho vzduchu a polymérny prášok sa následne upravil mletím a triedením na konečný produkt, biely prášok pastovateľného polyvinylchloridu.

Z takto predstabilizovaného polymérneho prášku bol pripravený plastisol - spracovateľská zmes pre ľahčené koženky. Optimálne vyželatínovaná fólia mala rovnomernú komôrkovitú štruktúru a nevykazovala žiadne sfarbenie.

Príklad 2

Do uzavretého autoklávu objemu 12 m³ s miešadlom, chladiacim plášťom a armatúrami, naplneného na 85 % latexom sa kontinuálne pridával vinylchlorid a vodná fáza v hmotnostnom pomere 1,1 : 1,0, v množstve 320 až 350 kg každej zložky za hodinu. Vodná fáza obsahovala demineralizovanú vodu, 2,5 % hmot. Emulgátora E-30 (alkylsulfonát sodný), fosforečnan sodný ako regulátor pH a redoxný iniciátor peroxodisíran draselný + formaldehydsulfoxilát sodný (Leptacit). Polymerizovalo sa pri teplote 41 až 42 °C. Kontinuálne sa z autoklávu odťahovalo odpovedajúce množstvo latexu, ktorý mal parametre: obsah polyvinylchloridu : 48,7 % hmot., K-hodnota : 70,5, povrchové napätie : 28,0 mN.m⁻¹.

pH : 7,5. Do tohoto latexu sa za miešania pridal dusičnan sodný v množstve 0,46 % hmot., počítané na polymér, vo forme 20 %-ného vodného roztoku. Latex bol vysušený v rozprašovacej sušiarňi typu Nubilos a s dvojlátkovými tryskami v prúde horúceho vzduchu. Polymérny prášok sa ďalej upravil triedením a mletím na konečný produkt - biely prášok pastovateľného polyvinylchloridu.

Z tohto prášku bola pripravená pasta - zpracovateľská zmes so zmäkčovadlom, plnidlami, bielym pigmentom a nadúvadlom pre ľahčené koženky. Optimálne vyželatovaná fólia pri 175 °C mala rovnomernú komôrkovitú štruktúru a nevykazovala žiadne sfarbenie.

Príklad 3

Polymerizovalo sa podobne ako je uvedené v príklade 2 s tým rozdielom, že do latexu v polymerizačnom autokláve sa navyše pridával hydrogenfosforečnan diamonný $/(NH_4)_2HPO_4/$. Vyrobený latex mal parametre: obsah polyvinylchloridu: 49,1 % hmot., K-hodnota : 70,2, povrchové napätie : $27,5 \text{ mNm}^{-1}$, pH : 8,0. Do tohto latexu sa za miešania pridalo 0,45 % hmot. dusičnanu sodného, počítané na polymér, vo forme približne 20 %-ného vodného roztoku. Latex bol vysušený a spracovaný podobne ako v príklade 2 na biely polymérny prášok.

Z tohto prášku bola pripravená pasta a ľahčená fólia ako v príklade 2, ktorá mala rovnomernú komôrkovitú štruktúru a nevykazovala žiadne sfarbenie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby predstabilizovaného pastovateľného polyvinylchloridu, kontinuálnou emulznou polymerizáciou vinylchloridu, za prítomnosti pomocných látok ako sú napríklad emulgátory, peroxozlúčeniny, redukčné činidlá, fosforečnany, stopy kovových iónov, pri teplotách 35 až 55 °C, za použitia solí kyseliny dusičnej ako stabilizátora, vyznačujúci sa tým, že pH latexu, s obsahom polyvinylchloridu najmenej 42 % hmot., v priebehu polymerizácie a/lebo po ukončení polymerizácie sa nastaví na hodnotu 6,5 až 9, výhodne s amoniakom, a do takto upraveného latexu sa pridá dusičnan, alebo zmes dusičnanov alkalického kovu, amónia, s výhodou dusičnan sodný v množstve 0,1 až 0,8 % hmot., výhodne 0,3 až 0,5 % hmot., počítané na polymér, s nasledným vysušením latexu rozprašovacím spôsobom a úpravou distribúcie veľkosti a povrchu zŕn získaného polymérneho prášku.