



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196344

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 2/20

C 08 F 14/06

(22) Přihlášeno 26 01 77

(21) (PV 527-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 01 76
(BO-1594) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 01 83

(72)

Autor vynálezu

MÁRIÁSI BÉLA, MOLNÁR LÁSZLÓ, TÓTH JÁNOS,
GULYA IMRE, KAZINCBARCIKA, NAGY MIKLÓS, WOLFRAM ERVIN,
BUDAPEŠT, ZRINYI MIKLÓS, KAPOSVÁR, KOVÁCS GÁBOR a
JAKZITY LÁSZLÓ, BUDAPEŠT (MLR)

(73)

Majitel patentu

BORSODI VEGYI KOMBINÁT, KAZINCBARCIKA (MLR)

(54) Způsob homopolymerace a kopolymerace vinylových sloučenin,
zejména vinylchloridu, v suspenzi

1

Vynález se týká způsobu homopolymerace a kopolymerace vinylových sloučenin, zejména vinylchloridu, v suspenzní fázi.

Je známo, že při suspenzní kopolymeraci vinylchloridu se používá jako stabilizátorů suspenze například éterů celulózy, polyvinylalkoholu a též polymerů alkalických solí kyseliny maleinové se styrenem nebo vinylacetátem v molárním poměru 1:1, jak je uvedeno například v publikaci Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, svazek 14, str. 881.

Při použití uvedených stabilizátorů všeobecně není možné za normálních podmínek suspenzní polymerace obdržet práškové produkty s porézní strukturou. Výroba práškových produktů s porézní morfologií je možná pouze při polymeraci za speciálních podmínek, například za použití některých éterů celulózy a intenzivního míšení při 58 °C, avšak morfologii částic práškových produktů získaných tímto způsobem není možno pokládat za optimální.

Dále je známo, že pórovitost práškových polymeračních produktů je možno zvyšovat též tak, že se k obvykle používaným stabilizátorům koloidních roztoků přidávají soli dvou nebo vícemocných kovů s alkylsulfonáty a/nebo sulfáty, jak je uvedeno například v US patentovém spise č. 3 706 705

2

a britském patentovém spise č. 1 072 812. Přidávají se rovněž polyhydroxybenzeny částečně esterifikované maštnými kyselinami, například podle US patentových spisů čísel 3 205 204 a 3 340 243 a rovněž podle francouzského patentového spisu č. 1 369 776. Použití těchto přísad, zvyšujících pórovitost, má ovšem nevýhodu v tom, že tyto přídatné látky zhoršují elektrické vlastnosti a tepelnou stabilitu práškového produktu a zabraňují jeho dalšímu zpracování na konečné transparentní produkty.

Účelem vynálezu je proto vyrobit práškové polymerní produkty na bázi vinylových sloučenin, zejména vinylchloridu, se zlepšenými „dry-blend“ vlastnostmi, které mohou být s výhodou použity při zpracování se změkčovadly nebo ve zpracovatelských technologiích pro změkčené, popřípadě tvrdé směsi bez změkčovadel.

Úkol byl vyřešen a výše uvedené nedostatky dosud známých postupů byly odstraněny způsobem homopolymerace a kopolymerace vinylových sloučenin, zejména vinylchloridu, podle vynálezu v suspenzi, jehož podstata spočívá v tom, že se při polymeraci použije jako stabilizační a/nebo pórovotvorné přísady, popřípadě s dalšími dispergačními přísadami, 0,05 až 0,3 % hmotnostních, výhodně 0,08 až 0,15 % hmotnostních,

počítáno na množství použitého monomeru, částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu o hydrolyzačním stupni 30 až 92 % mol., přičemž polyvinylacetát hydrolyzovaný na 65 až 92 % mol. je ve vodě rozpustný, má viskozitu 5 až 65 mPa.s a v teplotním rozmezí se sráží, zatímco polyvinylacetát hydrolyzovaný na 30 až 65 % mol. je ve vodě nerozpustný a vytváří s bifunkčními aldehydy gel.

S výhodou se použije částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu hydrolyzačního stupně 65 až 92 % mol.

Bylo zjištěno, že práškovité polymery s požadovanými vlastnostmi mohou být připraveny tak, že se při obvyklé technologii suspenzní polymerace místo dosud používaných stabilizátorů a pórotvorných látek použije jako stabilizátoru a/nebo pórotvorné přísady, která na sebe váže známé dispergační prostředky, speciálně připraveného polyvinylacetátu se zvláštní strukturou molekul.

Zvláštní strukturou molekuly se rozumí ten jev, že částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát podle vynálezu má strukturu silně blokové povahy, to znamená, že volné hydroxylové skupiny a hydroxylové skupiny esterifikované acetátovými skupinami jsou uspořádány blokově. Je tomu tak vlivem výrobního postupu, to jest vlivem průběhu hydrolyzy v gelové fázi. Touto strukturou se jednoznačně liší částečně hydrolyzované polyvinylacetáty podle vynálezu od známých a obchodně běžných částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů.

Vzhledem k této struktuře projevuje ve vodě rozpustný částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát podle vynálezu specifickou vlastnost — zákalovou hysterezi. Ve vodě nerozpustný, podle vynálezu částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát pak tvoří s bifunkčními aldehydy gel.

Co se týče bifunkčního charakteru částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů podle vynálezu, tak ve vodě rozpustné, částečně hydrolyzovatelné polyvinylacetáty jsou použitelné samy o sobě jako stabilizátory a pórotvorné přísady a druhé, ve vodě nerozpustné, částečně hydrolyzované polyvinylacetáty jsou použitelné pouze v kombinaci s dispergačním prostředkem. Tyto druhé polyvinylacetáty jsou použitelné rovněž v kombinaci s rozpustnými ve vodě, částečně hydrolyzovanými polyvinylacetáty podle vynálezu.

Při postupu podle vynálezu se používá na stabilizaci suspenze a/nebo na tvorbu pórů popřípadě spolu se známými ochrannými koloidy částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, který v monomerní fázi je alespoň částečně koloidně rozpustný a od něhož se ve vodě rozpustná část vlivem teploty vodného roztoku odděluje a vykazuje hysterezi zákalu. Naproti tomu ve vodě nerozpustný částečně hydrolyzovaný vinylacetát tvoří gel s bifunkčními aldehydy.

Podle vynálezu použitelný částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát s uvedenými parametry může být vyroben tak, že se polyvinylacetát podrobí hydrolyze katalyzované louhem. Hydrolyza se provádí ve směsi rozpouštědel složených z nejméně 50 % obj. a nejvíce z 98 % obj. nepolárního organického rozpouštědla a z polárního rozpouštědla, které je potřebné na doplnění do 100 procent obj., v němž je rozpuštěno nejméně 5 % a nejvýše 60 % směsných polyvinylacetátu a nejméně 0,1 % a nejvýše 10 % směsných alkalického hydroxidu a/nebo hydroxidu alkalické zeminy. Směsnými procenty se rozumí hmotnost/objem v gramech na 100 cm³. Působením katalyzátoru je polyvinylacetát v gelové fázi při teplotě 10 až 80° Celsia hydrolyzován.

Tímto způsobem vyrobené částečně hydrolyzované polyvinylacetáty, jejichž hydrolyzační stupeň leží mezi 65 a 92 % mol., jsou ve vodě rozpustné a oddělí se ze svých vodných roztoků vlivem teploty při 30 až 95 °C, přičemž projevují zákalovou hysterezi. To znamená, že oddělení je nevratné a částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát se rozpouští ve vodě při zpětném ochlazení jen po delší době. U dosud známého stavu techniky nebyl hysterezní jev u částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu pozorován.

Uvedeným způsobem vyrobené částečně hydrolyzované polyvinylacetáty, jejichž stupeň hydrolyzy je nižší než 65 % mol., nejsou ve vodě rozpustné. Když jsou ve směsi propanolu a vody spolu s bifunkčními aldehydy, jako je glutaraldehyd, vystaveny účinku kyseliny, vytvoří v krátké době gel. Gel vznikne většinou dříve než za jednu hodinu. U známého stavu techniky při podobně částečně hydrolyzovaném polyvinylacetátu, například italského výrobku Polivic S-202 firmy Sigma, nebyla pozorována tvorba gelu tohoto druhu. Teprve po dvou hodinách zde vzniká gel, a to z jiných důvodů.

Suspenzní polymerace se provádí známými způsoby.

Výhody postupu podle vynálezu lze shrnout následovně. Při porovnání s typy polyvinylalkoholů v současné době používanými projevují podle vynálezu používané částečně hydrolyzované polyvinylacetáty svůj účinek již při podstatně nižších koncentracích, v důsledku čehož stoupá tepelná stabilita podle vynálezu vyrobeného vinylového polymeru. Použitím částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu podle vynálezu je možno vyrobit bez použití přísad zvyšujících porozitu vinylové polymery, které mají optimální strukturu částic, vysokou schopnost přijímat změkčovadlo, úzkou distribuci částic a vysokou sytnou hmotnost. Částečně hydrolyzované polyvinylacetáty mohou být použity i ve spojitosti se stabilizátory jiných typů, jakož i přídatných látek zvětšujících póry.

Vynález je v dalším blíže objasněn v příkladech provedení.

Příklad 1

Polymerace se prováděla v kyselinovzdorném autoklávu o použitelném objemu 5 l, který byl vybaven impelerovým míchadlem. Do autoklávu se nadávkovalo 2850 g deionizované vody, 1,5 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu o hydrolyzačním stupni 65,7 %, viskozitě 4% roztoku při teplotě 20 °C 10 mPa.s, o bodu zákalu 1% vodného roztoku při teplotě 63 °C a 1,5 ml 30% roztoku isopropylperoxidikarbonátu v xylenu.

Potom se natlačilo ventilem za vakua 1500 g vinylchloridu pomocí dusíkového polštáře. Po ukončení přidávání se počet otáček míchadla nastavil na 700 mm⁻¹, přes autokláv patřící k pokusnému zařízení se zapojila vyhřívací voda a teplota polymerace se udržovala na 53 ± 0,2 °C. Polymerovalo se do té doby, dokud tlak nepoklesl o 0,196 MPa v prorovnání s nejvýše naměřeným tlakem v autoklávu.

Příklad 2

Pracovalo se postupem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že místo uvedeného dispergačního činidla se použilo 1,5 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, jehož hydrolyzační stupeň byl 66,6 % a jehož viskozita naměřená v 4% roztoku při teplotě 20 °C činila 12 mPa.s a jeho 1% vodný roztok vykazoval bod zákalu při 42° Celsia.

Příklad 3

Postupovalo se jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že místo tam uvedeného dispergačního činidla se použilo 1,5 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, který byl zhydrolyzován na 85,5 % a jehož 4% roztok při teplotě 20 °C měl viskozitu 12 mPa.s a 1% vodný roztok vykazoval bod zákalu při 74 °C.

Příklad 4

Pracovalo se způsobem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že z dispergačního činidla tam uvedeného se použila jen jedna polovina a druhá polovina (0,75 g) byla nahrazena hydroxymethylcelulózou.

Příklad 5

Srovnávací příklad. Pracovalo se způsobem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo tam uvedeného dispergačního činidla se použilo částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu v množství 1,8 g, který se nevysrážel ze svého vodného roztoku při zvyšování teploty, měl hydrolyzační stupeň 78,8 % a jeho 4% vodný roztok měl viskozitu 33,4 mPa.s [Cohsenol KH-17, výrobce japonská firma Nippon].

Příklad 6

Srovnávací příklad. Pracovalo se způsobem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo tam uvedeného dispergačního činidla se použilo 1,8 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, který nevykazoval žádný bod zákalu, hydrolyzační stupeň měl 79,2 % a 4% vodný roztok při teplotě 20 °C vykazoval viskozitu 52 mPa.s [IL-250, výrobce japonská firma UNITIKA].

Příklad 7

Srovnávací příklad. Pracovalo se způsobem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo tam uvedeného dispergačního činidla se použilo 1,8 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, který nevykazoval žádný bod zákalu, měl hydrolyzační stupeň 88 % a jeho 4% vodný roztok při teplotě 20 °C vykazoval viskozitu 21 mPa.s [GM-14, výrobce japonská firma NIPPON].

Příklad 8

Srovnávací příklad. Pracovalo se postupem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo tam používaného dispergačního činidla se použilo 1,8 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, který nevykazoval žádný bod zákalu, měl hydrolyzační stupeň 86,4 % a 4% vodný roztok při teplotě 20 °C měl viskozitu 49 mPa.s [UP-240, výrobce japonská firma UNITIKA].

Příklad 9

Postupovalo se způsobem uvedeným v příkladu 5 s tím rozdílem, že místo 1,8 g se použilo jen 1,5 g hydrolyzovaného polyvinylacetátu a současně se do autoklávu jako pórortvorná složka přidával podle vynálezu polyvinylacetát hydrolyzovaný na 53,3 % mol. v množství 1,5 g.

Příklad 10

Postupovalo se způsobem popsaným v příkladu 9 a jako pórortvorné přísady se použilo podle vynálezu vyrobeného na 46,8 % mol. hydrolyzovaného polyvinylacetátu.

Příklad 11

Postupovalo se obdobně, jak je uvedeno v příkladu 6, s tím rozdílem, že místo 1,8 g částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu se použilo jen 1,5 g a dodatečně se přidal jako pórortvorná látka v příkladě 9 uvedený částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát v takovém množství, jak je tam uvedeno.

Příklad 12

Postupovalo se způsobem popsaným v pří-

kladu 9 s tím rozdílem, že místo tam použitého částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu, vykazujícího hydrolyzační stupeň 78,8 % mol., se nasadila hydroxymethylcelulóza.

Příklad 13

Postupovalo se způsobem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo tam uvedeného částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu byla nasazena hydroxymethylcelulóza.

Výsledky zkoušek polyvinylchloridového prášku vyrobeného podle příkladů 1 až 13

Příklad	Sypná hmotnost (g/l)	Absorpce změkčovadla (%)	Distribuce velikosti částic (%)						
			0—63	63—90	90—125	125—160	160—200	200—250	nad 250 μm
1	458	27,9	2,0	3,5	16,0	53,5	25,0	—	—
2	420	31,9	2,0	3,0	22,5	55,0	17,0	0,5	—
3	480	31,6	1,0	1,5	7,5	39,0	44,0	7,0	—
4	456	28,6	—	5,5	37,5	44,0	12,5	0,5	—
5	388	15,2	2,5	6,5	19,5	22,5	27,0	19,0	3,0
6	375	17,0	3,5	4,0	21,0	27,0	21,0	17,0	6,0
7	392	18,7	—	—	14,5	35,5	38,0	8,0	4,0
8	380	14,8	0,5	6,0	7,5	33,5	45,0	7,0	0,5
9	410	27,4	5,0	17,0	39,0	30,0	9,0	—	—
10	398	28,1	3,5	8,0	29,5	45,0	9,5	4,5	—
11	389	29,1	3,0	17,0	27,5	43,0	8,0	1,5	—
12	505	31,2	3,0	9,0	23,0	64,0	1,0	—	—
13	468	28,4	2,5	8,0	18,5	56,5	14,0	0,5	—

Z tabulky vyplývá, že při použití polyvinylacetátu hydrolyzovaného na 65 až 92 % mol bez přísad se získá polyvinylchloridový prášek o vyšší sypné hmotnosti a s vyšší absorpcí změkčovadla než při použití částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu známého ze současného stavu techniky. Dále je zřejmé,

že polyvinylacetáty hydrolyzované na 30 až 65 % mol., přidají-li se jako pórovotvorné přísady, zvyšují sypnou hmotnost a absorpci polyvinylchloridových prášků. Při použití jediného stabilizátoru byly naměřeny nižší hodnoty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob homopolymerace a kopolymerace vinylových sloučenin, zejména vinylchloridu, v suspenzi, vyznačující se tím, že se při polymeraci použije jako stabilizační a/nebo pórovotvorné přísady, popřípadě s dalšími dispergačními přísadami, 0,05 až 0,3 % hmotnostního, výhodně 0,08 až 0,15 % hmotnostního, počítáno na množství použitého monomeru, částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu o hydrolyzačním stupni 30 až 92 % mol., přičemž polyvinylacetát hyd-

rolyzovaný na 65 až 92 % mol. je ve vodě rozpustný, má viskozitu 5 až 65 mPa.s a v teplotním rozmezí 30 až 90 °C se sráží, zatímco polyvinylacetát hydrolyzovaný na 30 až 65 % mol. je ve vodě nerozpustný a vytváří s bifunkčními aldehydy gel.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije částečně hydrolyzovaného polyvinylacetátu o hydrolyzačním stupni 65 až 92 % mol.