



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230 056

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 23 03 82

(21) PV 2000-82

(51) Int. Cl.

C 08 F 2/18,

C 08 F 4/38

(40) Zverejnené 25 11 83

(45) Vydané 01 04 86

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, RUSINA MIROSLAV ing.,
GLOS JÁN ing., TRIBULÍK JÁN ing., FABINI MIROSLAV ing.,
KABIČEK VLADIMÍR ing., SVOBODA JOSEF ing. CSc.,
SMEJKAL VÁCLAV ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby stabilných emulzií iniciátorov

Výroba stabilných emulzií iniciátorov pre suspenznú alebo mikrosuspenznú homopolymerizáciu a alebo kopolymerizáciu vinylových monomérov sa uskutečňuje tak, že do vodného roztoku obsahujúceho aspoň dva rozne typy povrchovoaktívnych látok v celkovom množstve 0,1 až 20 % hmot. sa pridá organický iniciátor a/alebo roztok iniciátoru v internom rozpúšťadle a zmes sa intenzívne zamieša. Hmotnostný pomer vody k roztokovému iniciátoru je 5 : 95 až 97 : 3 a koncentrácia peroxidickej zložky v emulzii je 3 až 80 % hmot. Zvlášť vhodná je kombinácia alkylsulfonátu sodného v množstve 0,005-3 % hmot. (0,05 - 0,8 %), parciálnych esterov viacmocných alkoholov s vyššími mastnými kyselinami (parciálne zmydelnený tuk) v množstve 0,01 - 5 % hmot. (0,2 - 1 %) a polyvinylalkoholu, resp, parciálne zmydelneného polyvinylacetátu v množstve 0,1 - 10 % hmot. (0,2-1,5 %)

Vynález sa týka spôsobu výroby emulzií iniciátorov vhodných na vysokoproduktívnu suspenznú polymerizáciu a/alebo kopolymerizáciu vinylových monomérov.

Pri suspenznej polymerizácii, resp. kopolymerizácii vinylových monomérov sa ako polymerizačné iniciátory bežne používajú rôzne organické látky schopné pri danej polymerizačnej teplote generovať voľné radikály schopné iniciovať polymerizačnú či kopolymerizačnú reakciu. Je známe veľké množstvo zlúčenín, ktoré spĺňajú uvedený predpoklad, avšak najčastejšie sa používajú rôzne organické látky obsahujúce v molekule jednu alebo viac peroxidických skupín. Medzi najbežnejšie používané typy peroxidických zlúčenín patria dialkanoylperoxidy, perestery a najmä perkarbonáty.

Uvedené látky sa používajú buď vo forme tuhých látok ako práškové iniciátory, ku ktorým možno zaradiť napr. dilauroylperoxid, dicetylperkarbonát ap., alebo ako kvapalné iniciátory, a to buď v čistom stave, ale častejšie vo forme roztokov týchto látok v inertnom rozpúšťadle. Medzi kvapalné iniciátory možno zaradiť napr. rôzne krátkoreťazcové perkarbonáty.

V súčasnosti sa postupne upúšťa od používania práškových iniciátorov a prechádza sa na kvapalné roztokové iniciátory, ktoré oproti práškovým iniciátorom majú viacero predností. Výhodou kvapalných iniciátorov sú najmä jednoduchá príprava v použiteľnej forme, ľahšia manipulovateľnosť, a možnosť dávkovať iniciátor do polymerizačného autoklávu automaticky. Nevýhodou roztokových iniciátorov je nutnosť ich skladovať pri teplotách podstatne nižších, než v prípade práškových iniciátorov (potreba chladiacich boxov), ako aj skutočnosť, že ako inertné rozpúšťadlá sa obvykle používajú niektoré alkány a arómaty, ktoré sú horľavé, a preto sa s nimi musí primerane zaobchádzať.

Je známe (USA pat. 3 507 800), že horľavosť dialkylketón-peroxidov (metyletylketónperoxid, metylizobutylketónperoxid, cyklohexanónperoxid) v dimetylfthaláte sa prudko zníži, ak sa k uvedeným látkam pridá 18 až 50 % vody a vhodný, vo vode rozpustný polyalkylénglykol a zmes sa nechá dobre rozemulgovať. Tieto iniciátory sú však na polymerizáciu vinylových monomérov nevhodné.

Zaujímavejší spôsob z hľadiska vinylových monomérov je v USA pat. 3 825 509, kde sa popisujú emulzie iniciátorov suspenznej polymerizácie, resp. kopolymerizácie vinylchloridu. V príkladoch sú ako iniciátory vymenované bis-sek-butylperoxydikarbonát a acetylcyklohexánsulfonylperoxid. Emulzie stále pri teplotách 2 až 7 °C sa získajú tak, že sa do vodného roztoku obsahujúceho 1 až 5 % hmot. polyvinylalkoholu a 1 až 6 % hmot. polyoxyetylén-sorbitan-monolaurátu pridá také množstvo iniciátora, že vzniknutá emulzia obsahuje do 19 % hmot. aktívnej látky. Získaná emulzia je však nestabilná podobne, ako aj ďalšie emulzie iniciátorov (Čs. autorské osvedčenie 163 502), pripravované in situ v emulzii, najmä vplyvom chloridov alkalických kovov. O vyšších koncentráciách aktívnej zložky v emulzii sa hovorí ako o nevhodných z hľadiska manipulovateľnosti z dôvodov rýchleho vzrastu viskozity emulzie.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby stabilných emulzií iniciátorov pre suspenznú alebo mikrosuspenznú homopolymerizáciu a/alebo kopolymerizáciu vinylových monomérov uskutočňuje tak, že sa do vodného roztoku obsahujúceho aspoň dva rôzne typy povrchovoaktívnych látok z týchto povrchovoaktívnych látok: alkylsulfonát sodný s alkylmi C_{11} až C_{18} , alkylarylsulfonát sodný, alkylarylsulfonát amónny, adičný produkt alkylarylsulfónovej kyseliny s aminmi alebo alkanolaminmi, o počte uhlíkov v alkyle C_{11} až C_{14} , parciálne esterifikovaný viacmocný alkohol s mastnými kyselinami C_{10} až C_{18} , parciálne zmydelnené tuky, polyvinylalkohol, parciálne zmydelnený polyvinylacetát,

polyglykol, alkylpolyglykol, acylpolyglykol s alkylom C_8 až C_{20} , alkalická alebo hydroxyalkylamínová soľ fosfatizovaného alkylpolyglykolu, kopolymér etylénoxidu s propylénoxidom, alkylfenylpolyglykol, v celkovom množstve 0,1 až 20 % hmot. pridá iniciátor a/alebo roztok iniciátora v inertnom rozpúšťadle a zmes sa intenzívne zamieša, pričom hmotnostný pomer vody k roztokovému iniciátoru je 5 : 95 až 97 : 3 a koncentrácia peroxidickej zložky v emulzii je 3 až 80 % hmot.

Výhodou spôsobu výroby emulzií iniciátorov podľa tohto vynálezu je vytvorenie stabilnej emulzie, ktorá je nehorľavá, dobre sa s ňou manipuluje - je ľahko transportovateľná a vhodná i pre automatické dávkovanie emulzie iniciátora do polymerizačného autoklávu aj v prúde vodnej fázy. Na tento účel je možné emulzie iniciátora pred použitím riediť vodou na požadovanú koncentráciu. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že emulziu iniciátora možno skla-

dovať pri teplotách 0 až 10 °C počas niekoľkých týždňov bez toho, aby sa znižovala koncentrácia účinnej peroxidickej zložky. Nie nevýznamná je aj skutočnosť, že sa pri príprave emulzie podľa vynálezu používajú len malé množstvá bežne dostupných povrchovoaktívnych látok. Na strane druhej, pre niektoré aplikačné určenia emulzií je možné i vo vyšších koncentráciách vybrané typy povrchovoaktívnych látok využiť nielen na prípravu emulzií iniciátorov, ale aj v ďalšom stupni, využiť ich účinok na uskutočnenie suspenznej alebo mikrosuspenznej polymerizácie a/alebo kopolymerizácie vinylových monomérov.

Ako iniciátory, z ktorých je možné vytvoriť emulziu spôsobom podľa vynálezu patria rôzne kvapalné perkarbonáty a perestery, ako aj zmesné kvapalné iniciátory a tiež zmesi uvedených zlúčenín, ako primárne tuhé peroxidy rozpustné však v organických rozpúšťadlách. Vo forme roztoku možno takto emulgovat i dibenzoylperoxid, najmä v kombinácii s kvapalnými perkarbonátmi.

Pod pojmom kopolymerizácia navyše sa zahrnuje aj štepenie, resp. očkovanie polymérov a kopolymérov monomérmi a inertné rozpúšťadlo iniciátora tvoria individuálne organické zlúčeniny alebo zmesi organických rozpúšťadiel, ktoré dobre rozpúšťajú iniciátor alebo zmes iniciátorov, ale za bežných podmienok s nimi nijako nereagujú. Ako príklady takýchto rozpúšťadiel možno uviesť alifatické a aromatické uhľovodíky, ako aj ich halogenované deriváty, najmä chlórované, prípadne tiež alkoholy a étery.

K najvýznamnejším povrchovoaktívnym látkam, vhodným na realizáciu emulzných iniciátorov patria parciálne estery viacmocných alkoholov najmä s vyššími mastnými kyselinami, pričom ide o parciálne esterifikovaný glycerol, kde patria aj parciálne zmydelnené tuky, parciálne esterifikovaný pentaerytritol a dipentaerytritol a ďalšie parciálne esterifikované dioly až polyoly, ako trimetylolpropán, neopentylglykol, etylénglykol a polyglykoly, hydrogenované glycidy ap. Ďalším typom sú polymérne polyoly, ku ktorým patria polyvinylalkohol, parciálne zmydelnený polyvinylacetát, pričom pod pojem polyvinylalkohol sa spravidla zahrnuje aj parciálne zmydelnený polyvinylacetát.

Ďalším typom sú typické aniónové tenzidy, ako alkylarylsulfonáty s dĺžkou alkylov C_{11} až C_{14} , zvlášť sodné a amónne soli

alkylarylsulfónových kyselín, alkalické soli alkylsulfónových kyselín s alkylmi C_{12} až C_{18} , alkalické alebo hydroxyalkylamínové soli fosfatizovaných alkylpolyglykolov. Menej vhodné, ale použiteľné sú typické neiónové tenzidy, ako alkylpolyglykoly a acylpolyglykoly s alkylmi C_8 až C_{20} a alkylfenylpolyglykoly.

V nasledujúcich príkladoch sú uvedené postupy výroby emulzií iniciátorov a aj ich použitia pre suspenznú polymerizáciu vinylchloridu. V príkladoch uvádzané koncentrácie sú počítané v % hmot. na hmotnosť vytvorenej emulzie. Tiež údaje jednotlivých komponentov sú uvedené v % hmot., počítané ako čistá látka (100 %ná) a takisto prepočítane na hmotnosť emulzie.

Príklad 1

Do banky o objeme 2 dm^3 sa za intenzívneho miešania naleje vodný roztok obsahujúci 0,2 % hmot. alkylsulfonátu sodného (Mersolat; zmes obecného vzorca $R\text{-SO}_2\text{-ONa}$, kde R = alkyl $C_{12}\text{-}C_{18}$; vo forme vodného roztoku o konc. 40 % hmot.), 0,3 % hmot. parc. esterov glycerolu s masnými kyselinami (Emulgátor C; zmesný ester glycerolu s kyselinou stearovou, prípadne tiež olejovou - parciálne esterifikovaný glycerol; teplota topenia max. 40°C ; obsah monoglyceridov do 30 % hmot., číslo kyslosti 10 mg KOH/g) a 0,7 % hmot. polyvinylalkoholu (Sloviool R; vodný roztok polyvinylalkoholu o čísle zmydelnenia 130 mg KOH/g; viskozita vodného roztoku pri teplote 20°C o konc. 4 % hmot. 11 až 15 mPa.s) v množstve 233,3 g. Po ochladení tohto roztoku na teplotu 10°C sa za stáleho miešania vleje 266,7 g roztoku zmesi iniciátorov (zloženie zmesi: 70 % hmot. bis-2-etylhexylperoxydikarbonátu, 25 % hmot. benzoylperoxy-2-etylhexylkarbonátu a 5 % hmot. dibenzoylperoxidu) o koncentrácii 50 % hmot. účinnej peroxidickej látky. Zmes, v ktorej je pomer vody k organickej fáze 1 : 1,15, sa nechá intenzívne miešať pri teplote 5°C počas 20 min. Vytvorená emulzia o koncentrácii 26,7 % hmot. peroxidickej zložky sa uskladní v termostate pri 5°C na dobu 2 týždňov. Po 2 týždňoch emulzia je stále stabilná a ani koncentrácia účinnej peroxidickej zložky sa nemení.

Príklad 2

230 058

Emulzia pripravená rovnakým postupom ako v príklade 1, ale obsahujúca 0,2 % hmot. alkylsulfonátu sodného (Mersolatu), 0,8 % hmot. emulgátora C a 1,2 % hmot. polyvinylalkoholu (Slovio1 R) s obsahom 26,7 % hmot. účinnej peroxidickej zložky nevykazuje ani po 3 týždňoch státia pri teplote 3 °C úbytok peroxidickej zložky a nepozoruje sa rozrážanie emulzie či koagulácia.

Príklad 3

Emulzia obsahujúca 0,7 % hmot. alkylsulfonátu sodného (Mersolatu), 0,5 % hmot. parciálne zmydelnených tukov a 1 % hmot. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu sa pripraví postupom ako v príklade 1. Po 10 dňoch sa u emulzie termostatovanej pri 6 °C nezistí žiadna strata peroxidickej účinnej zložky a nepozoruje sa koagulácia a ani rozrážanie emulzie.

Príklad 4

Postup prípravy emulzie je podobný ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že vytvorená emulzia obsahuje 0,5 % hmot. alkylsulfonátu sodného, 0,5 % hmot. parciálne esterifikovaného glycerolu a 0,5 % hmot. polyvinylalkoholu, pričom koncentrácia peroxidickej zložky je 33,3 % hmot. a pomer vody k organickej fáze je 1 : 2. Emulzia po 3 týždňoch skladovania pri 4 °C nezmení koncentráciu peroxidickej zložky a je aj z koloidného hľadiska stabilná.

Príklad 5

Emulzia sa pripraví podobným postupom ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že vzniknutá emulzia obsahuje 0,1 % hmot. alkylsulfonátu sodného, 0,5 % hmot. parciálne esterifikovaného glycerolu a 0,5 % hmot. polyvinylalkoholu. Koncentrácia peroxidickej zložky je 22,2 % hmot., pomer vody k organickej fáze je 1,25 : 1. Za 2 týždne skladovania emulzie pri 5 °C sa koncentrácia peroxidickej zložky nezmení a ani emulzia z koloidného hľadiska sa prakticky nezmení.

Príklad 6

230 056

Postup vytvorenia emulzie je podobný ako v príklade 2, ale s tým rozdielom, že namiesto roztoku zmesi iniciátorov sa použije xylénový roztok bis-2-etylhexylperoxydikarbonátu o konc. 50 % hmot. Emulzia sa ani po 2 týždňoch termostatovania pri teplote 2 °C nezmení podobne ako ani koncentrácia aktívnej peroxidickej zložky.

Príklad 7

Emulzia sa pripraví podobným postupom ako v príklade 5, a-
však ako účinná zložka sa použije zmes iniciátorov (20 % hmot. bis-2-etylhexylperoxydikarbonátu, 55 % hmot. benzoylperoxy-2-etylhexylkarbonátu a 25 % hmot. dibenzoylperoxidu) vo forme xylénového roztoku o konc. 30 % hmot. Po 2 týždňoch státia pri 10 °C sa nepozoruje zmena celkovej koncentrácie peroxidických zložiek.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, pričom však sa ako iniciátor použije toluénový roztok n-butylperoxydikarbonátu o konc. 50 % hmot. Pri teplote 0 °C temperovaná emulzia po 10 dňoch nevykazuje zníženie koncentrácie účinnej látky.

Príklad 9

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 50 dm³ sa na-
dávkuje 29 kg vody, 1 kg metylhydroxypropylcelulózy (Methocell F-50) vo forme vodného roztoku o konc. 2 % hmot. a 52 g emulzie iniciátora pripravenej podľa príkladu 4 temperovanej pri teplote 5 °C počas 10 dní. Po prepláchnutí dusíkom sa nadávkuje 20 kg vinylchloridu a obsah autoklávu sa zohreje na polymerizačnú teplotu 50 °C. Po 5 h sa pozoruje pokles tlaku. Autokláv sa nechá schlaadiť a produkt sa po vysušení bilancuje. Stupeň konverzie dosiahne 84 %, zatiaľ čo v prípade porovnávacieho pokusu, kde sa použije rovnaké mólové množstvo toho istého neemulgovaného iniciátora je konverzia po 5 h 86 %.

Príklad 10

230 056

Emulzia iniciátora obsahujúca 0,4 % hmot. parciálne esterifikovaného glycerolu, resp. parciálne zmydelneného tuku a 0,6 % hmot. polyvinylalkoholu (Sloviol R) sa pripraví podobne ako v príklade 1. Koncentrácia peroxidov je 25 % hmot. Pri skladovaní tejto emulzie pri teplote 3 °C počas 10 dní sa nepozoruje ani jej rozrážanie a ani pokles koncentrácie peroxidu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

230 056

Spôsob výroby stabilných emulzií iniciátorov pre suspenznú alebo mikrosuspenznú homopolymerizáciu a/alebo kopolymerizáciu vinylových monomérov, vyznačujúci sa tým, že sa do vodného roztoku obsahujúceho aspoň dva rôzne typy povrchovoaktívnych látok z týchto povrchovoaktívnych látok: alkylsulfonát sodný s alkylmi C_{11} až C_{18} , alkylarylsulfonát sodný, alkylarylsulfonát amónny, adičný produkt alkylarylsulfónovej kyseliny s amínmi alebo alkanolamínmi, o počte uhlíkov v alkyle C_{11} až C_{14} , parciálne esterifikovaný viacmocný alkohol s mastnými kyselinami C_{10} až C_{18} , parciálne zmydelnené tuky, polyvinylalkohol, parciálne zmydelnený polyvinylacetát, polyglykol, alkylpolyglykol, acylpolyglykol s alkylom C_8 až C_{20} , alkalická alebo hydroxyalkylamínová soľ fosfatizovaného alkylpolyglykolu, kopolymér etylénoxidu s propylénoxidom, alkylfenylpolyglykol, v celkovom množstve 0,1 až 20 % hmot. pridá iniciátor a/alebo roztok iniciátora v inertnom rozpúšťadle a zmes sa intenzívne zamieša, pričom hmotnostný pomer vody k roztokovému iniciátoru je 5 : 95 až 97 : 3 a koncentrácia peroxidickej zložky v emulzii je 3 až 80 % hmot.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že do vodného roztoku obsahujúceho alkylsulfonát sodný s alkylom C_{11} až C_{18} v množstve 0,005 až 3 % hmot., s výhodou 0,05 až 0,8 % hmot., a parciálne estery viacmocných alkoholov s mastnými kyselinami C_{10} až C_{18} , v množstve 0,01 až 5 % hmot., s výhodou 0,2 až 1 % hmot. a polyvinylalkohol v množstve 0,1 až 10 % hmot., s výhodou 0,2 až 1,5 % hmot., sa pridá roztok iniciátora v inertnom rozpúšťadle.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že hmotnostný pomer vody k roztokovému iniciátoru je 5 : 95 až 97 : 3, s výhodou 15 : 85 až 50 : 50 a kon-

centrácia peroxidu v emulzii je 3 až 80 % hmot., s výhodou 20 až 50 % hmot.