



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230 443

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 06 10 82

(21) PV 7100-82

(51) Int. Cl.³ C 08 G 63/02,
C 08 K 5/10

(40) Zverejnené 30 12 83

(45) Vydané 01 04 86

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY,
STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc.,
KOMORA LADISLAV ing. CSc.,
KOMOROVÁ EVA ing., PRIEVIDZA,

SURAN PAVOL ing., TRNAVA,
SÝKORA STANISLAV ing. CSc., GOTTWALDOV,
RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby monomérneho a/alebo polymérneho značkovadla

Vynález sa týka spôsobu výroby monoméneho a/alebo polymérneho zmäkčovadla plastických alebo elastických makromolekulových materiálov, hlavne polyvinylchloridu, kaučukov a derivátov celulózy, na báze kyslíkatých východiskových surovín, ktoré sú v značnej miere vedľajším, technicky a ekonomicky nízkozhodnocovaným produktom z veľkotonážnej petrochemickej výroby.

Známe sú mnohé typy a skupiny zmäkčovadiel, pričom voľbu na to-ktoré zmäkčovadlo, okrem potrebnej znášanlivosti so zmäkčovaným polymérom či kopolymérom, dostatočnej technickej stability, širokého rozpätia medzi teplotou tuhnutia a teplotou varu, oxidačnej stability a ďalších fyzikálne-chemických parametrov [K. Thinins: Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher. Leipzig (1963)], determinuje technicko-ekonomická dostupnosť. V prípade monomérnych zmäkčovadiel, ktoré sa vyrábajú vo veľkotonážnom meradle je síce situácia s technickou a surovinovou dostupnosťou pomerne priaznivá. Naproti tomu, oveľa širší sortiment východiskových surovín je technicky k dispozícii pre kvalitné polymérne zmäkčovadlá, ktoré sú pri aplikácii do plastov oveľa trvanlivejšie než monoméne, oveľa lepšie sa zabudovávajú do spracovaných makromolekulárnych materiálov, zabezpečujú ich dlhodobú tvarovú stálosť a dlhodobú vysokú kvalitu nimi zmäkčených finálnych výrobkov. K bežným polymérnym zmäkčovadlám patria polymérne uhľovodíky (napr. nízkomolekulový polyizobutylén, polybutadién), ktoré možno aplikovať najmä na chlórkaučuk, polybutadién, polystyrén a v obmedzenom meradle pre PVC a kopoly-

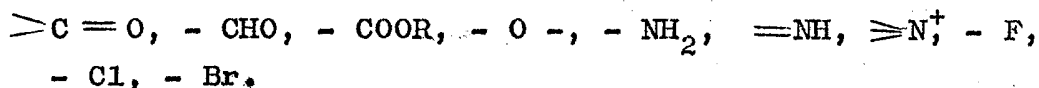
méry vinylchloridu. Potom sú to nízkomolekulárne homopolyméry a kopolyméry bežných veľkotonážne vyrábaných monomérov, ako butadiénu a akrylonitrilu, ktorých kopolyméry môžu zmäkčovať PVC, kopolyméry vinylchloridu i polyvinylidénchloridu (USA pat. 2 552 904; franc. pat. 943 407), ďalej nízkomolekulárne polyvinylacetáty, polyalkylakryláty, ^{polyalylbutyrát} polyalyllaurát, [USA pat. 2 446 121; Ind. Chemist. 26, 152 (1950)]; kopolymér vinylacetátu s olefínmi (V. Brit. pat. 666 530; USA pat. 2 657 188), ďalej produkty telomerizácie akrylátov s tetrachlórmetánom alebo chloroformom (USA pat. 2 752 387 a 2 862 023), ako aj alylchloridu s tetrabrométanom [Aiken J. K. a iní: J. Polymer Sci. 2, 178 (1947)]. Najdôležitejšiu skupinu polymérnych zmäkčovadiel, hlavne na výrobu mäkkých výrobkov na báze PVC, kopolymérov vinylchloridu i vinylidénchloridu a ďalších vinylových homopolymérov a kopolymérov tvoria polyesterové zmäkčovadlá. Tie sa pripravujú esterifikáciou polyolov čistými monokarboxylovými kyselinami, napr. esterifikáciou trietylén glykolu až polyglykolu kyselinou kaprylovou, kaprónovou alebo laurovou (USA pat. 2 554 259, V. Brit. pat. 713 355). Ďalej esterifikáciou, či polyesterifikáciou polyolov dikarboxylovými kyselinami i monokarboxylovými kyselinami, ako pentaerytritolu s kyselinou adipovou a alifatickou jednosýtnou kyselinou $C_7 - C_9$ (franc. pat. 1 078 377) alebo butándiolu a etylénglykolu so samotnou dikarboxylovou kyselinou, napr. s kyselinou adipovou (čs. autorské osvedčenie 209 664), ako aj polymerizáciou nenasýtených monomérov s esterovými skupinami v molekulách. Známe sú tiež kombinácie polyesterových zmäkčovadiel s ďalšími kopolymérmi, ako napr. polypropylénsebakátu s kopolymérom butadiénu s akrylonitrilom, odporúčané na zvýšenie mrazuvzdornosti krytín a káblov s izoláciou na báze prevažne PVC (V. Brit. pat. 640 558). Polyester z kyseliny sebakovej a 1,3-butándiolu, prípadne 2,3-butándiolu pri použití v množstvách 38 až 40 % v kompozíciách PVC značne prevyšujú efektívnu koncentráciu fosfátov, ftalátov, nízkomolekulárnych adipátov a sebakátov [Geenty J. R.: India Rubber Wld. 126, 646 (1952)]. Napriek evidentným prednostiam polyesterových zmäkčovadiel nedostatkom je technická, zvlášť investičná náročnosť výroby dikarboxylových ky-

selín a vôbec obmedzené surovinové zdroje.

230 443

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby monomérneho a/alebo polymérneho zmäkčovadla plastických a/alebo elastických makromolekulových materiálov na báze kyslíkatých východiskových surovín, esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou pôsobením organických hydroxyzlúčenín pri teplote 60 až 260 °C, spravidla za spolupôsobenia esterifikačného katalyzátora, prípadne za prítomnosti rozpúšťadiel, uskutočňuje tak, že na vedľajšie produkty z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, obvykle izolované ako destilačné zvyšky, obsahujúce hydroxylové, karboxylové a esterové skupiny, prípadne po predčistení, sa pôsobí aspoň jedným jednomocným alkoholom C_4 až C_{26} a/alebo dvojmocným alkoholom o molekulovej hmotnosti 62 až 800, pričom vznikajúca a prípadne surovinami privedená voda a/alebo vysokotekavé látky sa odvádzajú a vytvorené monomérne a/alebo polymérne zmäkčovadlo sa oddeľuje alebo ďalej upravuje.

Výhodou spôsobu výroby monomérnych a/alebo polymérnych zmäkčovadiel podľa tohto vynálezu je technické a ekonomické zhodnotenie vedľajších produktov, spravidla izolovaných ako destilačný zvyšok z destilácie či rektifikácie medziproduktu a hlavného produktu z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, čím sa rozširuje surovinová báza na výrobu monomérnych a najmä polymérnych zmäkčovadiel. Ďalšou výhodou je dobrá znášanlivosť s polymermi, hlavne s PVC a kopolymermi vinylchloridu, ako aj možnosť využiť širokú paletu primárnych alkoholov a ďalších hydroxy- a dihydroxyzlúčenín, ktoré navyše jednej alebo dvoch hydroxyskupín, môžu obsahovať ďalšie skupiny, ako



Na výrobu monomérnych alebo polymérnych zmäkčovadiel podľa tohto vynálezu sa používa ako východiskový komponent - vedľajšie produkty, spravidla izolované ako destilačný zvyšok z destilácie, resp. rektifikácie cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu. Pozostávajú hlavne zo zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín, hydroxykyselín a ketokyselín, esterov a v malej miere i polyesterov uvedených ky-

selín a cyklohexanolu, cyklohexándiolu a ich derivátov, ďalej vnútorné estery - laktóny v monomérnej forme, ale aj ako diméry a vyššie. Tak približný celkový obsah monokarboxylových kyselín (kyselina maslová, kyselina kaprónová, kyselina valerová, kyselina enantová a ďalšie) je 28 % hmot., hydroxykyselín (kyseliny: δ -hydroxymaslová, δ -hydroxyvalerová, ϵ -hydroxykaprónová a ďalšie) okolo 17 % hmot., kyselina ϵ -keto-enantová okolo 18 %, dikarboxylových kyselín (kyseliny: jantárová, glutárová, adipová) celkom okolo 25 % hmot., esterov (ako valeran cyklohexylnatý, kaprónan cyklohexylnatý, glutaran dicyklohexylnatý, adipan cyklohexylnatý, adipan dicyklohexylnatý a ďalšie) približne 7 %, laktónov (ako laktón kyseliny hydroxymaslovej, laktón kyseliny hydroxykaprónovej, laktón kyseliny hydroxyvalerovej a ďalšie) okolo 3 % hmot. Okrem toho spravidla obsahujú rozpustenú vodu a prímеси zlúčenín prvkov (Co, Fe, Ni, Ti, Zn, Cu, Mg, Ca).

Predčistenie vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu sa môže uskutočniť chemickými metódami, ako selektívnou hydrogenáciou, najmä za použitia katalyzátorov na báze medi (Raney-meď, ~~oxidový~~ ^{katalyzátor} meďna-to-chromito-vápenatý katalyzátor, meďnato-zinočnatý, meď alebo oxidy medi na nosičoch), paládia a prípadne niklu. Významné je predčistenie pôsobením silných kyselín, napr. kyseliny sírovej vo forme vodného roztoku, čím sa prevedú zlúčeniny kovov a ďalších prvkov do vodného roztoku a oddelia tak z vedľajších produktov, ďalej pôsobením peroxidu vodíka, chlórnanov alkalických kovov a prípadne chlóru. Z fyzikálnych metód predčistenia prichádza do úvahy hlavne oddestilovanie vody, nízkoprúchových podielov, extrakčných činidiel, pričom oddestilovaniu napomôže prefukovanie inertným plynom, ako aj zníženie tlaku. K týmto metódam patrí aj separácia fáz, najmä vodnej fázy, obsahujúcej hlavne soli kovov a ďalších prvkov.

Okrem toho spolu s vedľajšími produktami možno využiť aj ďalšie dikarboxylové kyseliny, prípadne hydroxykyseliny.

Ďalším komponentom je jednomocný alkohol C_4 až C_{26} , pričom najvhodnejšie sú primárne alifatické alkoholy, ako butanol, izobutanol, pentanol, 1-hexanol, 1-oktanol, 2-etylhexanol,

zmes oxoalkoholov C_7 až C_9 , zmes oxoalkoholov C_{11} až C_{13} , al-foly C_{14} až C_{26} . Možno využiť tiež prevažne zmesi primárnych alkoholov, odpadajúce ako vedľajšie produkty pri výrobe butanolu a 2-etylhexanolu oxoprocesom, ale tiež benzylalkohol, fenoxyetanol, etoxylovaný, resp. polyetoxylovaný alebo polypropoxylovaný alkohol C_2 až C_{12} .

Dvojmocným alkoholom o molekulovej hmotnosti 62 až 800 podľa tohto vynálezu je etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol a polyglykoly, ďalej propylénglykol, dipropylénglykol, polypropylénglykol, produkt kopolyadície etylénoxidu a propylénoxidu, blokové kopolyméry, ako polypropylén - etylén - glykol, potom parciálne esterifikovaný (do 1. stupňa) alebo éterifikovaný trimetylolpropán a pentaerytritol (do 2. stupňa). Ďalej sem patrí dietanolamín a parciálne esterifikovaný trietanolamín.

Z hľadiska výroby v priemyselnom meradle najvýznamnejší je však etylénglykol a dietylénglykol.

Esterifikácia, resp. preesterifikácia a polyesterifikácia podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje buď nekatalyticky, avšak vhodnejšia je katalyzovaná, pričom ako katalyzátory prichádzajú do úvahy silné minerálne kyseliny (kyseliny: sírová, trihydrogénfosforečná), organické sulfokyseliny (kyseliny: benzen-sulfónová, p-toluénsulfónová, naftalénsulfónová), najmä však zlúčeniny cínu, antimónu, titánu, germánia, olova, molybdénu, mangánu a uránu. Reakcia sa uskutočňuje oddestilovaním hlavne vody a/alebo alkoholov, prípadne rozpúšťadiel. Voda a alkohol sa jednak uvoľňujú esterifikáciou, preesterifikáciou a polyesterifikáciou, jednak ako privedené do reakčného prostredia s východiskovými surovinami. Reakcia sa uskutočňuje za atmosferického alebo za zníženého tlaku, zvyčajne však za spolupôsobenia prefukovaného plynu, spravidla inertným plynom. Preesterifikáciu, esterifikáciu alebo polyesterifikáciu možno uskutočniť aj pri zvýšenom tlaku. Prípadné výhody taký postup prináša najmä vtedy, ak sa pracuje kontinuálne alebo bez použitia katalyzátorov.

Spôsob výroby sa uskutočňuje predovšetkým diskontinuálne, ale možno ho realizovať aj polopretržite i kontinuálne.

Monomérne a/alebo polymérne zmäkčovadlo po ukončení esterifikácie, preesterifikácie a prípadne polyesterifikácie, po oddestilovaní kondenzačnej vody a spravidla nižších alkoholov, ako aj neskonvertovaných alkoholov, a prípadne diolov, je možno aplikovať ako také alebo po úprave. Úpravu zmäkčovadla možno robiť predestilovaním za zníženého tlaku, najmä na filmovej odparke, alebo rafináciou adsorbentmi, pôsobením silných oxidačných činidiel, ako alkalických chlórnanov, peroxidu vodíka a pod.

Je treba dbať, aby polyesterové zmäkčovadlo nemalo alebo malo aspoň čo najmenej voľných hydroxylových skupín, ktoré môžu spôsobiť migráciu zmäkčovadla.

Ďalšie podrobnosti, ako aj ďalšie výhody spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do esterifikačnej banky o objeme 2 dm^3 opatrenej miešadlom, teplomerom, esterifikačným nástavcom a spätným chladičom sa navaží 741 g n-butanolu a k tomu 685 g vedľajších produktov - destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou ^{cyklohexanu}. Vedľajšie produkty žltého sfarbenia majú takúto charakteristiku: číslo kyslosti = 262,9 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 416,2 mg KOH/g; brómové číslo = 20,9 g Br/100 g; OH = 5,72 % hmot.; CHO = 0,0 % hmot.; voda = 6,4 % hmot.; hustota pri 20°C = $1\,137,4 \text{ kg.m}^{-3}$ a pri 50°C $1\,117,7 \text{ kg.m}^{-3}$; dynamická viskozita pri 50°C = 0,1209 Pa.s; teplota tuhnutia = -26 až -29°C . Ďalej sa pridá 1,5 g tetrabutyltitanátu a po odstránení vzduchu sa obsah banky za miešania vyhreje. Esterifikácia a preesterifikácia sa uskutočňuje za stáleho miešania a oddestilovania vody i nízkotekavých podielov, pri teplote $127 \pm 5^\circ \text{C}$, pričom teplota vyhrievacieho kúpeľa je $150 \pm 1^\circ \text{C}$. Doba esterifikácie a preesterifikácie je za týchto podmienok 38 h, pričom sa oddelí 80 g vody (t. j. 5,61 % hmot.), 647,2 g (45,4 %) destilačných predkov (hlavne neskonvertovaný n-butanol a vysokotekavé podiely) a získa sa 700 g (49 % hmot. z hmoty násady) nerafinovaného monomérneho zmäkčovadla o priemernej mol. hmotnosti 401,6; číslo kyslosti = 5,85 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 239,7 mg KOH/g.

Príklad 2

230 443

Do esterifikačnej banky špecifikovanej v príklade 1 sa naváži 780 g 2-etylhexanolu, 411 g vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, špecifikovaných v príklade 1 a 1,2 g tetrabutyltitanátu. Po odstránení vzduchu prefúkaním dusíkom za neustáleho miešania prebieha esterifikácia a preesterifikácia pri teplote 180 ± 10 °C, pričom teplota vykurovacieho kúpeľa je postupne od 170 po 220 °C. Doba reakcie je 5 h, získajú sa 63 g vody a po oddestilovaní neskonvertovaného 2-etylhexanolu a vysokotekavých podielov sa získajú ako destilačný zvyšok - nerafinované monoméne zmäkčovadla tmavohnedého sfarbenia v množstve 600 g (t. j. 53,1 % hmot. z hmoty násady na esterifikáciu a preesterifikáciu).

Monoméne nerafinované zmäkčovadla majú teplotu tuhnutia -58 °C; číslo kyslosti = 2,67 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 261 mg KOH/g; brómové číslo = 15,2 g Br/100 g; % hmot. OH = 2,7 % hmot.

Príklad 3

Vedľajšie produkty z oxidácie cyklohexánu špecifikované v príklade 1 sa hydrogenačne rafinujú za použitia Raney-medi v množstve 10 % hmot. pri teplote 170 ± 3 °C a tlaku 17 až 20 MPa. Brómové číslo po hydrogenačnej rafinácii sa zníži z 20,9 na 0,9 g Br/100 g. Získaný produkt sa po odstránení hydrogenačného katalyzátora podrobí ďalšej rafinácii tak, že sa predestiluje na filmovej odparke pri tlaku 3 kPa, čím sa získajú 81 % hmot. rafinovaného bezfarebného, resp. slabonažltlého produktu. Tento sa podobne ako v príklade 2 použije na prípravu monoméneho zmäkčovadla. Získané monoméne zmäkčovadla je iba slabonažltlej farby, pričom brómové číslo = 1,1 g Br/100 g a číslo kyslosti 1,3 mg KOH/g.

Príklad 4

230 443

Do banky špecifikovanej v príklade 1 sa naváži 274 g vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu špecifikovaných v príklade 1, ďalej 106 g dietylenglykolu, 160 g toluénu a 3,6 g tetrabutyltitanátu. Preesterifikácia a polyesterifikácia sa uskutočňuje pri teplote prostredia 115 ± 5 °C a vyhrievacieho kúpeľa 150 ± 2 °C. Počas 17 h sa vydestiluje 37 g vody. Potom sa vydestilujú predné podiely, hlavne toluén (160 g) a 16 g neskonvertovaného dietylenglykolu. Získa sa 330,6 g tmavohnedého polymérneho zmäkčovadla (t. j. 60,8 % z celkovej hmoty násady na preesterifikáciu a polyesterifikáciu) o strednej molekulovej hmotnosti 818.

Pri aplikácii na fólie z kopolyméru vinylchlorid - vinylacetát nedochádza k migrácii či "vypocovaniu" tohto zmäkčovadla.

Príklad 5

Do reakčnej banky špecifikovanej v príklade 1 sa naváži 178 g toluénu ako rozpúšťadla, 93 g etylenglykolu, 0,5 g tetrabutyltitanátu i 0,1 g p-toluénsulfónovej kyseliny a 411 g vedľajších produktov - destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu procesom oxidácie cyklohexánu, špecifikovaných v príklade 1.

Preesterifikácia a polyesterifikácia sa uskutočňuje počas 7 h pri teplote 115 ± 5 °C, pričom teplota vyhrievacieho kúpeľa je 150 ± 5 °C. Množstvo oddestilovanej vody je 62 g. Toluén a neskonvertovaný etylenglykol sa oddestilujú, pričom získané polymérne zmäkčovadlo má strednú mol. hmotnosť 991 (% hmot. OH = 1,66).

Príklad 6

Základné overovacie skúšky aplikácie monomérnych a polymérnych zmäkčovadiel sa vykonávajú za použitia suspenzného polyvinylchloridu (K hodnota = 71; viskozitná hodnota η = 137;

sypná hmotnosť = $565 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$; zvyšok na site 0,250 mm = 2 %; na site 0,063 mm = 92 %; prechavé látky = 0,2 % hmot.; nečistoty 5 ks/15 g; etylénový extrakt = 0,4 % hmot.). Na 100 g suspenzného polyvinylchloridu sa naváži 1 g cíničitého stabilizátora, 0,5 g vonkajšieho mazadla (Wachs E) a 49 g zmäkčovadla. Po dokonalom zamiešaní sa každá vzorka želatinovala na dvojvalci pri teplote $165 \pm 1^\circ \text{C}$ počas 5 min. Parametre získaných mäkných fólií sú v tabuľke 1.

Použité zmäkčovadlo	Hrúbka vzorky fólie [mm]	Pevnosť v ťahu [MPa]		Ťažnosť [%]		Štruktúrna pevnosť [N]	
		smer A	smer B	smer A	smer B	smer A	smer B
Di-2-etylhexylftalát (komerčný)	0,80	16,5	16,8	220	210	44,7	50,3
Monomérne zmäkčovadlo podľa príkladu 2	0,87	17,4	16,9	280	290	68,0	60,7
Polymérne zmäkčovadlo podľa príkladu 5	0,80	16,1	15,3	148	165	45,7	47,7

1. Spôsob výroby monomérneho a/alebo polymérneho zmäkčovadla plastických a/alebo elastických makromolekulových materiálov na báze kyslíkatých východiskových surovín, esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou pôsobením organických hydroxyzlúčenín pri teplote 60 až 260 °C, spravidla za spolupôsobenia esterifikačného katalyzátora, prípadne za prítomnosti rozpúšťadiel, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že na vedľajšie produkty^(z) výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, obvykle izolované ako destilačné zvyšky, obsahujúce hydroxylové, karboxylové a esterové skupiny, prípadne po predčistení sa pôsobí aspoň jedným jednomocným alkoholom C_4 až C_{26} a/alebo dvojmocným alkoholom o molekulovej hmotnosti 62 až 800, pričom vznikajúca a prípadne surovinami privedená voda a/alebo vysokotekavé látky sa odvádzajú a vytvorené monomérne a/alebo polymérne zmäkčovadlo sa oddeľuje alebo ďalej upravuje.

2. Spôsob výroby monomérneho a/alebo polymérneho zmäkčovadla podľa bodu 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že predčistenie vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu sa uskutočňuje chemickými metódami, ako selektívnou hydrogenáciou, reakciou so silnými kyselinami, chloráciou, oxidáciou a/alebo fyzikálnymi metódami, ako oddestilovaním vody, nízkovrúcich podielov, extrakčných činidiel, separáciou vodných fáz a zlúčenín z katalyzátorov.

3. Spôsob výroby monomérneho a/alebo polymérneho zmäkčovadla podľa bodu 1 a 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že dvojmocným alkoholom o molekulovej hmotnosti 62 až 800 sú zlúčeniny adície a/alebo polyadície olefínoxidu alebo zmesi olefínoxidov C_2 až C_4 na vodu a/alebo organickú dihydroxyzlúčeninu.