



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 262

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 6/14 j

(21) PV R 109-B7.B

(22) Prihlášené 19 11 87

(40) Zverejnené 14 03 89

(45) Vydané 13 07 90

(75)

Autor vynálezu

RADOSA METÓD ing., BOJNICE, FUKAS GUSTÁV ing., PRIEVIDZA,
BOBULA STANISLAV ing., BOJNICE

(54)

Spôsob výroby pastovateľného polyvinylchloridu

(57) Spôsob výroby pastovateľného polyvinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou vinylchloridu, izoláciou polyméru v rozprašovacej sušiarňi, s následným triedením polydisperzného prášku PVC na hrubú a jemnú frakciu s deliacou hranicou priemeru zŕn v rozmedzí 40 až 70 μm , pričom hrubá frakcia sa zomelie v kolíkovom mlyne pri teplote 60 až 90 $^{\circ}\text{C}$, s následným zmiešaním zomletej a vytriedenej jemnej frakcie. Výhodou tohto spôsobu je možnosť výroby pastovateľného PVC využitím konvenčnej emulznej polymerizácie a štandardného sušiacoho zariadenia, pričom následná úprava prášku PVC sa robí jednoduchou kombináciou vyššie uvedených postupov. Pastovateľný PVC je vhodný pre prípravu plastisolov (pást) so zlepšenými reologickými vlastnosťami.

• Vynález sa týka spôsobu výroby pastovateľného polyvinylchloridu, vhodného pre plastisoly so zlepšenými reologickými vlastnosťami.

Pod pojmom pastovateľný (pastotvorný) polyvinylchlorid sa rozumie druh práškoveho polyvinylchloridu (ďalej PVC), ktorý vytvára pri určitých podmienkach s neprchavými kvapalnými zmäkčovadlami pomerne stabilnú tekúcu disperziu - plastisoly (pasty), obsahujúce podľa účelu použitia ďalšie prídavné látky, ako stabilizátory, plnidlá, riedidlá, pigmenty, zahusťovadlá, nadúvadlá a iné. Plastisoly sa zahrievajú nad tzv. želatináčnu teplotu prevedú na mäkký PVC a po schladnutí vytvoria tuhý gól s požadovanými mechanickými vlastnosťami. Plastisoly PVC sa spracovávajú viacerými technologickými postupmi, ako natieraním, odlieváním, máčaním, striekaním, na spotrebné a technické výrobky širšieho použitia, napríklad podlahoviny, obuv, hračky syntetické usne, ochranné rukavice, protikorózne nánosy, dopravné pásy a pod. Pri spracovaní plastisolov má prvoradý význam nastavenie tekutosti, na ktorú majú rôzny vplyv jednotlivé zložky plastisolov, ale rozhodujúce je množstvo a typ pastovateľného PVC. Jednotlivé typy pastovateľného PVC čo do spracovateľských vlastností sa navzájom značne odlišujú. Medzi faktory, ktoré najviac ovplyvňujú vlastnosti pastovateľného PVC patria: polymerizačný stupeň PVC (hodnota K), typ a množstvo emulgátora, látky ovplyvňujúce interakciu PVC-zmäkčovadlo, a hlavne rozdelenie veľkosti primárnych (latexových) častíc PVC a sekundárnych zŕn (aglomerátov vzniknutých pri sušení a následnej úprave prášku) a stav ich povrchu.

Pri výrobe pastovateľného PVC sa používajú také technologické postupy polymerizácie vinylchloridu (ďalej VCM), pri ktorých vznikajú primárne častice PVC v rozmedzí 0,01 až 3 μm , dispergované vo vodnom prostredí s malým množstvom pomocných sprievodných látok. Izolácia práškov PVC z vodnej disperzie sa vykonáva v prevažnej miere odparovaním vody v prúde horúceho vzduchu v rozprašovacích sušiarňach, pričom dochádza k aglomerácii primárnych častíc do väčších, tzv. sekundárnych častíc (zŕn), priemeru 3 až 150 μm . Ďalej naväzuje úprava prášku PVC, ako triedenie, mletie, tepelné pôsobenie, sitovanie a iné. Konečným produktom uvedených postupov je prášok, s veľkosťou zŕn väčšinou v rozmedzí 2 až 60 μm - pastovateľný polyvinylchlorid.

Sú známe spôsoby výroby pastovateľného polyvinylchloridu emulznou polymerizáciou vinylchloridu s riadenou veľkosťou primárnych (latexových) častíc PVC, ktoré vyžadujú špeciálne polymerizačné techniky, ako napr. použitie dvoch a viac druhov emulgátorov (Rakúsky pat. 220 820; Belg. pat. 628 582; OFF DE 32 10 891 Al.), alebo často uplatňovaná diskontinuálna emulzná polymerizácia tzv. násadovým spôsobom, pri ktorej sa použije zvlášť vyrábaný očkovací-násadový latex s definovanou veľkosťou častíc PVC (Brit. pat. 928 556; US pat. 3 578 648; US pat. 3 642 740) a ďalšie nekonvenčné postupy s riadením veľkosti častíc (US pat. 3 383 346; US pat. 4 327 003; NSR pat. 1 520 849). Tieto postupy i keď prinášajú výborné výsledky sú však technologicky veľmi náročné.

Je známy spôsob výroby pastovateľného PVC frakcionáciou rozprašovaním vysušeného práškoveho polyméru a úpravou distribúcie veľkosti zŕn miešaním frakcií (Švajc. pat. 272 263). Nevýhodou tohto spôsobu je, že časť práškoveho polyméru sa nedá použiť pre zmiešavanie a tvorí "odpad", ktorý sa musí použiť na iné účely.

Ďalší známy spôsob výroby pastovateľného PVC (NSR pat. 2 146 753) spočíva v rozprašovanom sušení latexov špeciálnymi dvojvláknovými dýzami pri zvláštnych podmienkach tak, že usušený polymérny prášok bez ďalšej úpravy ako je triedenie a mletie má optimálnu veľkosť zŕn a pastovateľné vlastnosti. Nevýhodou tohto spôsobu je, že sa nedá vykonávať na štandardnom sušiacom zariadení.

Podľa iného známeho spôsobu (ČSSR pat. 124 301) latex PVC sa vysuší v rozprašovacej sušiarňe a takto získaný polymérny prášok sa zomelie za súčasného ohriatia na teplotu 40 až 180 °C. Nedostatkom tohto spôsobu je, že zomletím všetkého prášku sa rozdrtia aj menšie guľovité zrná prášku PVC, čím sa nevhodne ovplyvní morfológia, a tým reologické vlastnosti plastisolu so sklonom k dilatantnému toku ak vyššej viskozite.

Ďalej je navrhnutý spôsob (BRD OFF DE 3 034 983 A1) dodatočného tepelného spracovania pastovateľných polymérov vinylchloridu, pri ktorom sa časť pastovateľného prášku PVC vyhreje počas určitej doby na teplotu 75 až 110 °C a potom sa zmieša s nespracovanou časťou prášku. Tento spôsob zlepšuje dodatočným tepelným spracovaním pastovateľných polymérov VC niektoré reologické vlastnosti pást, ale jeho nevýhodou je, že pre tepelné spracovanie používa a vychádza z pastovateľných polymérov VC a tiež, že v danej časti prášku sa dodatočne tepelne spracujú všetky veľkosti zŕn PVC od najmenších až po rádovo väčšie, čo spôsobuje hlavne vo viac mäkkých, nízkoviskózných pastách nežiadúcu sedimentáciu "tvrdých" najväčších zŕn PVC.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob výroby pastovateľného polyvinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou vinylchloridu, za prítomnosti bežného emulgátora, vodorozpustného iniciátora a látky upravujúcej pH, pri teplotách 35 až 55 °C, izoláciou práškoveho polyméru z vodnej disperzie v rozprašovacej sušiarňe s dvojlátkovými tryskami v prúde horúceho vzduchu vyhriateho na 150 až 185 °C, s teplotou v strede rozprašovacej sušiacej veže 64 až 78 °C, s výhodou 68 až 72 °C, ktorý spočíva v tom, že polydisperzný prášok polyvinylchloridu s priemerom zŕn 3 až 150 µm sa triediacim zariadením rozdvíja na hrubú a jemnú frakciu s deliacou hranicou priemeru zŕn v rozmedzí 40 až 70 µm, pričom hrubá frakcia sa zomelie v rotačnom kolíkovom mlyne na veľkosť zŕn s priemerom pod 60 µm, s výhodou pod 40 µm, za súčasného tepelného pôsobenia na povrch zŕn PVC v priebehu mletia tak, že teplota v mlecej zóne mlyna sa udržiava v rozmedzí 60 až 90 °C, s výhodou 70 až 80 °C, s následným vzájomným zmiešaním a homogenizáciou zomletej a vytriedenej jemnej frakcie.

Ako emulgátory sa môžu použiť všetky bežné povrchovo aktívne látky, používané pre emulznú polymerizáciu VCM, predovšetkým alkylsulfonáty, alkylsulfáty, alkylbenzénsulfonáty, alkylétersulfáty a soli mastných kyselín.

Ako iniciátory sa dajú použiť vodorozpustné peroxozlúčeniny, hlavne peroxidisíran draselný, peroxidisíran amonný, H_2O_2 , redox-systémy ako napr. $K_2S_2O_8$ - Leptacit, $K_2S_2O_8$ - Leptacit - Fe^{2+} , $K_2S_2O_8$ - kyselina askorbová a ďalšie.

Vodná disperzia (latex) má obsah sušiny vo zvyčajných hraniciach 40 až 55 % hmot., s výhodou 45 až 50 % hmot., obsahuje obvyklé množstvo emulgátora, napr. 2,6 % hmot./PVC, avšak aj značne odlišné, v hraniciach 1,5 až 3,5 % hmot./PVC.

Izolácia prášku PVC z latexu sa robí v rozprašovacích sušiarňach s dvojlátkovými tryskami štandardnej konštrukcie typu Nubilos, v prúde horúceho vzduchu, ktorého vstupná teplota býva 150 až 185 °C. V strede sušiacej veže sa udržiava teplota prúdu prášku so vzduchom na 64 až 78 °C, s výhodou 68 až 72 °C. Suchý prášok tvoria zrná PVC, väčšinou tvaru dutej gule s otvorom, vzniknuté aglomeráciou primárnych latexových častíc z kvapky latexu pri sušení, ktoré majú polydisperzný charakter s priemerom v rozmedzí 3 až 150 µm. Takto získaný prášok ešte nie je vhodný pre plastisoly.

Ako už bolo uvedené, prášok emulzného polyvinylchloridu, aby bol vhodný pre plastisoly, musí mať (okrem základných požiadaviek na postup pri polymerizácii VCM a na podmienky sušenia latexu) vhodnú morfológiu, veľkosť a distribúciu veľkosti zŕn, a určitý stav povrchu zŕn PVC, všetko vo vyváženom pomere. Postup podľa vynálezu rieši túto požiadavku tak, že okrem potrebných predpísaných sušiacich podmienok pri rozprašovaní latexu, sa optimálne kombinuje triedenie polydisperzného prášku PVC na hrubú a jemnú frakciu s definovaným mletím hrubej frakcie so súčasným tepelným pôsobením na povrch zŕn pri mletí a následnou konečnou úpravou distribúcie veľkosti zŕn prášku PVC zmiešaním spracovaných frakcií.

V rozprašovacej veži vysušený polydisperzný prášok PVC s priemerom zŕn 3 až 150 µm sa rozdelí na hrubú a jemnú frakciu s deliacou hranicou priemeru zŕn v rozmedzí 40 až 70 µm napríklad cyklónom a/alebo špirálovým vzduchovým triedičom.

Hrubá frakcia prášku sa zomlelie na jemný púder s veľkosťou zŕn pod $60\text{ }\mu\text{m}$, s výhodou pod $40\text{ }\mu\text{m}$, so súčasným tepelným spracovaním povrchu zŕn PVC v rotačnom kolíkovom mlyne, ako je napr. popísaný v "Chemical Engineers Handbook" od J. H. Perryho, 4. vydanie, str. 8 až 40, vydavateľstvo Mc Graw - Hill Book Co., New York.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je možnosť výroby pastovateľného polyvinylchloridu, vhodného pre plastisol s zlepšenými reologickými vlastnosťami, využitím konvenčnej kontinuálnej emulznej polymerizácie vinylchloridu na výrobu latexu a štandardného sušiacieho zariadenia s dvojlátkovými rozprašovacími tryskami, pričom následná úprava morfológie, distribúcie veľkosti a povrchu zŕn PVC sa robí jednoduchou optimálnou kombináciou triedenia na dve frakcie, mletia hrubej frakcie so súčasným tepelným pôsobením, a zmiešavania frakcií prášku PVC. Navrhovaný spôsob zjednodušuje a zlacňuje výrobu pastovateľného polyvinylchloridu, navyše oproti spôsobu úpravy mletím celého množstva vysušeného prášku PVC (ČSSR pat. 124 301), zvyšuje kapacitu výrobného zariadenia, zrovnomerňuje kvalitu výrobných šarží pastovateľného polyvinylchloridu, hlavne podstatným znížením negatívneho vplyvu zmien akosti latexov pri polymerizácii VC a zlepšuje reologické parametre plastisolov.

Nasledujúce príklady 1, 2, 3 podľa vynálezu a porovnávacie príklady 4, 5, majú bližšie vysvetliť predmet vynálezu a ním dosiahnutý technický pokrok.

P r í k l a d 1

Do uzavretého 12 m^3 autoklávu opatreného miešadlom, chladiacim plášťom a armatúrami, naplneného na 85 % latexom PVC sa kontinuálne pridávali vinylchlorid a vodná fáza v hmotnostnom pomere 1:1, v množstve 300 až 350 kg každej zložky za hodinu. Vodná fáza obsahovala demineralizovaný vodu, 2,6 % hmot. (počítané na vodu) Emulgátora E-30 (alkylsulfonát sodný), fosforečnanový regulátor pH a redoxný iniciátor $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Leptacit (formaldehysulfoxilát sodný). Polymerizovalo sa pri teplote $40 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Kontinuálne sa z autoklávu odťahovalo odpovedajúce množstvo latexu PVC, pričom hladina reakčných zložiek v autokláve sa udržiavala prakticky na rovnakej výške. Latex obsahoval 47 % hmot. PVC s K-hodnotou 70. Povrchové napätie malo hodnotu $27,5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Latexové častice PVC merané elektrónovým mikroskopom mali veľkosť 0,05 až $1,5\text{ }\mu\text{m}$, so stredným priemerom $0,35\text{ }\mu\text{m}$. Z pripraveného latexu sa izoloval prášok polyvinylchloridu v rozprašovacej sušiarňi typu Nubilos, osadenej s 55-timi dvojlátkovými tryskami. Teplota vstupného sušiacieho vzduchu bola $165\text{ }^\circ\text{C}$, teplota v strede sušiacej veže bola udržiavaná na $70 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Tlak vzduchu do rozprašovacích trysiek bol 0,38 MPa. Prietok latexu cez všetky trysky bol 3,4 až $3,5\text{ m}^3/\text{h}$.

Vysušený prášok polyvinylchloridu s priemerom zŕn 3 až $150\text{ }\mu\text{m}$ bol rovnomerne rozdelený do dvoch špirálových vzduchových triedičov Alpine - Mikroplex 800 MP, ktoré boli nastavené tak, že polydisperzný prášok sa rozdelil na dve frakcie. Jemnejšia frakcia s priemerom zŕn do $60\text{ }\mu\text{m}$ prúdila cez filtračnú batériu 1 do zásobníka konečného produktu. Druhá, hrubšia frakcia prášku s priemerom zŕn prakticky nad $40\text{ }\mu\text{m}$ sa viedla do rotačného kolíkového mlyna, v ktorom sa zomlela na jemný púder s priemerom zŕn do $60\text{ }\mu\text{m}$, z ktorých 95 % malo priemer do $40\text{ }\mu\text{m}$. V priebehu mletia v mlecej zóne kolíkového mlyna sa udržiavala teplota na 75 až $79\text{ }^\circ\text{C}$ reguláciou zaťaženia mlyna. Distribúcia veľkostí zŕn PVC jednotlivých frakcií je uvedená v Tabuľke 1. Zomletý prášok z mlyna prúdil cez filtračnú batériu 2 späť do špirálových vzduchových triedičov Mikroplex 800 MP, kde sa zbavil aglomerátov a zlepkov s veľkosťou nad $60\text{ }\mu\text{m}$ a postúpil do filtračnej batérie 1, kde sa zmiešal a zhomogenizoval s vytriedenou jemnou frakciou a ďalej do zásobníka konečného produktu.

Takto pripravený prášok - pastovateľný polyvinylchlorid sa zmiešal s 2-etylhexylftalátom (DOP) v hmot. pomere PVC/DOP = 100/60, čím vznikol plastisol, ktorého tokové vlastnosti pri rôznom strihovom namáhaní sa merali na rotačnom viskozimetri "Rheotest RV", od firmy VEB Prüfgeräte - Werk, Medingen, NDR. Viskozity plastisolu sú uvedené v Tabuľke 2.

P r í k l a d 2

Postupovalo sa rovnako ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že teplota v strede rozprašovacej veže sušiarne bola udržiavaná na 66 ± 1 °C. Viskozita plastisolu v hmot. pomere PVC/DOP = 100/60 je uvedená v Tabuľke 2.

P r í k l a d 3

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že v priebehu mletia sa v mlecej zóne kolíkového mlyna udržiavala teplota v rozmedzí 65 až 69 °C reguláciou zaťaženia. Viskozita plastisolu je uvedená v Tabuľke 2.

P r í k l a d 4

Príprava latexu a izolácia prášku PVC v rozprašovacej sušiarne sa vykonali postupom, ako je uvedené v príklade 1 s tým rozdielom, že teplota v strede rozprašovacej veže bola udržiavaná na 77 ± 1 °C. Celé množstvo takto získaného prášku s priemerom zŕn 3 až 150 μm bolo zomleté v kolíkovom mlyne na jemný púder, s priemerom zŕn pod 60 μm , z ktorých 95 % zŕn malo priemer do 40 μm ; v priebehu mletia v mlecej zóne kolíkového mlyna bola udržiavaná teplota v rozmedzí 70 až 75 °C reguláciou zaťaženia mlyna. Viskozita plastisolu je uvedená v tabuľke 2.

P r í k l a d 5

Príprava latexu a izolácia prášku PVC v rozprašovacej sušiarne sa vykonali postupom ako je uvedené v príklade 1. 50 hmot. dielov polydisperzného prášku PVC s priemerom zŕn 3 až 150 μm sa zomlelo v rotačnom kolíkovom mlyne na jemný púder s priemerom zŕn pod 60 μm , z ktorých 95 % hmot. malo priemer do 40 μm , v priebehu mletia v mlecej zóne kolíkového mlyna bola udržiavaná teplota v rozmedzí 77 až 81 °C. 50 hmot. dielov takto zomletého a tepelne spracovaného prášku sa zmiešalo a zhomogenizovalo s 50 hmot. dielmi nespracovaného prášku PVC z rozprašovacej sušiarne. Z tejto zmesi práškov bol pripravený plastisol v hmot. pomere PVC/DOP = 100/60, v ktorom väčšie zrná PVC nežiadúco sedimentovali. Viskozita plastisolu je uvedená v tabuľke 2.

T a b u l k a 1

Priemer zŕn PVC (μm)	Prášok PVC z rozprašovacej sušiarne		Hrubá frakcia		Jemná frakcia		Zomletá frakcia	
	M % hmot.	Σ M % hmot.	M % hmot.	Σ M % hmot.	M % hmot.	Σ M % hmot.	M % hmot.	Σ M % hmot.
≥ 10	9,4	9,4	0,8	0,8	13,6	13,6	41,1	41,1
20	14,6	24,0	2,1	2,9	21,8	35,4	36,3	77,4
40	20,8	44,8	9,3	12,2	28,3	63,7	17,8	95,2
60	36,4	81,2	29,6	41,8	33,4	97,1	4,8	100,0
100	15,0	96,2	44,1	85,9	2,9	100,0	-	-
150	3,8	100,0	14,1	100,0	-	-	-	-

T a b u l k a 2

Reologické vlastnosti plastisolov z príkladov 1 až 5

Viskozita plastisolu PVC/DOP = 100/60 pri 25°C, (Pa.s)	Príklad 1 (podľa vy- nálezu)	Príklad 2 (podľa vy- nálezu)	Príklad 3 (podľa vy- nálezu)	Príklad 4 (porovná- vací)	Príklad 5 (porovná- vací)
po 4 h $D_r = 9,0 \text{ s}^{-1}$ $D_r = 48,6 \text{ s}^{-1}$	6,7 5,4	18,7 15,4	14,2 12,5	30,7 38,4	27,2 32,9

T a b u l k a 2 pokračování

Viskozita plastisolu PVC/DOP = 100/60 pri 25°C, (Pa.s)	Príklad 1 (podľa vy- nálezu)	Príklad 2 (podľa vy- nálezu)	Príklad 3 (podľa vy- nálezu)	Príklad 4 (porovná- vací)	Príklad 5 (porovná- vací)
po 24 h $\frac{D_r}{D_t} = \frac{9,0}{48,6} s^{-1}$	7,8 6,1	21,9 16,3	19,6 15,0	48,5 42,8	36,1 31,5

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby pastovateľného polyvinylchloridu kontinuálnou emulznou polymerizáciou vinylchloridu, za prítomnosti emulgátora, vodorozpustného iniciátora a látky upravujúcej pH, pri teplotách 35 až 55 °C, izoláciou práškoveho polyméru z vodnej disperzie v rozprašovacej sušiarňi s dvojlátkovými tryskami v prúde horúceho vzduchu vyhriateho na 150 až 185 °C, s teplotou v strede rozprašovacej sušiacej veže 64 až 78 °C, s výhodou 68 až 72 °C, vyznačujúci sa tým, že polydisperzný prášok polyvinylchloridu s priemerom zŕn 3 až 150 µm sa rozdvíja na hrubú a jemnú frakciu s deliacou hranicou priemeru zŕn v rozmedzí 40 až 70 µm, pričom hrubá frakcia sa zomelie v rotačnom kolíkovom mlyne na veľkosť zŕn s priemerom pod 60 µm, s výhodou pod 40 µm, za súčasného tepelného pôsobenia na povrch zŕn polyvinylchloridu v priebehu mletia tak, že teplota v mlecej zóne mlyna sa udržiava v rozmedzí 60 až 90 °C, s výhodou 70 až 80 °C, s následným vzájomným zmiešaním a homogenizáciou zomletej a vytriedenej jemnej frakcie.