

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69091

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁴,3/30

Zgłoszono: 17.XII.1968 (P 130 657)

Pierwszeństwo: 19.XII.1967 Włochy

MKP C08f 3/30

Opublikowano: 31.XII.1973

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Sergio Le Monaco, Corrado Mazzolini, Luigi Patron, Alberto Moretti

Właściciel patentu: Chatillon Societa Anonima Italiana per le Fibre Tessili Artificiali S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania polichloroku winylu i/lub kopolimerów chloroku winylu

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polichloroku winylu i/lub kopolimerów chloroku winylu przez blokową polimeryzację chloroku winylu w niskiej temperaturze. Wiadomo, że właściwości chemiczno-fizyczne polichloroku winylu zależą od temperatury, w której prowadzi się polimeryzację, przy tym im niższa jest temperatura polimeryzacji tym lepsze są właściwości wytworzonego polichloroku winylu.

Polimeryzacja chloroku winylu w niskiej temperaturze stwarza szereg trudności zarówno w procesie polimeryzacji jak też i doborze katalizatorów. Jedynym procesem polimeryzacji, który można łatwo przeprowadzić w niskiej temperaturze, jest proces polimeryzacji blokowej, natomiast znane procesy polimeryzacji, jak polimeryzacja w emulsji lub roztworze stwarzają szereg niedogodności praktycznych, jak dobór odpowiedniego rozpuszczalnika lub emulgatora, konieczność stosowania dużego urządzenia i dużych objętości składników reakcji w celu otrzymania opłacalnych wydajności w skali przemysłowej, ponadto są wysokie koszty chłodzenia mieszaniny polimeryzacyjnej do niskiej temperatury itp.

Katalizatory zwykle inicjujące polimeryzację, jak organiczne nadtlenniki azo-bis-izobutyronitryl, nadsiarczany lub katalizatory typu redoks, zawierające nadsiarczany i nadtlenniki w połączeniu z reduktorem jak SO₂, siarczyny sodu lub hydrazyna, są nie-
30

2
skiej temperaturze, ponieważ są trwałe w tej temperaturze i nie wydzielają wolnych rodników potrzebnych do zapoczątkowania polimeryzacji. Wiadomo, że układ katalityczny redoks, zawierający organiczny wodoronadtlenek i dwutlenek siarki w niskiej temperaturze daje wolne rodniki, zdolne do zapoczątkowania polimeryzacji związków olefinowych z dwutlenkiem siarki.

Stwierdzono w praktyce, że ten układ katalityczny redoks jest całkowicie nieskuteczny przy polimeryzacji blokowej chloroku winylu w niskiej temperaturze. Stwierdzono, że w przypadku stosowania monomerycznego chloroku winylu jako środowiska reakcji, dwutlenek siarki katalizuje kwaśny rozkład wodoronadtlenku bez wytworzenia wolnych rodników i tak, np. wodoronadtlenek kumenu w monomerycznym chloroku winylu w temperaturze -30°C zostaje ilościowo rozłożony, na aceton i fenol, natomiast dwutlenek siarki nie ulega zmianie.

Jedynymi katalizatorami, które skutecznie zapoczątkowują polimeryzację chloroku winylu w niskiej temperaturze są związki organometaliczne, na przykład alkilocynek, alkilokadm, alkiloglin, alkilobor, itd. w połączeniu z tlenem lub substancją utleniającą. W praktyce jednak stosowanie tych katalizatorów stwarza trudności spowodowane ich łatwą samozapalnością przy zetknięciu się z powietrzem, niedogodnością otrzymywania, słabą trwałością. Ponadto w toku polimeryzacji często najmniejsze ślady tlenu powodują znaczne różnice wskaźnika

3

konwersji monomeru i wpływają na stopień polimeryzacji polimeru. Oprócz tego produkty rozkładu tych katalizatorów w temperaturze pokojowej lub wyższej wykazują jeszcze zdolności inicjowania polimeryzacji, dlatego odzyskiwane nieprzereagowane monomery zawierające produkty rozkładu katalizatorów mają skłonność do polimeryzacji w czasie ich odzyskiwania i składowania. Zatem istnieje zagadnienie całkowitego usunięcia produktów rozkładu katalizatora z nieprzereagowanych monomerów.

Stwierdzono, że można przeprowadzić polimeryzację blokową chlorku winylu w niskiej temperaturze bez wyżej podanych niedogodności, przy stosowaniu układu katalizacyjnego redoks, składającego się z organicznego wodoronadtlenku i soli monoestru kwasu siarkawego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, zawierający 1—12 atomów węgla, Me oznacza metal pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego lub glin, n oznacza liczbę 1, 2 lub 3 w zależności od wartościowości Me. Pod określeniem „organiczny wodoronadtlenek” rozumie się związek organiczny o wzorze ogólnym $R-O-O-H$, w którym R oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, rodnik cykloalkilowy, aryłowy lub aryloalkilowy.

W sposobie według wynalazku można stosować następujące związki organiczne o wzorze $R-O-O-H$: wodoronadtlenek metylu, etylu, n-propylu, III-rzęd-butylu, n-butylu, amylu, heksylu, oktylu itd., wodoronadtlenek fenyloetylu, fenyloizobutylu, fenyloizopropylu itd. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się przy stosowaniu wodoronadtlenku kumenu lub wodoronadtlenku III-rzęd-butylu. Należy podkreślić, że w przeciwieństwie do podanych wodoronadtlenków nadtlarki organiczne o wzorze ogólnym $R-O-O-R$, są nieskuteczne w sposobie według wynalazku. Stężenie organicznych wodoronadtlenków może wahać się w granicach 0,01—3% w stosunku do wprowadzonego monomeru, korzystnie 0,02—0,2%.

Związki o wzorze 1, które można stosować jako środki redukujące organiczne wodoronadtlenki, stanowią dużą grupę związków siarkowych. Jedy-nym warunkiem jaki muszą spełniać takie sole monoestrów kwasu siarkawego jest łatwość utlenia-nia atomu siarki wodoronadtlenkami organicz-nymi. Można stosować przykładowo następujące sole monoestrów kwasu siarkawego: sól sodowa siarczynu metylu, sól potasowa siarczynu metylu, sól litowa siarczynu metylu, sól magnezowa siarczynu metylu, sól glinowa siarczynu metylu, sól sodowa siarczynu etylu, sól potasowa siarczynu etylu, sól litowa siarczynu etylu, sól magnezowa siarczynu etylu, sól sodowa siarczynu n-propylu, sól magnezowa siarczynu n-propylu, sól potasowa siarczynu n-propylu itp., sól sodowa siarczynu izopropylu, sól magnezowa siarczynu izo-propylu, sól potasowa siarczynu izo-propylu itp., sól sodowa siarczynu butylu, sól magnezowa siarczynu butylu, sól potasowa siarczynu butylu itp., sól sodowa siarczynu III-rzęd-butylu, sól potasowa III-rzęd-butylu, sól sodowa siarczynu n-amylu, sól potasowa siarczynu n-amylu, sól sodowa siarczynu cyklo-

4

heksylu, sól sodowa siarczynu cyklopentylu, sól sodowa siarczynu fenylu, sól sodowa siarczynu benzylu, sól sodowa siarczynu fenyloetylu itp. Szczególnie skuteczne z wyżej wymienionych związków siarki są związki o wzorze 1, w których R oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla a Me oznacza jon sodu, potasu lub magnezu.

Należy podkreślić, że, jak stwierdzono doświadczalnie, dwuestry kwasu siarkawego o wzorze ogólnym 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, nie są zdolne łącznie z wodoronadtlenkami do zapoczątkowania polimeryzacji blokowej chlorku winylu w niskiej temperaturze. Stężenie soli monoestrów kwasu siarkawego zasadniczo zawiera się w granicach 0,01—2% w stosunku do monomeru. Szczególnie korzystne są stężenia 0,035—0,5%. Można stosować także stężenie powyżej 2%, lecz praktycznie stężenia 2% nie należy przekraczać, gdyż przy stężeniach powyżej 2% szybkość polimeryzacji wzrasta stwarzając szereg innych trudności głównie związanych z odprowadzeniem ciepła polimeryzacji.

Praktycznie najlepsze wyniki otrzymuje się przy stosunku molowym wodoronadtlenku do monoestru kwasu siarkawego wynoszącym poniżej liczby 1. Sole monoestrów kwasu siarkawego można wprowadzić do środowiska reakcji same, lub lepiej w postaci roztworu w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych. Najlepszymi rozpuszczalnikami do tego celu okazały się alkohole alifatyczne o 1—6 atomach węgla, korzystnie alkohol metylowy i etylowy. Charakter i ilość rozpuszczalników nie ma wpływu na przebieg polimeryzacji, jednak ze względów ekonomicznych korzystne są stężone roztwory. Pod określeniem „niska temperatura” w niniejszym opisie rozumie się temperaturę poniżej 0°C, a zwłaszcza temperaturę w granicach od —10°C do —70°C. Podaną temperaturę mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się znanymi sposobami np. przez umieszczenie reaktora w łaźni termostatycznej zawierającej ochłodzony trójchloroetylen lub ochłodzony aceton.

Pod określeniem „polimeryzacja blokowa” w niniejszym opisie rozumie się nie tylko polimeryzację wywołaną układem katalizatora w nierozcieńczonym monomerze, lecz także polimeryzację w obecności małej ilości niereagujących związków organicznych ciekłych w temperaturze polimeryzacji i upłynniających polimeryzującą masę, stosowanych w celu ułatwienia mieszania i ułatwienia wymiany ciepła poprzez ścianki urządzenia do polimeryzacji.

Jako środki upłynniające można stosować następujące substancje: węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, węglowodory cykloalkilowe, nasycone chlorowcowęglowodory, alkilomerkaptany itp. Korzystnie stosuje się alkilomerkaptany o 1—15 atomach węgla, najkorzystniej alkilomerkaptany o 1—8 atomach węgla. Podane mer-kaptany działają także doskonale jako regulatory łańcucha umożliwiające tym samym otrzymanie polimerów o pożądanej lepkości.

Korzystnie polimeryzację prowadzi się w nie-obecności tlenu, który jest inhibitorem polimery-

zacji. W celu usunięcia powietrza z reaktora do polimeryzacji stosuje się przeważnie odpowiednie obojętne gazy, na przykład azot. Polimeryzację blokową w praktyce można przeprowadzić sposobem ciągłym, półciągłym lub okresowym. W każdym przypadku składniki układu katalitycznego muszą być trzymane oddzielnie aż do ich wprowadzenia do monomeru w reaktorze do polimeryzacji. Polimeryzację można zatrzymać na pożądanym etapie, to jest po uzyskaniu odpowiedniego stopnia konwersji monomeru i osiągnięciu pożądanego ciężaru cząsteczkowego, przez wprowadzenie do masy reakcyjnej wodnego lub alkoholowego roztworu soli hydroksylaminy, korzystnie chlorowodoru lub siarczanu hydroksylaminy. W procesie ciągłej polimeryzacji roztwór soli hydroksylaminy można wprowadzić do rury przelewowej lub zasobnika, albo do pojemnika, w którym przeprowadza się rozdzielanie i odzyskiwanie składników mieszaniny reakcyjnej.

Polichlorek winylu otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje wysoki stopień syndiotaktyczności, jednorodny ciężar cząsteczkowy, ponadto wysoki stopień białości i doskonałą wytrzymałość termiczną. Wymienione właściwości polichloru winylu umożliwiają otrzymanie z niego zwłaszcza włókna, folii, nici itp. o doskonałych właściwościach fizycznych, chemicznych i mechanicznych.

Układ kataliczny, stosowany w sposobie według wynalazku, może być stosowany z dobrym wynikiem do wytwarzania kopolimerów chlorku winylu zawierających do 50% wagowych innego monomeru zawierającego grupę etylenową, zdolnego do kopolimeryzacji z chlorkiem winylu. W tym przypadku podany proces prowadzi się z tą różnicą, że wyjściowe monomery stanowi mieszanina chlorku winylu z jednym lub kilkoma monomerami zawierającymi grupy etylenowe zdolnych do kopolimeryzacji z chlorkiem winylu.

Określenie „monomery z grupą etylenową” obejmuje wszystkie związki organiczne zawierające grupę $C=C$. Przykładami takich związków są związki winylu lub winylidenu na przykład fluorek lub chlorek winylidenu, fluorek winylu, estry winylowe alifatycznych kwasów karboksylowych zawierające 2–18 atomów węgla, na przykład estry winylowe kwasu octowego, kwasu propionowego itp. monomery akrylowe jak kwas akrylowy, kwas metakrylowy lub ich pochodne, np. akrylonitryl, akrylany lub metakrylany alkoholi alifatycznych zawierających 2–12 atomów węgla.

Stwierdzono, że przy prowadzeniu polimeryzacji przy niższej temperaturze otrzymuje się polimery o wyższym stopniu krystaliczności i jednocześnie o wyższym wskaźniku syndiotaktyczności, wyższej temperaturze zeszklenia i wyższej temperaturze mięknięcia. Tak otrzymany polichlorek winylu zwany zwykle polichlorkiem winylu o wysokiej syndiotaktyczności nadaje się zwłaszcza do przetworstwa na włókna o doskonałych właściwościach fizycznych, mechanicznych i chemicznych i o doskonałej stabilności wymiarów zarówno we wrzącej wodzie jak i rozpuszczalnikach stosowanych do czyszczenia na sucho, w granicach temperatur prak-

tycznie stosowanych przy pracy z tymi rozpuszczalnikami.

Niżej podano szereg przykładów, które bliżej objaśniają wynalazek.

- 5 Przykład I. Do reaktora szklanego służącego do polimeryzacji zaopatrzonego w mieszałkę, termometr i układ chłodniczy, wprowadzano ciągle 1000 g/godz. chlorku winylu, wodoronadtlenek organiczny, którego rodzaj i ilość podano w tablicy 1 oraz sól jednoestru kwasu siarkawego określoną w tablicy 1. Reaktor utrzymano w temperaturze —30°C za pomocą łaźni termostatycznej. Otrzyma-
- 10 ną zawieszinę polimeru odprowadzono przez rurę przelewową do wodnego roztworu chlorowodoru hydroksylaminy utrzymanego przy wartości pH 6 za pomocą dwuwęglanu sodu. Polimer wydzielano przez wirowanie, przemycano etanolem i eterem etylowym a następnie suszono. W tablicy podano kolejno:
- 15 — wodoronadtlenek i szybkość jego podawania w g/godz.
- 20 — sól jednoestru kwasu siarkawego i szybkość jego podawania, w g/godz.
- 25 — czas kontaktu (DT) reagującego monomeru z układem katalitycznym, wyrażony przez stosunek między objętością reaktora i szybkością podawania monomeru.
- 30 — konwersja wyrażona w procentach w stosunku do monomeru.
- 35 — graniczna liczba lepkościowa $[\eta]$ polimeru oznaczona w cykloheksanie w temperaturze 30°C wyrażona w dl/g.
- 40 — kolor początkowy polimeru oznaczony za pomocą General Electric Integrator Spectrophotometer zgodnie z C.I.E. systemem oznaczania i mieszania koloru. Zgodnie z tym systemem kolor oznacza się w jednostkach wskaźnika czystości (IP) i jasności (B) zgodnie z Standard Illumination.
- 45 — trwałość termiczna lub wrażliwość na ogrzewanie wyrażona zmianą wskaźnika czystości (ΔIP) i zmianą jasności (ΔB) polimeru po ogrzewaniu w piecu z cyrkulacją powietrza w temperaturze 110°C w ciągu godziny.
- 50 — temperatura zeszklenia (T_g) oznaczona według Journal of Polymer Science — tom 56 (1962) strony 225–231.
- 55 — wskaźnik syndiotaktyczności (LS) oznaczony na podstawie stosunku między współczynnikami absorpcji pasm w podczerwieni $D_{635\text{ cm}^{-1}}$ $D_{693\text{ cm}^{-1}}$ sposobem podanym przez Fordham, Burleigh i Sturn w J. Polymer Science, tom XII, strony 73–82, 1959 r.
- 60 Przy powtarzaniu przykładu II i III z zastosowaniem 1,5 g nadtlenku benzoilu zamiast wodoronadtlenku kumylu lub wodoronadtlenku III-rzęd-butylu, nie stwierdzono polimeryzacji.
- 65 Przykład XI. Przykład niniejszy przeprowadzono w celu wykazania nieaktywności dwustrów kwasu siarkawego jako składnika redukcyjnego układu katalitycznego przy polimeryzacji blokowej w niskiej temperaturze chlorku winylu katalizowanej organicznymi wodoronadtlenkami. Do reaktora polimeryzacyjnego o pojemności 2 l utrzymanego w temperaturze —30°C wprowadzono 1500 g

Osiągnięto stopień konwersji 3,00%, a otrzymany kopolimer zawierał 3% octanu winylu i wykazywał graniczną liczbę lepkościową (η) 1,00 dl/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polichlorku winylu i/lub kopolimerów chlorku winylu z monomerem zawierającym grupę etylenową, wprowadzonym w ilości do 50%, przez polimeryzację blokową w niskiej temperaturze w obecności układu katalitycznego redoks, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się układ katalityczny, składający się z organicznego wodoronadtlenku i soli monoestru kwasu siarkawego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub aryłowy zawierający 1—12 atomów węgla, Me oznacza metal pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego lub glin, n oznacza liczbę 1, 2, lub 3 w zależności od wartościowości Me, przy czym stężenie organicznego wodoronadtlenku wynosi 0,01—3% w stosunku do wprowadzanego monomeru, a stężenie soli monoestru kwasu siarkawego wynosi 0,01—2% wagowych w stosunku do wprowadzonego monomeru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie organicznego wodoronadtlenku wynosi 0,02—0,2% wagowych w stosunku do monomeru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie soli monoestru kwasu siarkawego wynosi 0,035—0,5% wagowych w stosunku do wprowadzanego monomeru.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosunek molowy organicznego wodoronadtlen-

ku do monoestru kwasu siarkawego wynosi poniżej 1.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że sól monoestru kwasu siarkawego wprowadza się w postaci roztworu w alifatycznym alkoholu zawierającym 1—5 atomów węgla, korzystnie w metanolu lub etanolu.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako organiczny wodoronadtlenek stosuje się wodoronadtlenek kumenu lub wodoronadtlenek III-rzęd-butylu.

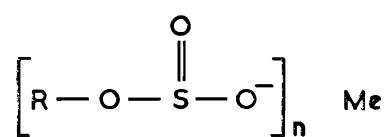
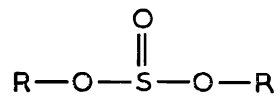
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się sól monoestru kwasu siarkawego o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—4 atomów węgla, Me oznacza sód, potas lub magnez, n oznacza liczbę 1 lub 2 w zależności od wartościowości Me.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze poniżej 0°C, korzystnie w temperaturze od —10°C do —70°C.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności środka upłynniającego, korzystnie alkilomerkaptanów, zawierających 1—15 atomów węgla.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako środki upłynniające stosuje się alkilomerkaptany zawierające 4—8 atomów węgla.

11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że polimeryzację zatrzymuje się na pożądanym etapie przez potraktowanie masy reakcyjnej roztworem soli hydroksyloaminy, korzystnie chlorowodoru lub siarczanu hydroksyloaminy.

**WZÓR 1****WZÓR 2**