



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39 b⁴, 3/30

Zgłoszono: 01.XII.1965 (P 111 857)

Pierwszeństwo: 03.XII.1964 Włochy

MKP C 08 f, 3/30

Opublikowano: 21.XII.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: Giancarlo Borsini, Francesco Visani, Guidobaldo Cevidalli

Właściciel patentu: Montecatini Edison, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów chlorku winylu i kopolimerów chlorku winylu z alfa olefinami i z estrami winylowymi przy polimeryzacji w masie w niskich temperaturach, polegający na użyciu substancji zdolnych do utrzymania mieszaniny reakcyjnej w stanie ciekłym.

Jak wiadomo podczas otrzymywania na drodze polimeryzacji w masie, polimeru nierozpuszczalnego w monomerze, co ma miejsce przy otrzymywaniu polichlorku winylu i jego kopolimerów, niemożliwe jest doprowadzenie stopnia przemiany monomeru do polimeru poza określoną wartość, z powodu niemożliwości utrzymania reagującej masy w stanie dostatecznie ciekłym, aby otrzymać homogeniczny produkt. Gęsta pasta, która powstaje w tych warunkach uniemożliwia odpowiednie mieszanie.

Staranna, termiczna kontrola reakcji jest bezwzględnie potrzebna w przypadku polimeryzacji chlorku winylu w niskiej temperaturze, w której otrzymuje się produkty o fizykochemicznej charakterystyce znacznie lepszej, niż w przypadku polimerów otrzymanych w temperaturze pokojowej i wyższej.

W tych warunkach konieczne jest utrzymanie masy reagującej w stanie dostatecznie ciekłym, aby umożliwić całkowite usuwanie ciepła reakcji.

Ponadto zatrzymanie polimeryzacji przy stosunkowo niskim stopniu przemiany monomeru do polimeru okazuje się szkodliwe przy przemysłowym zastosowaniu, ponieważ ilość nieprzetworzonego mo-

2

nomeru, który należy odzyskać na jednostkę wagi wytworzonego polimeru jest zależna od stopnia przemiany monomeru do polimeru. Np. przy maksymalnym stopniu przemiany równym 10% monomer musi być wprowadzony dziesięciokrotnie do sfery reakcji aby być całkowicie zamieniony na polimer, podczas gdy przy stopniu przemiany 20%-owym liczba cykli obniża się do 5 z towarzyszącą obniżką kosztu produkcji i zwiększoną wydajnością urządzenia.

Wzrost maksymalnego stopnia przemiany okazuje się również korzystny dla wydajności katalizatora, którą się określa przez ilość polimeru wytworzoną na jednostkę wagi zastosowanego katalizatora. W przypadku gdy polimeryzacja zatrzymuje się na niskim stopniu przemiany aktywny jeszcze katalizator nie może być całkowicie wykorzystany. Odzyskanie katalizatora z niekompletnie przereagowanego monomeru jest zwykle niemożliwe z powodu złożoności i nietrwałości katalizatorów używanych do polimeryzacji w niskich temperaturach. Tak więc w celu zwiększenia wydajności katalizatora konieczne jest osiągnięcie wysokiego stopnia przemiany.

W patencie Nr 57351 podany jest sposób wytwarzania w niskich temperaturach polimerów i kopolimerów chlorku winylu z olefinami na drodze polimeryzacji monomerów w temperaturze od 0 do -60°C, korzystnie od -25 do -40°C, przy użyciu katalizatora na podstawie trójalkiloboru, polegający

na użyciu chlorowcowych pochodnych nasyconych węglowodorów w ilości od 1 do 60% w stosunku do monomerów, jako środka umożliwiającego utrzymanie masy reakcyjnej w stanie dostatecznie ciekłym.

Wprowadzenie tak dużych ilości substancji upłynniających nastęca trudności z punktu widzenia technologicznego i wpływa niekorzystnie na ekonomikę procesu.

Stwierdzono, że przy prowadzeniu polimeryzacji monomerów w temperaturze od 0 do -60°C , korzystnie od -25° do -45°C , przy użyciu katalizatora na podstawie trójalkiloboru uzyskuje się przy stosunkowo wysokim stopniu przemiany dostateczną płynność dzięki użyciu jako środka upłynniającego małych ilości węglowodorów dienowych, zawierających 4–5 atomów węgla lub ich chlorowcopochodnych. Zgodnie z odmianą sposobu według wynalazku można również wprowadzać inne znane środki upłynniające jak chlorowcowe pochodne nasyconych węglowodorów.

Przy zastosowaniu jako środka upłynniającego chlorowcowych pochodnych nasyconych węglowodorów, dodatek małych ilości nienasyconych węglowodorów według wynalazku umożliwia otrzymanie znacznie wyższego stopnia przemiany w porównaniu do wyników otrzymywanych z dodatkiem tylko nasyconych chlorowcopodstawionych węglowodorów.

Wpływ na ciekłość masy reakcyjnej nienasyconych węglowodorów według wynalazku użytych w małych ilościach w niskiej temperaturze od 0°C do 60°C , jest szczególnie korzystny w temperaturze od -25°C do -40°C , w której jest sprawą bardzo ważną utrzymanie ciekłości masy polimeryzacyjnej.

Dienowe węglowodory według wynalazku stosuje się w ilości od 0,0001 do 0,5 części wagowych na 100 części monomeru. Korzystne wyniki mogą być otrzymywane przy użyciu tych upłynniaczy w ilości od 0,005 do 0,05 części wagowych na 100 części wagowych monomeru.

Dodatek upłynniaczy może być przeprowadzony różnymi sposobami. Np. nienasycony węglowódor może być w całości dodany na początku polimeryzacji, albo może być dodawany podczas całego okresu polimeryzacji.

Przy tym pomimo iż dodatek małej ilości nienasyconych węglowodorów do monomeru, który ma być spolimerizowany, powoduje zwykle nieznaczne zmniejszenie szybkości polimeryzacji, jest to całkowicie skompensowane faktem, że wobec uzyskania wysokiego stopnia przemiany zużycie katalizatora na jednostkę wagi wyprodukowanego polimeru znacznie maleje w porównaniu z polimeryzacją prowadzoną w nieobecności nienasyconych węglowodorów.

Ponadto ciężar cząsteczkowy otrzymanych polimerów przy jednakowej przemianie nie wzrasta dostrzegalnie, zachowując wartości pożyteczne i potrzebne do korzystnego otrzymywania z polimerów włókien, folii i odlewów o wartościowych właściwościach.

Efekt płynności masy reakcyjnej, powstający w wyniku użycia małych ilości związków według wynalazku pozostaje w związku zarówno ze średnim

rozmiarem cząstek polimeru utworzonych podczas polimeryzacji, jak i z procentowym rozdziałem liczby najmniejszych i największych zaobserwowanych ich rozmiarów. Rozmiary cząstek można określić przez obserwacje mikroskopowe polimeru w stanie suchym.

Przez obserwację próbek pobranych w różnych okresach polimeryzacji, więc o różnym stopniu przemiany monomeru do polimeru i o różnej płynności możliwe jest określenie zmienności wyżej wymienionego rozdziału rozmiarów cząstek występującego podczas polimeryzacji. Wartości rozdziału rozmiarów cząstek były porównywane przy polimeryzacji w masie w niskiej temperaturze samego chlorku winylu i chlorku winylu z dodatkiem stosunkowo znacznych ilości 5–50% chlorowcopochodnych nasyconych węglowodorów, jak również chlorku winylu z dodatkiem małych ilości nienasyconych węglowodorów według wynalazku i chlorku winylu z dodatkiem małych ilości nienasyconych węglowodorów i stosunkowo znacznych ilości nasyconych chlorowcopochodnych węglowodorów.

Rozdział wielkości na wyżej wymienionych różnych rodzajach polimeryzacji podany jest w niżej zamieszczonej tablicy.

Dzięki zachowaniu nawet przy stosunkowo wysokim stopniu przemiany średnich rozmiarów cząstek, albo agregatów cząsteczek o małych wielkościach i nie bardzo różniących się od cząsteczek utworzonych podczas początkowego okresu polimeryzacji, możliwe jest otrzymanie masy o wysokim stopniu płynności.

Szczególnie korzystnymi związkami upłynniającymi są węglowodory dienowe zawierające dwa podwójne sprzężone wiązania, np. związki z czterema i pięcioma atomami węgla, jak butadien 1–3, pentadien 1–3, cyklopentadien 1–3, izopren albo ich chlorowcopodstawione pochodne, jak chloropren (2-chlorobutadien) i inne podobne.

Sposób według wynalazku obrazują niżej podane przykłady.

Przykład I. 12 kg chlorku winylu załadowano w temperaturze -40°C do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności około 16 l, zaopatrzonego w mieszadło propelerowe o dużej ilości obrotów, mogące zapewnić w warunkach płynności właściwe przemieszanie masy reakcyjnej.

Po starannym przedmuchaniu autoklawu azotem, dodano 20,4 g trójetyloboru, następnie 13,2 g eteru etylowego i w przeciągu 15 minut 1000 cm^3 tlenu. Po upływie około 4 godzin i 15 minut od wprowadzenia tlenu oddzielono od gęstniejącej masy reakcyjnej około 1.300 g polimeru. Stopień przemiany wynosi 10,85%.

Zużycie trójetyloboru jako katalizatora wyniosło 15,7 g na kilogram wyprodukowanego polimeru.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I wprowadzono do autoklawu w następującej kolejności 12 kg chlorku winylu, 20,4 g trójetyloboru i 19,2 g wodoronadtlenku kumenu zawierającego 8,65% czynnego tlenu. Po 3 godzinach i 45 minutach od dodania wodoronadtlenku kumenu otrzymano ze zgęstniałej masy poreakcyjnej 1.450 g polimeru. Stopień przemiany wynosi 12,1%. Zużycie trójetyloboru wyniosło 14 g na 1 kg otrzymanego polimeru.

Rozdział rozmiaru cząstek polimeru dla różnych rodzajów polimeryzacji w procentach

Rodzaj polimeryzacji	Czas polimeryzacji	Rozmiary cząstek w mikronach								
		0—12	12—24	24—36	36—48	48—60	60—72	72—84	84—96	96—108
Czysty chlorek winylu (przykład I)	30 minut 1 godzina 2 godziny 3 godziny	33% 30 30 11	51% 44 29 17	13% 19 23 20	3% 4 11 22	 3% 4 10	 3% 5	 5%	 4%	 3%
100 części chlorku winylu + 10 części chlorku etylu (przykład VI)	1 godzina 6 godzin 10 godzin	28 20 7	49 27 35	13 23 18	8 7 20	2 8 7	 5 3	 3 3	 3 2	 2 2
Chlorek winylu + 100 części na milion butadienu (przykład III)	1 godzina 2 godziny 6 godzin 8 godzin	39 16 4 2	53 70 76 68	5 10 14 20	2 4 6 8	 	 	 	 	
100 części chlorku winylu + 10 części chlorku etylu + 100 części na milion butadienu (przykład VII)	3 godziny 8 godzin 15 godzin	59 40 17	34 45 58	6 12 13	1 3 7	 	 	 	 	

Przykład III. Podobnie postępując, załadowano do autoklawu w następującej kolejności: 12 kg chlorku winylu, 1,2 g butadienu (0,01% wagowych w stosunku do chlorku winylu) 24 g trójetyloboru, 16,2 g eteru etylowego i 2,350 cm³ tlenu dodawanego w ciągu 15 minut.

Po 10 godzinach polimeryzacji w —40°C uzyskano ze stosunkowo dosyć płynnej masy poreakcyjnej 2,5 kg polimeru. Stopień przemiany wynosi 20,9% przy zużyciu trójetyloboru jako katalizatora w ilości 9,6 g na 1 kg otrzymanego polimeru.

Przykład IV. Do autoklawu opisanego w przykładzie I dodano w następującej kolejności 12 kg chlorku winylu, 1,2 g butadienu (0,01% wagowych w stosunku do chlorku winylu) 24 g trójetyloboru i 23 g wodoronadtlenku kumenu, zawierającego 8,65% czynnego tlenu.

Po 9 godzinach polimeryzacji w temperaturze —40°C uzyskano z masy poreakcyjnej, która zaczynała gęstnieć 2,65 kg polimeru. Stopień przemiany wynosi 22,2% przy zużyciu trójetyloboru w ilości 9,07 g na 1 kg otrzymanego polimeru.

Przykład V. Podobnie postępując, załadowano do autoklawu w następującym porządku 12 kg chlorku winylu, 0,96 g 2-chlorobutadienu (chloroprenu), co wynosi 0,008 części wagowych w stosunku do chlorku winylu, 24 g trójetyloboru, 12,2 g eteru etylowego i 2,350 cm³ tlenu, który wprowadzony został w czasie około 15 minut.

Po 11 godzinach polimeryzacji w temperaturze —40°C otrzymano z gęstniejącej masy poreakcyjnej 2,3 kg polimeru. Stopień przemiany wynosi 19,2%, przy zużyciu jako katalizatora, trójetyloboru w ilości 10,45 g/kg.

Przez porównanie przykładów I i II z przykładami III, IV i V staje się widoczne, że dodatek małych ilości dienowych węglowodorów takich jak butadien, albo ich chlorowcowych pochodnych działa dodatnio w sensie wzrostu stopnia konwersji

i zmniejszenia zużycia katalizatora na każdy kilogram otrzymanego polimeru.

Przykład VI. Podobnie postępując, załadowano do autoklawu 10 kg chlorku winylu, 2,5 kg chlorku etylu (25% w stosunku wagowym do chlorku winylu), 20 g trójetyloboru i 18,9 g wodoronadtlenku kumenu o zawartości 8,65% aktywnego tlenu.

Po 12 godzinach polimeryzacji w temperaturze —40°C, otrzymano z gęstej, ale jeszcze łatwej do manipulowania masy poreakcyjnej 2,4 kg polimeru. Stopień przemiany wynosi 24% przy zużyciu katalizatora trójetyloboru w ilości 8,35 g/kg otrzymanego polimeru.

Przykład VII. Podobnie postępując, załadowano do autoklawu w następującym porządku 10 kg chlorku winylu, 2,5 kg chlorku etylu (co wynosi 25% wagowych w stosunku do chlorku winylu), 1,0 g butadienu — co wynosi 0,01% wagowych — w stosunku do chlorku winylu, 20 g trójetyloboru i 18,9 g wodoronadtlenku kumenu, zawierającego 8,65% aktywnego tlenu.

Po 17 godzinach polimeryzacji w temperaturze —40°C otrzymano ze zgęszczonej masy 3,2 kg polimeru. Stopień przemiany wynosi 32% przy zużyciu katalizatora trójetyloboru w ilości około 6,5 g/kg otrzymanego polimeru.

Przy porównaniu stopnia przemiany i zużyciu katalizatora w przykładach VI i VII jest widoczne synergetyczne działanie małych ilości butadienu (0,01% wagowych w stosunku do chlorku winylu) w porównaniu z działaniem samego tylko chlorku etylu.

Przykład VIII. 12 kg monomeru chlorku winylu załadowano do stalowego autoklawu, opisanego w przykładzie I, w temperaturze —20°C. Po starannym przedmuchaniu autoklawu azotem dodano w następującym porządku 16,2 g trójetyloboru i 15,25 g wodoronadtlenku kumenu zawierającego 8,65% czynnego tlenu.

Po 90 minutach polimeryzacji w temperaturze -20°C wydzielono z gęstego osadu polimeryzacyjnego 1250 g polimeru. Stopień przemiany wynosi 10,4% przy zużyciu 13 g trójetyloboru na kg wytworzonego polimeru.

Przykład IX. Podobnie jak w przykładzie VIII, załadowano do autoklawu 12 kg chlorku winylu, 1,2 g butadienu (0,01% wagowych w stosunku do monomeru), 16,2 g trójetyloboru i 15,25 g wodoronadtlenku kumenu, zawierającego 8,65% czynnego tlenu.

Po 4,5 godzinach polimeryzacji w -20°C otrzymano ze stosunkowo płynnego osadu polimeryzacyjnego 2300 g polimeru. Stopień przemiany wynosi 19,2% przy zużyciu 9 g trójetyloboru na kg otrzymanego polimeru.

Przykład X. Podobnie jak w poprzednim przykładzie, załadowano do autoklawu, po ostudzeniu do -50°C , 12 kg chlorku winylu, 24 g trójetyloboru i 23 g wodoronadtlenku kumenu, zawierającego 8,65% czynnego tlenu.

Po 5 godzinach polimeryzacji w temperaturze -50°C otrzymano z masy poreakcyjnej 1,380 g polimeru. Stopień przemiany wynosi 11,5%. Zużycie trójetyloboru wyniosło 17,5 g na kg otrzymanego polimeru.

Przykład XI. Podobnie jak w przykładzie poprzednim załadowano do autoklawu 12 kg chlorku winylu, 1,2 g butadienu, 27 g trójetyloboru i 25,8 g wodoronadtlenku kumenu zawierającego 8,65% aktywnego tlenu.

Po 11,5 godzinach polimeryzacji otrzymano z dostatecznie płynnej zawiesiny 2,6 kg polimeru. Stopień przemiany wynosi 21,5% przy zużyciu 10,5 g trójetyloboru na kg otrzymanego polimeru.

Przykład XII. Do autoklawu opisanego w przykładzie I oziębionego do temperatury -25°C i przepłukanego azotem załadowano kolejno 9 kg chlorku winylu, 1,6 kg propylenu, 18 cm^3 eteru etylowego, 24 g trójetyloboru i w przeciągu 60 minut dodano 2500 cm^3 tlenu.

Po 4,5 godzinach od początku dodawania tlenu oddzielono od zgęstniałej masy polimeryzacyjnej 1,2 kg kopolimeru chlorek winylu-propylen, zawierającego około 5% wagowych chemicznie związanego propylenu. Stopień przemiany wynosi 10,5% w przeliczeniu na ilość załadowanych monomerów.

Przykład XIII. Powtórzono poprzedni przykład z tą różnicą, że dodano 0,1% wagowych butadienu w stosunku do załadowanych monomerów.

Po upływie 10,5 godzin od początku dodawania tlenu oddzielono od stosunkowo płynnej masy poli-

meryzacyjnej 2,75 kg kopolimeru chlorek winylu-propylen, zawierającego 5% wagowych chemicznie związanego propylenu. Stopień przemiany wynosi 22%.

5 Przykład XIV. Do autoklawu oziębionego do temperatury -25°C załadowano kolejno 9 kg chlorku winylu, 1 kg octanu winylu, 18 cm^3 eteru etylowego, 24 g trójetyloboru i w przeciągu około 60 minut dodano 2500 cm^3 tlenu.

10 Po upływie 4,5 godzin od początku dodawania tlenu oddzielono od zgęstniałej masy reakcyjnej 1,2 kg kopolimeru chlorek winylu — octan winylu, zawierającego około 7,5% wagowych chemicznie związanego octanu winylu. Stopień przemiany wynosi 11,6%.

15 Przykład XV. Powtórzono poprzedni przykład z tą różnicą, że dodano 0,1% wagowych butadienu w stosunku do załadowanych monomerów.

20 Po upływie 9,5 godzin od początku dodawania tlenu oddzielono od stosunkowo płynnej masy polimeryzacyjnej 1,3 kg kopolimeru chlorek winylu — octan winylu, zawierającego 7,5% wagowych chemicznie związanego octanu winylu. Stopień przemiany wynosi 21%.

25

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu z alfa-olefinami i z estrami winylowymi na drodze polimeryzacji monomerów w temperaturze od 0 do -60°C , korzystnie od -25 do -45°C , przy użyciu katalizatora na podstawie trójalkiloboru, polegający na zastosowaniu substancji upłynniających, **znamienny tym**, że jako substancję upłynniającą stosuje się węglowodory dienowe, zawierające 4—5 atomów węgla lub ich chlorowcowe pochodne, w ilości od 0,0001 do 0,5 a korzystnie od 0,005 do 0,05 części wagowych na 100 części wagowych monomeru lub mieszaniny monomerów.

35 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję upłynniającą stosuje się węglowodory o sprzężonych podwójnych wiązaniach, jak butadien, pentadien, cyklopentadien.

40 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję upłynniającą stosuje się izopren.

45 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję upłynniającą stosuje się chloropren.

50 5. Odmiana sposobu według zastrz. 1—4, **znamienna tym**, że węglowodory dienowe lub ich chlorowcowe pochodne stosuje się łącznie z chlorowcowymi pochodnymi nasyconych węglowodorów.