

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58078

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.VI.1965 (P 109 588)

Pierwszeństwo: 20.VI.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 5.II.1970

Kl. 39 ^{64, 15/26} ~~25/01~~MKP C 08 f ^{15/26}

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stefan Müller, Walter Albert

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius & Brüning, Frankfurt nad Menem
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania kopolimerów chlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów chlorku winylu o dużej udarności z karbem i jednocześnie wysokiej odporności termicznej przez kopolimeryzację chlorku winylu z estrami kwasu akrylowego w wodnej emulsji lub zawiesinie w obecności katalizatorów, emulgatorów i/lub stabilizatorów zawiesiny, jak również w obecności elastomeru.

Wiadomo, że polichlorek winylu o dużej udarności można wytwarzać przez polimeryzację chlorku winylu w obecności niewielkich ilości elastomerów.

Polichlorek winylu należy przy tym zmodyfikować za pomocą składników uelastyczniających w taki sposób, aby zmniejszyć jego kruchość bez pogorszenia odporności na starzenie i odporności termicznej. Ten problem dotychczas nie został rozwiązany w zadowalający sposób.

Próbowano już także wytwarzać polichlorek winylu o dużej udarności przez dodanie monomeru dającego miękkie homopolimery, na przykład estru kwasu akrylowego, podczas polimeryzacji chlorku winylu w obecności kauczukopodobnych elastomerów o charakterze nienasyconym.

Otrzymane w ten sposób polimery wykazywały wprawdzie w porównaniu z czystym polichlorkiem winylu lepsze udarności z karbem, jednak równocześnie posiadały zmniejszoną odporność termiczną.

2

Ogólnie biorąc, polimery chlorku winylu modyfikowane nienasyconymi elastomerami kauczukopodobnymi mają wadę polegającą na tym, że na skutek nienasyconego charakteru elastomeru wykazują objawy starzenia i tracą dobre właściwości mechaniczne, zwłaszcza podczas starzenia w warunkach atmosferycznych.

W niemieckim opisie patentowym nr 1 132 725 opisano sposób wytwarzania kopolimerów o szczególnie niejednorodnej budowie, według którego można na przykład wytwarzać kopolimery chlorku winylu z akrylanem 2-etyloheksylowym wykazujące jednocześnie dobrą udarność z karbem i zadowalającą odporność termiczną według Vicata. Według opisanego tam sposobu przy polimeryzacji obydwu składników postępuje się na przykład tak, że do naczynia polimeryzacyjnego wprowadza się najpierw akrylan 2-etyloheksylowy z częścią chloru winylu i prowadzi się polimeryzację przez pewien okres czasu (wstępna polimeryzacja), a następnie dodaje się resztę chlorku winylu.

Otrzymany według tego sposobu kopolimer chlorku winylu z akrylanem 2-etyloheksylowym w porównaniu z polimerem otrzymanym w zwykły sposób (sposobem jednostopniowym), w którym całą ilość monomerów polimeryzuje się łącznie, ma lepsze właściwości, zwłaszcza lepszą udarność z karbem i wysoką odporność termiczną.

Jednakże okazało się, że wartości udarności z karbem przy równoczesnej wysokiej odporności termicznej kopolimerów chlorku winylu otrzymanych według tego sposobu są jeszcze niewystarczające.

Stwierdzono, że kopolimery chlorku winylu o wysokiej udarności z karbem i równocześnie wysokiej odporności termicznej można wytwarzać przez kopolimeryzację chlorku winylu z estrami kwasu akrylowego w wodnej emulsji lub zawieszinie w obecności katalizatorów, emulgatorów i/lub stabilizatorów zawiesziny, jak również w obecności elastomerów, przy czym wstępnie polimeryzuje się część chlorku winylu razem z pozostałymi składnikami wyjściowymi i dopiero po pewnym czasie dodaje się pozostałą część chlorku winylu. Prowadzi się kopolimeryzację chlorku winylu z akrylanem alkilowym, którego grupa alkilowa zawiera 5–18 atomów węgla, użytym w ilości wynoszącej 2–6% wagowych w stosunku do ogólnej ilości składników wyjściowych, w obecności 2–6% wagowych w stosunku do ogólnej ilości składników wyjściowych kauczukopodobnego, przeważnie bezpostaciowego, kopolimeru etylenu z propylenem, który zawiera 1–10% wagowych wbudowanego alifatycznego lub cykloalifatycznego węglowodoru, zawierającego dwa nie sprzężone wiązania podwójne. Terpolimer zawiera 20–90%, a najkorzystniej 30–60% wagowych propylenu.

Nieoczekiwanie okazało się, że już przy małym udziale elastomerów i estrów kwasu akrylowego w kopolimerze udarność z karbem przy równoczesnej wysokiej odporności termicznej wykazuje o wiele większe wartości niż w przypadku odpowiednich kopolimerów chlorku winylu i estru akrylowego bez dodatku elastomeru względnie w przypadku kopolimerów szczepionych chlorku winylu i tych samych elastomerów.

Wytwarzanie kopolimerów sposobem według wynalazku można prowadzić w wodnej emulsji lub zawieszinie. Najkorzystniej stosuje się polimeryzację w zawfieszinie. Dobre właściwości mechaniczne polimerów, dużą udarność z karbem przy jednocześnie wysokiej odporności termicznej uzyskuje się, jeżeli wymienione składniki (ester akrylowy, elastomer i część chlorku winylu) polimeryzuje się wstępnie w określonej temperaturze najkorzystniej w ciągu 30 minut do 3 godzin, a potem dodaje się pozostały chlorek winylu na przykład po okresie czasu wynoszącym od 30 minut do 7 godzin, a najkorzystniej po 3 do 6 godzinach. Początkowo w reaktorze znajduje się cała ilość elastomeru, ester akrylowy i część, a najkorzystniej trzecia część chlorku winylu. Stosowany katalizator może być dodany na początku lub bezpośrednio przed rozpoczęciem polimeryzacji.

Katalizator stosuje się w ilości 0,1–0,5% w przeliczeniu na ogólną ilość monomeru winylowego.

W celu umożliwienia przeprowadzenia polimeryzacji sposobem według wynalazku korzystne jest, jeżeli monomery winylowe, chlorek winylu i ester akrylowy są dobrze rozprowadzone w elastomerze. Można to uzyskać przez wzajemne

spęcznianie lub rozpuszczanie przed polimeryzacją lub za pomocą pomocniczych środków spęczniających lub rozpuszczalników.

Jako elastomery stosuje się kauczukopodobne kopolimery etylenu z propylenem, które zawierają 1–10% wagowych wbudowanego węglowodoru alifatycznego lub cykloalifatycznego z dwoma nie sprzężonymi wiązaniami podwójnymi, na przykład heksadienu-1,4 lub heptadienu-1,5, najkorzystniej dwucyklopentadienu, o liczbie wiązań podwójnych wynoszącej od 1,5 do 15 na 1000 atomów węgla, przy czym ilość stosowanego elastomeru wynosi 2–6% wagowych, najkorzystniej 2,5–4,5% wagowych w przeliczeniu na całą ilość składników wyjściowych. Ilość estru kwasu akrylowego wynosi 2–6% wagowych, najkorzystniej 2,5–4,5% wagowych w stosunku do łącznej ilości składników wyjściowych.

Jako estry kwasu akrylowego stosuje się estry zawierające resztę alkoholową z 5–15, najkorzystniej z 6–12 atomami węgla. Do tego celu nadają się zwłaszcza estry kwasu akrylowego z alkoholami o łańcuchu silnie rozgałęzionym, które wykazują jako homopolimery temperaturę zeszklenia poniżej 0°C, a najkorzystniej około –70°C, na przykład alkohole z syntezy okso. Również można stosować estry kwasu akrylowego zawierające składnik alkoholowy z grupami funkcyjnymi, jeżeli temperatura zeszklenia homopolimeru wynosi około –70°C. Definicję temperatury zeszklenia homopolimerów estrów akrylowych podano w Ind. Eng. Chem. 40, 1431 (1948).

Jako katalizatory stosuje się znane związki tworzące wolne rodniki rozpuszczalne w monomerze i wodzie, na przykład nadtlenek lauroilu lub nadtlenek siarczany potasowy.

Jako środki dyspergujące można stosować substancje powierzchniowo czynne, jak znane emulgatory rozpuszczalne w wodzie, koloidy ochronne lub ich mieszaniny.

Temperatura polimeryzacji wynosi zazwyczaj 40–70°C.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się polimery o drobnych ziarnach, które bez dodatku zmiekczaczy można walcować, prasować, rozdmuchiwać i wytłaczać z dodatkiem zwykłych stabilizatorów, przy czym uzyskuje się wyroby odporne na światło, wodę, powietrze i w znacznym stopniu na rozpuszczalniki, o dużej udarności z karbem. Otrzymywane kształtki są na skutek lepszej wzajemnej tolerancji składników kopolimeru bardziej przezroczyste niż wyroby z polichlorku winylu, modyfikowanego tylko elastomerami.

Jest jednak także możliwe przetwarzanie kopolimerów chlorku winylu, wytwarzanych sposobem według wynalazku, z dodatkiem monomerycznych lub polimerycznych zmiekczaczy.

W tablicy przytoczono kopolimery chlorku winylu otrzymane według przykładów porównawczych I, II i III, jak również według przykładów według wynalazku IV i V wraz z wartościami udarności z karbem i odporności termicznej według Vicata.

Przykład I (porównawczy) (kopolimeryzacja szczepiona chlorku i winylu z kauczukopodobnym

kopolimerem etylenu z propylenem) Do reaktora ze stali nierdzewnej o pojemności 40 litrów zaopatrzonego w mieszadło kotwiczne wprowadza się 17,9 części wagowych wody zdejonizowanej, 6,75 części wagowych 2% roztworu hydroksyetylocelulozy, 0,003 części wagowe soli sodowej kwasu dwuizobutylnaftalenosulfonowego, 0,485 części wagowych kauczukopodobnego kopolimeru etylenu z propylenem zawierającego 30% wagowych propylenem, o zredukowanej lepkości właściwej wynoszącej 2, i wtłacza się 7,5 części wagowych chlorku winylu w atmosferze beztlenowej. Po 4 godzinach mieszania w temperaturze 70°C zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 20°C. Następnie dodaje się 0,028 części wagowych nadtlenku lauroilu w 0,5 części wagowej chlorku winylu i miesza w ciągu godziny. Polimeryzacja rozpoczyna się po ogrzaniu zawartości reaktora do 50°C. Skoro ciśnienie w reaktorze obniży się do 2,5 atn, zawartość chłodzi się, odgazowuje i oddziela się drobnoziarnisty produkt, który następnie przemywa się i suszy. Produkt zawiera 7% wagowych elastomeru co ustalono na podstawie oznaczania zawartości chloru. Produkt można przetwarzać bez dodatku zmiekczacza.

Własności oznaczane przy użyciu kształtek znormalizowanych podano poniżej w porównaniu z twardym polichlorkiem winylu.

	Twardy PCW
Udarność z karbem w temperaturze 0°C	4 kGcm/cm ² 2,5
Udarność z karbem w temperaturze 20°C	5 kGcm/cm ² 3,5
Odporność termiczna według Vicata 82°C	85°C

Przykład II (porównawczy) (kopolimeryzacja chlorku winylu z akrylanem 2-etyloheksylovym sposobem jednostopniowym). Do reaktora ze stali nierdzewnej o pojemności 5 litrów wyposażonego w mieszadło kotwiczne wprowadza się 3 części wagowe wody zdejonizowanej, 0,25 części wagowych roztworu zawierającego 2% wagowe hydroksyetylocelulozy (eter hydroksypropylowo-metylowy celulozy o lepkości 15 centypuazów w temperaturze 20°C i o temperaturze żelowania 65°C; nazwa handlowa „Methocell” HG 65), 0,001 części wagowej soli sodowej kwasu dwuizobutylnaftalenosulfonowego i 0,0016 części wagowych nadtlenku lauryloilu, a następnie wtłoczono w atmosferze beztlenowej mieszaninę 1,400 części wagowych chlorku winylu i 0,100 części wagowych akrylanu 2-etyloheksylovego. Po półgodzinnym mieszaniu w temperaturze 20°C rozpoczyna się polimeryzacja przez ogrzanie zawartości reaktora do temperatury 50°C. Gdy ciśnienie w kotle spadnie do 2,5 atn, zawartość reaktora chłodzi się, odgazowuje i oddziela się drobnoziarnisty produkt, który następnie przemywa się i suszy. Produkt, który można przetwarzać bez dodatku zmiekczacza, zawiera 7% wagowych akrylanu 2-etyloheksylovego, co stwierdzono na podstawie oznaczania zawartości chloru.

Udarność z karbem w temperaturze 0°C 3 kGcm/cm²

Udarność z karbem w temperaturze 20°C

5 kGcm/cm²

Odporność termiczna według Vicata

72°C

Tablica

Kopolimer według przykładu	Skład kopolimeru	Udarność z karbem kGcm/cm ² w 0°C w 20°C		Odporność termiczna według Vicata °C
I (porównawczy)	chlerek winylu/kopolimer etylenu z propylenem (93:7)	4	5	82
II (porównawczy)	chlerek winylu/akrylan 2-etyloheksylovowy (93:7)	3	5	72
III (porównawczy)	chlerek winylu/akrylan 2-etyloheksylovowy 93,1 : 6,9)	5	12	72
IV (wg wynalazku)	chlerek winylu/akrylan 2-etyloheksylovowy/terpolimer etylenu z propylenem i dwucyklopentadienem (93:3,5:3,5)	9	24	82
V (wg wynalazku)	chlerek winylu/akrylan 2-etyloheksylovowy/terpolimer etylenu z propylenem i dwucyklopentadienem (93:1,7:5,3)	9	33	82
	twardy polichlorek winylu	2,5	3,5	85

Przykład III (porównawczy: sposób według niemieckiego wyłożonego opisu patentowego nr 1 132 725). Do emaliowanego reaktora o pojemności 150 litrów, zaopatrzonego w płaszcz grzejny, mieszadło propelerowe i dwuramienne urządzenie do zmiany kierunku strumienia cieczy skierowane do dołu, wprowadza się 99 części wagowych wody zdejonizowanej, 3,9 części wagowych roztworu zawierającego 2% wagowych hydroksyetylocelulozy (nazwa handlowa „Methocell HG 65”), 104 g żelatyny, 0,1 części wagowych alkoholu oleilowego, 3,64 części wagowych akrylanu 2-etyloheksylovowego i 0,06 części wagowych nadtlenku lauroilu. Reaktor zamyka się i trzykrotnie napełnia azotem, który usuwa się za każdym razem. Następnie dodaje się 7,28 części wagowych chlorku winylu. Zawartość reaktora miesza się w ciągu pół godziny, a następnie w ciągu godziny ogrzewa równomiernie

do temperatury 62°C i polimeryzuje wstępnie w ciągu 1 godziny. Następnie wpompowuje się 41,08 części wagowych chlorku winylu równomiernie w ciągu 3 godzin. Temperaturę zawartości kotła utrzymuje się na poziomie 62°C, aż ciśnienie w reaktorze obniży się do 4 atn. Wówczas całość chłodzi się do temperatury 20°C, odgazowuje i oddziela drobnoziarnisty produkt, który następnie przemywa się i suszy. Produkt zawiera 6,9% wagowych estru akrylowego, co stwierdzono na podstawie oznaczania zawartości chloru. Produkt można przetwarzać bez dodatku zmniejszacza.

Udarność z karbem w temperaturze 0°C 5 kGcm/cm²

Udarność z karbem w temperaturze 20°C 12 kGcm/cm²

Odporność termiczna według Vicata 72°C

Przykład IV (według wynalazku). Do emaliowanego reaktora o pojemności 150 litrów, zaopatrzonego w płaszcz grzejny, mieszadło propelerowe i dwuramiennie urządzenie do zmiany kierunku strumienia do dołu, wprowadza się 96 części wagowych wody zdejonizowanej, 7 części wagowych roztworu zawierającego 2% wagowe hydroksyetylocelulozy (nazwa handlowa „Methocell HG 65”), 0,1 część wagową alkoholu oleilowego, 1,82 części wagowych akrylanu 2-etyloheksyloвого i 1,82 części wagowych terpolimeru etylenu z propylenem i dwucyklopentadienem o lepkości zredukowanej wynoszącej 1,85, o zawartości propylenu wynoszącej 40% wagowych i zawartości dwucyklopentadienu wynoszącej 3% wagowych, oraz 0,6 części wagowych nadtlenku lauroilu. Reaktor zamyka się, trzykrotnie napełnia azotem, który usuwa się za każdym razem. Następnie dodaje się 7,28 części wagowych chlorku winylu. Zawartość reaktora miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C, a następnie ogrzewa równomiernie w ciągu 2,5 godziny do 62°C, po czym prowadzi się wstępną polimeryzację w ciągu 1 godziny. Następnie wpompowuje się równomiernie 41,08 części wagowych chlorku winylu w ciągu 3 godzin. Gdy ciśnienie w kotle obniży się do 4 atn, całość chłodzi się, odgazowuje i oddziela się drobnoziarnisty produkt, który przemywa się i suszy. Produkt zawiera 7,6% wagowych elastomeru i akrylanu łącznie, co stwierdzono na podstawie oznaczania zawartości chloru, można go przetwarzać bez dodatku zmniejszacza.

Udarność z karbem w temperaturze 0°C 9 kGcm/cm²

Udarność z karbem w temperaturze 20°C 24 kGcm/cm²

Odporność termiczna według

Vicata 82°C

Przykład V (według wynalazku). Postępuje się jak w przykładzie IV z tym, że stosuje się 2,73 części wagowych kopolimeru etylenu z propylenem i dwucyklopentadienem i 0,91 części wagowych akrylanu 2-etyloheksyloвого.

Udarność z karbem w temperaturze 0°C 9 kGcm/cm²

Udarność z karbem w temperaturze 20°C 33 kGcm/cm²

Odporność termiczna według Vicata 82°C

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów chlorku winylu o dużej udarności z karbem i równocześnie wysokiej odporności termicznej przez kopolimeryzację chlorku winylu z estrem kwasu akrylowego w wodnej emulsji lub w zawiesinie w obecności katalizatorów, emulgatorów i/lub stabilizatorów zawiesiny, jak również w obecności elastomeru, przy czym część chlorku winylu polimeryzuje się wstępnie łącznie z pozostałymi składnikami wyjściowymi, **znamienny tym**, że polimeryzuje się chlorek winylu z akrylanem alkilowym, zawierającym 5—15 atomów węgla w grupie alkilowej, użytym w ilości wynoszącej 2—6% wagowych w stosunku do ogólnej ilości składników wyjściowych, oraz w obecności 2—6% wagowych w stosunku ogólnej ilości składników wyjściowych kauczukopodobnego, przeważnie bezpostaciowego kopolimeru etylenu z propylenem, który zawiera 1—10% wagowych wbudowanego alifatycznego lub cykloalifatycznego węglowodoru, zawierającego dwa nie sprzężone wiązania podwójne.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kauczukopodobne kopolimery stosuje się terpolimery etylenu z propylenem i dwucyklopentadienem, które zawierają 1—10% wagowych dwucyklopentadienu, co odpowiada liczbie wiązań podwójnych wynoszącej 1,5—15 na 1000 atomów węgla.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako kauczukopodobne kopolimery stosuje się terpolimery etylenu z propylenem i węglowodorem o dwóch wiązaniach podwójnych, zawierające 20—90% wagowych, a najkorzystniej 30—60% wagowych propylenu.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako akrylan alkilowy stosuje się akrylan 2-etyloheksyloвого.

Dokonano jednej poprawki

