



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.01.77 (P. 195571)

Pierwszeństwo: 28.01.76 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1980

Int. Cl.<sup>2</sup>

C08F 2/20

C08F 14/06

Twórcy wynalazku: Béla Máriási, László Molnar, János Tóth, Imre Gulya,  
Miklós Nagy, Ervin Wolfram, Miklós Zrinyi, Gá-  
bor Kovács, László Jakzity

Uprawniony z patentu: Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika (Węgry)

### Sposób suspensyjnej homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji związków winylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób suspensyjnej homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji związków winylowych, zwłaszcza chlorku winylu. Istota sposobu według wynalazku spoczywa w tym, że w celu stabilizacji suspensji i/lub jako środek porotwórczy wprowadza się, ewentualnie razem ze znanymi koloidami ochronnymi, częściowo zhydrolizowane polioctany winylowe, które w fazie monomerycznej są przynajmniej w części koloidalnie rozpuszczalne i z których polioctany rozpuszczalne w wodzie strącają się ze swych roztworów wodnych pod wpływem działania temperatury oraz wykazują histerezę staceniową, natomiast nierozpuszczalne w wodzie, częściowo zhydrolizowane octany winylowe tworzą z dwufunkcyjnymi aldehydami żel.

Wiadomo, że w suspensyjnej homopolimeryzacji chlorku winylu jako stabilizator suspensji stosuje się koloidy ochronne, np. etery celulozy, polialkohole winylowe, a nadto sole metali alkalicznych polimeru utworzonego z bezwodnika maleinowego w stosunku molowym 1:1 ze styrenem lub octanem winylowym (patrz Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tom 14, strona 881).

W przypadku stosowania omówionych koloidów ochronnych w zwykłych warunkach polimeryzacji suspensyjnej nie można jednak otrzymać sproszkowanych produktów o strukturze porowatej. Wytwarzanie sproszkowanych produktów o poro-

2

watej budowie cząstek jest w specjalnych warunkach polimeryzacyjnych (stosowanie pewnych eterów celulozy, intensywne mieszanie w temperaturze poniżej 58°C) wprawdzie możliwe, jednakże budowa cząstek sproszkowanych produktów, otrzymanych tą drogą, nie może być uznana za optymalną.

Nadto znane jest zwiększanie porowatości sproszkowanych produktów polimeryzacji tą drogą, że oprócz znanych koloidów ochronnych dodaje się jeszcze sole alkanosulfonianów i/lub siarczanów alkilowych, utworzone z dwuwartościowymi lub wielowartościowymi metalami (patrz opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3706705 i brytyjski opis patentowy nr 1072812) lub niepełne estry kwasów tłuszczowych ze związkami wielowodorotlenowymi (patrz opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr. nr 3205204 i nr 3340243 oraz francuski opis patentowy nr 1369776). Stosowanie tych dodatków zwiększających porowatość, ma jednak tę wadę, że substancje dodatkowe pogarszają właściwości elektroizolacyjne i odporność cieplną sproszkowanego produktu oraz przeszkadzają w jego dalszym przetwarzaniu do postaci przezroczystych produktów końcowych.

Celem wynalazku jest zatem wytworzenie sproszkowanych i dysponujących polepszonymi właściwościami suchej kompozycji produktów polimerycznych na podstawie związków winylowych, zwłaszcza na podstawie chlorku winylu, które mogłyby

być stosowane korzystnie zarówno w technologii przetwórstwa zmiękczzonego jak i twardego poli-  
meru winylowego.

Stwierdzono, że sproszkowane polimery o po-  
wyższych właściwościach można otrzymać, jeśli  
w znanej technologii polimeryzacji suspensyjnej  
zamiast dotąd stosowanych koloidów ochronnych  
i środków porotwórczych jako dodatek stabilizu-  
jący i/lub porotwórczy wprowadza się częściowo  
zhydrolizowane i wykazujące wskutek warunków  
ich wytwarzania specjalną strukturę cząsteczkową,  
polioctany winylowe o stopniu zhydrolizowania  
30–92% molowych, z których rozpuszczalne w  
wodzie polioctany winylowe o zwykłym stopniu  
zhydrolizowania, to jest o stopniu zhydrolizowania  
65–92% molowych, i o zwykłej lepkości, to jest  
o lepkości 5–65 c P, dysponują punktem strącania  
w określonym przedziale temperaturowym, miano-  
wicie w temperaturze 30–90°C, natomiast nieroz-  
puszczalne w wodzie polioctany winylowe, zhy-  
drolizowane w 30–65% molowych tworzą z dwu-  
funkcyjnymi aldehydami żel, a ponadto ewentual-  
nie wprowadza się również znane dyspergatory.

Sposób suspensyjnej homopolimeryzacji lub ko-  
polimeryzacji związków winylowych, zwłaszcza  
chlorku winylu, polega według wynalazku na tym,  
że w przeliczeniu na ilość stosowanych monome-  
rów w polimeryzacji tej jako dodatek stabilizu-  
jący i/lub porotwórczy wprowadza się ewentual-  
nie łącznie ze znanymi dyspergatorami 0,05–0,3%  
wagowych, korzystnie 0,08–0,15% wagowych, czę-  
ściowo zhydrolizowanych polioctanów winylo-  
wych o stopniu zhydrolizowania 30–92% molo-  
wych, z których rozpuszczalne w wodzie poliocta-  
ny winylowe o stopniu zhydrolizowania 65–92%  
molowych i lepkości 5–65 c P dysponują punk-  
tem strącania w przedziale temperaturowym 30–  
90°C, natomiast nierozpuszczalne w wodzie po-  
lioctany winylowe, zhydrolizowane w 30–65%  
molowych tworzą z dwufunkcyjnymi aldehydami  
żel.

Nadające się do stosowania w sposobie według  
wynalazku, dysponujące omówionymi właściwoś-  
ciami, częściowo zhydrolizowane polioctany winy-  
lowe można wytwarzać, podając polioctan winy-  
lowy w fazie żelowej hydrolizie katalizowanej lú-  
giem. Tę hydrolizę prowadzi się tak, że polioctan  
winylowy hydrolizuje się w mieszaninie rozpusz-  
czalnikowej, zawierającej co najmniej 50% obje-  
tościowych a co najwyżej 98% objętościowych  
niepolarnego rozpuszczalnika organicznego oraz  
uzupełniającej do 100% objętościowych ilość polar-  
nego rozpuszczalnika organicznego, i w której to  
mieszaninie jest rozpuszczonych co najmniej 5%  
wagowo (objętościowych a co najwyżej 60% wa-  
gowo) objętościowych polioctanu winylu oraz  
przynajmniej wodorotlenek metalu alkalicz-  
nego i/lub wodorotlenek metalu ziem alkalicznych  
w ilości co najmniej 0,1% wagowo/objętościowych  
a co najwyżej 10% wagowo/objętościowych [% wa-  
gowo/objętościowe: ciężar/objętość · 100, wyrażone  
w g/100 ml]. Wskutek działania katalizatora lúgo-  
wego polioctan winylu w fazie żelowej w tempe-  
raturze 10–80°C hydrolizuje częściowo.

W ten sposób wytworzone, częściowo zhydrolizo-

wane polioctany winylowe, których stopień zhy-  
drolizowania wynosi 65–92% molowych, są roz-  
puszczalne w wodzie i tracą się ze swych roz-  
tworów wodnych pod wpływem działania tempe-  
ratury 30–95°C, nadto wykazują one właściwość  
histerezy strąceniowej, to znaczy strącanie jest  
nieodwracalne, bo częściowo zhydrolizowany po-  
lioctan winylowy w przypadku ponownego ochłó-  
dzenia układu dopiero po dłuższym czasie rozpusz-  
cza się ponownie w wodzie. (Należy przy tym  
zauważyć, że u znanych ze stanu techniki, części-  
owo zhydrolizowanych polioctanów winylowych  
nie daje się zaobserwować tego zjawiska histere-  
zy strąceniowej).

Poza tym polimeryzację suspensyjną prowadzi  
się analogicznie jak w znanych sposobach.

Zalety sposobu według wynalazku można ująć  
następująco:

a) w porównaniu ze stosowanymi w stanie tech-  
niki rodzajami polialkoholu winylowego stosowa-  
ne w sposobie według wynalazku, częściowo zhy-  
drolizowane polioctany winylowe wykazują dzia-  
łanie już przy znacznie niższych stężeniach, dzięki  
czemu rośnie wytrzymałość cieplna polimerów wi-  
nylowych, wytworzonych sposobem według wyna-  
lazku.

b) Dzięki stosowanym w sposobie według wyna-  
lazku, częściowo zhydrolizowanym polioctanom  
winylowym jest możliwe, bez wprowadzania do-  
datków zwiększających porowatość, wytwarzanie  
polimerów winylowych, wykazujących optymalną  
strukturę cząstek, wysoką wchłaniania zmiekcza-  
cza, wąski zakres podziału wielkości ziarna i wy-  
soki ciężar nasypowy.

c) Stosowane w sposobie według wynalazku,  
częściowo zhydrolizowane polioctany winylowe  
można ewentualnie wprowadzać także ze stabiliza-  
torami innego rodzaju niż dodatki zwiększające  
porowatość.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej spo-  
sób według wynalazku.

Przykład I. a) Polimeryzację prowadzi się w  
kwasoodpornym autoklawie o użytkowej pojem-  
ności 5 litrów, wyposażonym w mieszadło wiśni-  
kowe. W autoklawie umieszcza się 2850 g zdejoni-  
zowanej wody, 1,5 g częściowo zhydrolizowanego  
polioctanu winylowego (o stopniu zhydrolizowania  
65,7%, lepkości 10 c P w 4% roztworze w tempe-  
raturze 20°C i o punkcie strącania 63°C w 1%  
roztworze wodnym) oraz 1,5 ml w 30% roztworu  
nadtlenodwęglanu izopropylowego w ksylenie.

Następnie przed próżnią wtłacza się przez zawór za  
pomocą poduszki azotowej 1500 g wodorku winylu.  
Po zakończeniu dodawania doprowadza się ilość  
obrotów mieszadła do wartości 700 obrotów/minu-  
tę, wodę grzejną z termostatów, należących do  
urządzenia badawczego, podłącza się do autokla-  
wu, utrzymując w ten sposób temperaturę poli-  
meryzacji  $53 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Polimeryzację tę kontynu-  
uje się do spadku ciśnienia o 2 atmosfery, licząc  
od najwyższego ciśnienia, dającego się zmierzyć  
w autoklawie.

b) Postępuje się analogicznie jak w punkcie a),  
lecz zamiast tam stosowanego dyspergatora wpro-  
wadza się 1,5 g częściowo zhydrolizowanego poli-

octanu winylowego o stopniu zhydrolizowania 66,6%, o lepkości 12 cP zmierzonej w 4% roztworze w temperaturze 20°C i o punkcie strącania 42°C w 1% roztworze wodnym.

c) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz zamiast tam omówionego dyspergatora stosuje się 1,5 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego o stopniu zhydrolizowania 85,5%, o lepkości 12 cP w 4% roztworze w temperaturze 20°C i o punkcie strącania 74°C w 1% roztworze wodnym.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I a), lecz wprowadza się tylko połowę ilości tam omówionego dyspergatora a drugą połowę ilości (0,75 g) zastępuje się hydroksymetylocelulozą.

Przykład III. (Porównawczy)

a) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I a), lecz zamiast podanego tam dyspergatora wprowadza się 1,8 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego, nie strącającego się z roztworów wodnych przez podwyższanie temperatury, wykazującego stopień zhydrolizowania 78,8%, oraz wykazującego lepkość 33,4 cP w 4% roztworze wodnym (o nazwie handlowej COHSENOŁ KH-17, produkt japońskiej firmy NIPPON).

b) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I a) lecz zamiast tam omówionego dyspergatora wprowadza się 1,8 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego, nie wykazującego punktu strącania i mającego stopień zhydrolizowania 79,2%, oraz lepkość 52 cP zmierzoną w temperaturze 20°C w 4% roztworze (polioctan o nazwie UL-250, produkt japońskiej firmy UNITIKA).

c) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I a), lecz zamiast stosowanego tam dyspergatora wprowadza się 1,8 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego, nie wykazującego punktu strącania mającego stopień zhydrolizowania 88% oraz lepkość 21 cP zmierzoną w temperaturze 20°C w 4% roztworze (polioctan o nazwie GM-14, produkt japońskiej firmy NIPPON).

d) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie

I a), lecz zamiast stosowanego tam dyspergatora wprowadza się 1,8 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego, nie wykazującego punktu strącania a mającego stopień zhydrolizowania 86,4% oraz lepkość 49 cP zmierzoną w temperaturze 20°C w 4% roztworze (polioctan o nazwie UP-240, produkt japońskiej firmy UNITIKA).

Przykład IV. a) Postępując analogicznie jak w przykładzie III a), lecz zamiast tam stosowanych 1,8 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego wprowadza się tylko 1,5 g i równocześnie jako dodatek porotwórczy dodaje się do autoklawu 1,5 g polioctanu winylu według wynalazku, zhydrolizowanego w 53,3% molowych.

b) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie IV a), lecz jako dodatek porotwórczy stosuje się polioctan winylowy według wynalazku, zhydrolizowany w 46,8% molowych.

c) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie III b), lecz zamiast tam stosowanych 1,8 g częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego wprowadza się tylko 1,5 g i dodatkowo jako dodatek porotwórczy wprowadza się częściowo zhydrolizowany polioctan winylowy według przykładu IV a) w podanej tam ilości.

d) Postępuje się analogicznie jak w przykładzie IV a), lecz zamiast tam stosowanego polioctanu winylowego, wykazującego stopień zhydrolizowania 78,8% molowych, wprowadza się hydroskymetylocelulozę.

Przykład V. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I a), lecz zamiast tam omówionego, częściowo zhydrolizowanego polioctanu winylowego wprowadza się hydroksymetylocelulozę.

Wyniki badań sproszkowanego polichlorku winylu, wytworzonego według przykładów I a)—c), II, III a)—d), IV a)—d) i V zestawiono w podanej niżej tabeli.

Z powyższej tabeli wynika, że w przypadku stosowania w 65—92% molowych zhydrolizowanego polioctanu winylowego bez dodatkowych substancji pomocniczych otrzymuje się sproszkowany polichlorek winylu o wysokim ciężarze na-

TABLICA

| Przykład | Ciężar nasypowy [g/l] | Wchłaniałość zmiękczacza [%] | Podział wielkości ziarna (%) |       |        |         |         |         |         |
|----------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
|          |                       |                              | 0—63                         | 63—90 | 90—125 | 125—160 | 160—200 | 200—250 | >250 μm |
| I a)     | 458                   | 27,9                         | 2,0                          | 3,5   | 28,8   | 53,5    | 25,0    | —       | —       |
| I b)     | 420                   | 31,9                         | 2,0                          | 3,0   | 22,5   | 55,0    | 17,0    | 0,5     | —       |
| I c)     | 480                   | 31,6                         | 1,0                          | 1,5   | 7,5    | 39,0    | 44,0    | 7,0     | —       |
| II       | 456                   | 28,6                         | —                            | 5,5   | 37,5   | 44,0    | 12,5    | 0,5     | —       |
| III a)   | 388                   | 15,2                         | 2,5                          | 6,5   | 19,5   | 22,5    | 27,0    | 19,0    | 3,0     |
| III b)   | 375                   | 17,0                         | 3,5                          | 4,0   | 21,0   | 27,0    | 21,0    | 17,0    | 6,0     |
| III c)   | 392                   | 18,7                         | —                            | —     | 14,5   | 35,5    | 38,0    | 8,0     | 4,0     |
| III d)   | 380                   | 14,8                         | 0,5                          | 6,0   | 7,5    | 33,5    | 45,0    | 7,0     | 0,5     |
| IV a)    | 410                   | 27,4                         | 5,0                          | 17,0  | 39,0   | 30,0    | 9,0     | —       | —       |
| IV b)    | 398                   | 28,1                         | 3,5                          | 8,0   | 29,5   | 45,0    | 9,5     | 4,5     | —       |
| IV c)    | 389                   | 29,1                         | 3,0                          | 17,0  | 27,5   | 43,0    | 8,0     | 1,5     | —       |
| IV d)    | 505                   | 31,2                         | 3,0                          | 9,0   | 23,0   | 64,0    | 1,0     | —       | —       |
| V        | 468                   | 28,4                         | 2,5                          | 8,0   | 18,5   | 56,5    | 14,0    | 0,5     | —       |

sypowym i o wyższej wchłaniałości zmiękczacza, niż to ma miejsce w przypadku stosowania znanych ze stanu techniki, częściowo zhydrolizowanych polioctanów winylowych. Nadto widać z tablicy, że w 30—65% molowych zhydrolizowane polioctany winylowe, jeśli są wprowadzane jako dodatki porotwórcze, zwiększają ciężar nasypowy a także wchłaniałość zmiękczacza w sprószkowanym polichloroku winylu. W przypadku wyłącznego stosowania koloidu ochronnego uzyskuje się niższe wartości.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób suspensyjnej homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji związków winylowych, zwłaszcza

chlorku winylu, **znamienny tym**, że w przeliczeniu na ilość stosowanych monomerów w polimeryzacji tej jako dodatek stabilizujący i/lub porotwórczy wprowadza się, ewentualnie łącznie ze znanymi dyspergatorami, 0,05—0,3% wagowych, korzystnie 0,08—0,15% wagowych, częściowo zhydrolizowanych polioctanów winylowych o stopniu zhydrolizowania 30—92% molowych, z których rozpuszczalne w wodzie polioctany winylowe o stopniu zhydrolizowania 65—92% molowych i o lepkości 5—65 c P dysponują punktem strącania w przedziale temperaturowym 30—90°C, natomiast nierozpuszczalne w wodzie polioctany winylowe, zhydrolizowane w 30—65% molowych, tworzą z dwufunkcyjnymi aldehydami żel.