

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

54244

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

Zgłoszono: 28. X. 1965 (P 111 395)

Pierwszeństwo: 20. II. 1965 Niemiecka  
Republika  
Federalna

Opublikowano: 5. XII. 1967

64,3/30  
Kl. 39 ~~39/30~~

MKP C 08 f

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

3/30

Współtwórcy wynalazku: dr Karl-Heinz Diessel, dr Gerhard Bier,  
dr Werner Trautvetter, dr Robert Büning

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Nie-  
miecka Republika Federalna)

## Sposób wytwarzania polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu o podwyższonej temperaturze mięknięcia

1

Znany jest sposób polimeryzacji chlorku winylu w temperaturze około 50°C w obecności czterowodorofuranu. W tych warunkach czterowodorofuran ulega wbudowaniu w łańcuch polimeru, na skutek czego powstaje kopolimer składający się w 95–98% z chlorku winylu i w 2–5% z czterowodorofuranu. Znany jest również sposób polimeryzacji chlorku winylu w temperaturze od 0°C do 60°C w obecności 0,25 do 2% molowych cyklicznych eterów lub ketonów oraz nitrilu kwasu azoizomasłowego w charakterze katalizatora. W tym sposobie polimeryzacji otrzymuje się polimery częściowo krystaliczne i częściowo bezpostaciowe. Ponadto znany jest sposób prowadzenia polimeryzacji chlorku winylu w niskich temperaturach, w obecności katalizatorów metaloorganicznych rozpuszczonych w cyklicznych eterach lub ketonach.

W znanym sposobie polimeryzacji chlorku winylu w rozpuszczalnikach w wodzie układach redoks, w obecności alkoholi alifatycznych użytych w ilości od około 8% do około 20% wagowo w stosunku do monomeru, otrzymuje się — przy stopniu przemiany powyżej 80% — polimery o wysokiej lepkości, na przykład  $\eta_{wzgl.} = 5,3$ . Tak wysoka lepkość zwykle nie jest pożądana. Lepkość tę można obniżyć zwiększając ilość wprowadzonego do układu alkoholu alifatycznego, lecz jednocześnie powstają trudności techniczne wynikające z faktu, że produktów końcowych nie otrzy-

2

muje się w postaci proszku. Polimeryzacja nie zachodzi, jeżeli alkohole alifatyczne zastąpi się całkowicie eterem lub ketonem.

Obecnie stwierdzono, że polimeryzację chlorku winylu za pomocą rozpuszczalnych w wodzie układów redoks, w obecności zwykle w tym celu stosowanych alkoholi alifatycznych użytych w ilości od około 8% do około 20% wagowo w stosunku do chlorku winylu, można przeprowadzać w znany sposób w obecności dodatku eterów lub ketonów, których ilość wynosi około 5 do 50% wagowo, najkorzystniej 5 do 40% wagowo w stosunku do ilości użytych alkoholi.

Nieoczekiwanie przy tym stwierdzono, że polimery wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują wyższą wytrzymałość termiczną według Vicata i niższe lepkości w porównaniu z polimerami wytwarzanymi bez dodatku eterów lub ketonów. Skutki te występują szczególnie wyraźnie przy stopniu przemiany polimeryzacji powyżej 30%.

Jako eter stosuje się z powodzeniem eter dwualkilowy o grupach alkilowych zawierających po 1 do 8 atomów węgla, zwłaszcza eter etylowy, ponadto eter cykliczny, zwłaszcza czterowodorofuran lub dioksan; jako ketony — ketony alifatyczne o grupach alkilowych zawierających po 1 do 8 atomów węgla, zwłaszcza aceton lub keton metylowoetylowy, albo ketony cykloalifatyczne, zwłaszcza cyklopentanon lub cykloheksanon.

Polimeryzację przeprowadza się w znany sposób w temperaturze od około 0°C do około -60°C, najkorzystniej w temperaturze od -10°C do -30°C. Szczególnie korzystne w sposobie według wynalazku jest prowadzenie polimeryzacji o stopniu przemiany powyżej 30% w obracających się poziomo cylindrycznych zbiornikach zawierających elementy rozdrabniające lub w zbiornikach wyposażonych w mieszadła ścinające.

Sposobem według wynalazku można przeprowadzać również kopolimeryzację z komonomerami chlorku winylu, na przykład z estrami winylowymi jak octan winylu, propionian winylu, stearynian winylu lub fenylloctan winylu; z estrami kwasu akrylowego jak akrylan etylu albo akrylan etylohoheksyloxy; z estrami kwasu itakonowego jak ester dwumetylowy kwasu itakonowego; albo z olefinami jak etylen lub propylen, przy czym otrzymuje się kopolimery chlorku winylu, które również odznaczają się podwyższonymi temperaturami mięknięcia i mniejszymi lepkościami względnymi.

Przykład I (porównawczy). W niklowym autoklawie o średnicy 110 mm i pojemności 2 l umieszcza się 8 kul ze stali V2A o średnicy 35 mm, 500 g chlorku winylu, 50 g metanolu oraz jako katalizator 0,7 g kwasu askorbinowego, 2 ml 35%-owego wagowo roztworu  $H_2O_2$  i 0,8 ml 1%-owego wagowo roztworu  $Fe(SO_4)_3$ . Autoklaw obraca się w kąpieli oziębiającej o temperaturze -15°C, z szybkością 50 obr./min, co odpowiada szybkości obwodowej 17,3 m/min, przez okres 15 godzin. Stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 88%, lepkość względna 1%-owego wagowo roztworu otrzymanego produktu (w cykloheksanone w temperaturze 20°C) 5,3; wytrzymałość cieplna według Vicata (obciążenie 5 kp) 96°C.

Przykład II. Polimeryzację przeprowadza się w warunkach podanych w przykładzie I, stosując dodatek 10 g eteru etylowego. Po 15 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 80%, lepkość względna 3,1 i wytrzymałość cieplna według Vicata 101°C.

Przykład III. Polimeryzację przeprowadza się w takich samych warunkach jak w przykładzie I z tym, że dodatkowo wprowadza się 10 g czterowodorofuranu. Po 15 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 85%, lepkość względna produktu 3,3 oraz wytrzymałość cieplna według Vicata 102°C.

Przykład IV. Polimeryzację przeprowadza się w takich samych warunkach jak w przykładzie I z tym, że dodatkowo wprowadza się 20 g czterowodorofuranu. Po 15 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 80%, lepkość względna produktu 2,9 i wytrzymałość cieplna według Vicata 104°C.

Przykład V. Polimeryzację przeprowadza się w identycznych warunkach jak w przykładzie I z tym, że dodatkowo wprowadza się 20 g dioksanu. Po 15 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 82%, lepkość względna 3,0 i wytrzymałość cieplna według Vicata 102°C.

Przykład VI. Polimeryzację przeprowadza się w warunkach podanych w przykładzie I sto-

suując dodatek 20 g acetonu. Po 15 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 78%, lepkość względna 3,2 i wytrzymałość cieplna według Vicata 102°C.

5 Przykład VII. Polimeryzację przeprowadza się w warunkach podanych w przykładzie I stosując dodatek 20 g cykloheksanonu. Po 15 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 72%, lepkość względna otrzymanego produktu 3,3 oraz wytrzymałość cieplna według Vi-

10 cata 101°C.  
Przykład VIII (porównawczy). Polimeryzację przeprowadza się w warunkach podanych w przykładzie I z tym, że jako komonomer dodaje się 50 g octanu winylu. Po 20 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 92%, lepkość względna otrzymanego kopolimeru 3,5, wytrzymałość cieplna według Vicata 83°C.

Przykład IX. Polimeryzację przeprowadza się w warunkach podanych w przykładzie I stosując jako dodatek 50 g octanu winylu i 20 g czterowodorofuranu. Po 20 godzinach stopień przemiany polimeryzacyjnej wynosi 90%, lepkość względna 2,9 i wytrzymałość cieplna według Vi-

25 cata 87°C.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu o podwyższonej 30 temperaturze mięknięcia na drodze polimeryzacji chlorku winylu albo chlorku winylu i komonomeru za pomocą rozpuszczalnych w wodzie układów redoks, w temperaturze od 0°C do -60°C, najkorzystniej zaś w temperaturze od -10°C do -30°C, w obecności zwykle w tym celu stosowanych alkoholi alifatycznych użytych w ilości 8-20% wagowo w stosunku do monomerów, **znamienny tym**, że polimeryzację przeprowadza się w obecności eterów i/lub ketonów, których całkowita ilość wynosi około 5 do 50% wagowo, najkorzystniej 5 do 40% wagowo w stosunku do ilości użytych alkoholi.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się eter dwualkilowy o grupach alkilowych zawierających po 1 do 8 atomów węgla, zwłaszcza eter etylowy albo etery cykliczne zwłaszcza czterowodorofuran lub dioksan.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, 50 że stosuje się ketony alifatyczne o grupach alkilowych zawierających po 1 do 8 atomów węgla, zwłaszcza aceton lub keton metylo-etylowy albo ketony cykloalifatyczne zwłaszcza cyklopentanon lub cykloheksanon.
4. Sposób według zastrz. 1-3, **znamienny tym**, 55 że polimeryzację lub kopolimeryzację o stopniu przemiany powyżej 30% przeprowadza się w obracających się poziomo cylindrycznych zbiornikach zawierających elementy rozdrabniające lub w zbiornikach wyposażonych w mieszadła ścinające.
5. Sposób według zastrz. 1-4, **znamienny tym**, 60 że polimeryzację przeprowadza się jako kopolimeryzację z octanem winylu jako komonomerem.