



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41186

Kl. 39 ^{64, 3/30} ~~25/01~~

VEB Chemische Werke Buna *)

Schkopau, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania polimerów i kopolimerów chlorku winylu **metodą polimeryzacji zawiesinowej**

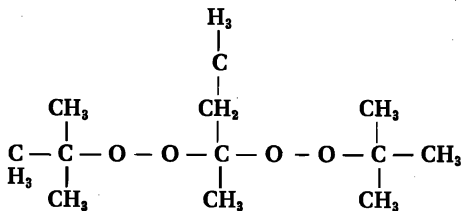
Patent dodatkowy do patentu nr 41185

Patent trwa od dnia 6 grudnia 1956 r.

W patencie nr 41185 opisano sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu metodą polimeryzacji zawiesinowej w środowisku wodnym, w obecności rozpuszczalnych w wodzie soli sodowych kopolimerów styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego w stosunku molowym 1 : 1 jako stabilizatorów zawiesinowych oraz mieszanych bezwodników organicznych kwasów nadsiarkowych z kwasami organicznymi, zwłaszcza nadtlenku acetylocykloheksanosulfonowego jako katalizatorów polimeryzacji. Dalsze badania wykazały i to stanowi istotę wynalazku, że stosując w procesie polimeryzacji tak zwany katalizator mieszany składający się z kilku katalizatorów uzyskuje się korzystne efekty.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr Arnd Illoff.

W literaturze fachowej odnośnie procesu polimeryzacji, na przykład styrenu, znajdują się wzmianki o mieszanych katalizatorach, składających się z kilku katalizatorów, np. z nadtlenku benzoilu i innego organicznego nadtlenku np. nadbenzoesanu III-rzęd. butylu, dwunadtalanu dwu-III-rzęd. butylu lub 2,2-dwu-III-rzęd.-butylonadtlenobutanu o wzorze:



w których nadtlenek benzoilu rozpoczyna polimeryzację, a drugi katalizator zakańcza ten proces.

Takie mieszane katalizatory winno stosować się w ilości około 0,1 — 0,5%, w przeliczeniu na monomery. Ilości te są jednak większe od tych ilości, które potrzebne są do polimeryzacji chlorku winylu, wskutek czego otrzymywane polimery należy dokładnie oczyszczać, w celu usunięcia możliwie jak największej ilości produktów rozkładu nadtlenu i resztek nierozłożonych nadtlenu. W wielu przypadkach jest to niemożliwe, na skutek czego polimery posiadają złą odporność termiczną, gdyż obecność w polimerze rodników, powstających z rozkładu nadtlenu, przyspiesza termiczny rozkład tych polimerów.

Te mieszane katalizatory stosuje się szczególnie do polimeryzacji styrenu i jego pochodnych ze względu na wysoką temperaturę rozkładu poszczególnych katalizatorów.

Temperatura rozkładu nadtlenu benzoilu wynosi około 80° — 90°, innych zaś zawartych w mieszaninie nadtlenu, temperatury rozkładu są jeszcze wyższe. Ponieważ polimeryzację styrenu prowadzi się w temperaturze 80° — 90°, która odpowiada temperaturze rozkładu nadtlenu benzoilu, polimeryzacja styrenu przebiega z dostatecznie dużą szybkością.

W przypadku chlorku winylu nie można jednak stosować omówionych wyżej mieszanych katalizatorów z nadtlenu benzoilu, ponieważ polimeryzację chlorku winylu prowadzi się w temperaturze 40° — 50°, a temperatury rozkładu poszczególnych składników katalizatora mieszanego leżą znacznie wyżej.

W sposobie według wynalazku jako katalizator mieszany stosuje się nadtlenek acetylocykloheksanosulfonowy z nitrylem kwasu azodwuzomaskowego. Nadtlenek acetylocykloheksanosulfonowy, którego temperatura rozkładu jest bardzo niska, a mianowicie w granicach 30° — 70°, rozpoczyna proces polimeryzacji już w temperaturze 40°, podczas gdy nitryl kwasu azodwuzomaskowego, którego temperatura rozkładu jest wyższa, zakańczą ten proces w temperaturze 50°.

Ilość katalizatora, jaką stosuje się w sposobie według wynalazku, wynosi 0,08% w przeliczeniu na chlorek winylu, przy czym na ilość tę przypada 0,03% nadtlenu acetylocykloheksanosulfo-

nylu resztę zaś stanowi nitryl kwasu azodwuzomaskowego. Ilość ta jest tak mała, że nie wywiera żadnego pogarszającego wpływu na termiczną odporność polimerów, a nawet przeciwnie, przy stosowaniu omówionego wyżej katalizatora otrzymuje się polimery o termicznej odporności, znacznie przewyższające te, które otrzymuje się przy stosowaniu na przykład tylko 0,5% nadtlenu benzoilu lub tylko 0,5% kwasu azodwuzomaskowego. Pod termiczną odpornością należy rozumieć zachowywanie się polimerów przy walcowaniu na gorąco. Im wytrzymalszy polimer, tym dłużej daje się obrabiać na gorących walcach, zanim nastąpi zabarwienie lub przyklejenie polimeru do walców.

Przy stosowaniu samego nitrylu kwasu azodwuzomaskowego w ilości jaką stosuje się w katalizatorze wyżej omówionym, proces polimeryzacji praktycznie nie przebiega, ponieważ ilość ta jest za mała.

Również przy stosowaniu samego nadtlenu acetylocykloheksanosulfonowy w takiej ilości, jaką stosuje się w wyżej omówionym katalizatorze nie uzyskuje się pożądanego efektu. Polimeryzacja w temperaturze 50° i wyżej nie będzie całkowicie przebiegała do końca, ponieważ katalizator często przed zakończeniem procesu jest już w stanie rozkładu. Dopiero zastosowanie obu tych katalizatorów przynosi skutek.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania polimerów i kopolimerów chlorku winylu metodą polimeryzacji zawieszinowej w środowisku wodnym, w obecności rozpuszczalnych w wodzie soli kopolimerów styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego jako stabilizatorów zawieszinowych oraz mieszaniny organicznych związków jako katalizatorów polimeryzacji według patentu nr 41185 znamieny tym, że jako katalizator polimeryzacji stosuje się mieszaninę nadtlenu acetylocykloheksanosulfonowego i nitrylu kwasu azodwuzomaskowego.

V E B C h e m i s c h e W e r k e B u n a

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych