

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

50880

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 13. X. 1962 (P 99 834)

Pierwszeństwo: 18. X. 1961 dla zastrz. 1—3
Wielka Brytania

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 39 ^{67, 27/02} ~~39, 01~~

MKP C 08 f 27/02

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania chlorowanego polichlorku winylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania chlorowanych polimerów chlorku winylu.

Żywicę winylową znajdują szerokie zastosowanie w postaci arkuszy, powłok, wytłaczanych wyrobów i tak dalej. Wiadomo, że niektóre właściwości żywic takie jak odporność na działanie wysokiej temperatury umożliwiającą obróbkę plastyczną na gorąco, można polepszyć przez chlorowanie żywic do wyższej zawartości chloru, od tej jaką posiada polichlorek winylu. Znane jest również wytwarzanie chlorowanego polichlorku winylu przez przeprowadzanie gazowego chloru przez roztwór lub zawiesinę polichlorku winylu i zwiększenie prędkości reakcji za pomocą naświetlania promieniowaniem działającym fotochemicznie. Proponowano również chlorowanie mieszaných żywic o dużej zawartości polichlorku winylu, w obecności katalizatorów tworzących wolne rodniki, takich jak nadtlenki dwuacylu na przykład dwutlenek dwubenzoylu, korzystnie również w obecności promieni o działaniu fotochemicznym.

Foto-chlorowanie polichlorku winylu w roztworze jest odpowiednio szybkie, lecz ma tę wadę, że wymaga dużych ilości rozpuszczalników organicznych, trudnych następnie do usunięcia. Większość rozpuszczalników w pewnej mierze ulega chlorowaniu podczas reakcji, powodując straty chloru. Foto-chlorowanie zawiesiny polichlorku winylu w wodnym środowisku nie posiada tych

2

wad, lecz w skali przemysłowej nastęca trudności, gdyż zawiesina ta jest stosunkowo nieprzeźroczysta, co powoduje niedostateczne naświetlenie wszystkich jej części.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że zawiesiny polichlorku winylu w wodnym środowisku można stosunkowo szybko chlorować gazowym chlorem, nawet w nieobecności promieniowania działającego fotochemicznie pod warunkiem, że podczas reakcji w strefie reakcyjnej będzie się znajdować mała ilość tlenu. Jest to tym bardziej nieoczekiwane, że w dotychczasowych metodach chlorowania polichlorku winylu w obecności światła niedopuszczalne były nawet nieznaczne ilości tlenu i przedsiębrano kroki mające na celu usunięcie tlenu z urządzenia za pomocą obojętnego gazu, przed rozpoczęciem reakcji chlorowania.

Według wynalazku sposób wytwarzania chlorowanego polichlorku winylu polega na wprowadzaniu gazowego chloru do wodnej zawiesiny polichlorku winylu w obecności tlenu.

Pod określeniem polichlorek winylu rozumie się w tym przypadku homopolimery chlorku winylu i kopolimery chlorku winylu z octanem winylu, zawierające co najmniej 70% wagowo chlorku winylu.

Zawartość substancji stałej w zawiesinie, która ma być chlorowana, nie jest krytyczna, lecz korzystnie jest gdy wynosi 10—40% wagowych dla

homopolimerów chlorku winylu, a 5—30% wagowych dla kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu, ponieważ kopolimery mają niższe temperatury mięknienia i w wyższych stężeniach są skłonne do tworzenia agregatów. Proces prowadzony sposobem według wynalazku przebiega dość szybko w nieobecności promieniowania o działaniu fotochemicznym. Można jednak promieniowanie doprowadzać do strefy reakcyjnej, jeżeli zawiesiny zawierają mało substancji stałych i są wskutek tego dostatecznie przezroczyste.

Chlorowanie można prowadzić w obecności dodatkowych substancji, o ile to jest pożądane. Te dodatkowe substancje można stosować na przykład w celu regulowania gęstości fazy wodnej zawiesiny lub napięcia międzyfazowego faz zawiesiny. Na przykład w zawieszynie mogą znajdować się czynniki powierzchniowo czynne i (albo) sole, które nie wywierają szkodliwego działania na reakcję chlorowania lub na chlorowany produkt, na przykład sole metalu alkalicznego i metalu ziem alkalicznych, takie jak chlorek sodowy, chlorek potasowy, chlorek wapniowy i ich mieszaniny. Można również stosować kwas solny, oprócz utworzonego podczas chlorowania, który ma szczególnie korzystnie działanie nawilżające w stosunku do polichlorku winylu i produktu chlorowania.

W sposobie według wynalazku można stosować każdą zawiesinę polichlorku winylu w wodnym środowisku, na przykład można dyspergować granulowany polichlorek winylu przez zmieszanie w wodzie lub w kwasie solnym. Można dodać czynnik dyspergujący, lecz nie jest to niezbędne. Jeżeli jest to pożądane, można dodać czynnik spęczniający cząstki polichlorku winylu, w celu ułatwienia bardziej jednolitego chlorowania. Można również utworzyć lateks przez polimeryzowanie chlorku winylu w obecności wody, czynnika dyspergującego i katalizatora polimeryzacji w sposób znany dla polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu. Inny sposób wytwarzania lateksu polega na rozpuszczeniu chlorku winylu w rozpuszczalniku organicznym i emulgowaniu roztworu w wodzie. Otrzymany lateks można zażyć przed poddaniem procesowi chlorowania, przez oddestylowanie większej części rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w próżni, podczas mieszania, lateksu. Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny, gdy stosuje się lateks z polichlorku winylu, ponieważ lateks w wysokim stopniu nie przepuszcza światła i wskutek tego trudno go chlorować znanym sposobem za pomocą fotochlorowania.

W procesie według wynalazku można tlen dostarczać do strefy reakcyjnej przez wprowadzenie samego tlenu gazowego lub powietrza lub związku, z którego tlen w warunkach reakcji zostaje uwolniony. Takimi związkami są: nadtlenuk wodoru, wodoronadtlenki alkilu i nadtlenuki dwualkilu. Tlen lub związek dostarczający tlen może być wprowadzany do strefy reakcyjnej okresowo lub w sposób ciągły. Doprowadzanie w sposób ciągły odznacza się tą korzyścią, że zabezpiecza przed

okresowym brakiem tlenu. Stwierdzono, że gdy występuje taki brak tlenu, szybkość reakcji spada, zaś podnosi się, gdy tylko dostarczanie tlenu zwiększy się.

Gdy stosuje się nadtlenuk wodoru, uwalnia się z niego w strefie reakcyjnej potrzebny tlen. Jeżeli źródło nadtlenuku wodoru zostaje odcięte, szybkość chlorowania zmniejsza się, gdy nadtlenuk rozłoży się. Gdy dodany zostanie nadtlenuk wodoru, szybkość chlorowania ponownie wzrasta. Podobne zjawisko stwierdzono stosując wodoronadtlenki alkilu lub nadtlenuki dwualkilu. Ponadto okazało się, że nie osiąga się podobnego skutku, gdy stosuje się nadtlenuki acylu takie, jak nadtlenuk dwubenzoilu i nadtlenuk lauroilu, które jak wiadomo, mogą w pewnej mierze działać jako katalizatory tworzące wolne rodniki. Takie nadtlenuki dają znacznie gorsze wyniki. Nie uwalniają one tlenu w warunkach reakcji chlorowania i nie wchodzi w zakres wynalazku.

Należy stosować taką minimalną ilość katalizatora, która daje pożądaną szybkość reakcji i pozwala na osiągnięcie pożądanego zawartości chloru w produkcie. Gdy pracuje się z ciągłym doprowadzaniem tlenu jako katalizatora, korzystnie jest ograniczyć dopływ tlenu do 0,3—0,4 litrów/godzinę na kilogram polichlorku winylu w zawieszynie. W przybliżeniu ten sam efekt można otrzymać wprowadzając nadtlenuk wodoru w ilości 0,05% wagowo w stosunku do polichlorku winylu, co 15 minut. Nadtlenuk wodoru można dodawać jako 6%-owy roztwór wodny. Dodawanie katalizatora z większą szybkością przynosi małą korzyść, lecz mogą być stosowane większe ilości katalizatora, gdy odporność cieplna produktu nie ma zasadniczego znaczenia. Optymalna ilość katalizatora zależy do pewnych granic od fizycznej postaci cząstek polimeru. Na przykład ciągle doprowadzanie tak małej ilości jak 0,05 litra tlenu/godzinę/1 kg polichlorku winylu daje znaczną szybkość reakcji przy stosowaniu porowatego granulowanego polimeru.

Stwierdzono, że chlorowanie sposobem według wynalazku prowadzi się z bardzo wysoką szybkością w temperaturze około 70°C i wyższej. W niższych temperaturach na przykład 63—67°C lub jeszcze niższych na przykład 54—58°C początkowa szybkość chlorowania jest raczej niska, lecz po okresie indukcji, który jest tym dłuższy, im niższa jest temperatura, szybkość gwałtownie wzrasta tak, że całkowita szybkość jest wysoka. Korzystnie jest stosować temperaturę 70—85°C, gdy proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, ponieważ niższe temperatury dają mniejszą początkową szybkość reakcji, a w wysokich temperaturach utrzymanie dostatecznie wysokiego stężenia chloru w środowisku reakcyjnym następuje z trudnością. Reakcję można też prowadzić pod ciśnieniem wyższym od normalnego, w celu zwiększenia rozpuszczalności chloru w środowisku reakcyjnym.

Chlorowany polichlorek winylu można wyodrębnić po zakończeniu chlorowania w znany sposób.

żeby otrzymać suchy stały produkt, na przykład przez odsączenie, zubożenie placka pofiltracyjnego za pomocą dwuwęglanu sodowego, przemycie wodą i wysuszenie.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, w których procenty są wagowe. W szczególności przykłady wykazują korzyści wynikające ze stosowania tlenu, dodawanego w postaci tlenu molekularnego, lub związków dostarczających tlen, w przeciwieństwie do nadtlenu acylu.

Przykład I. Prowadzono chlorowanie zawiesiny makrogranulowanego polichlorku winylu w temperaturze 80°—90°C, przy powolnym przepływie tlenu barbotowanego przez zawiesinę. Po 2 godzinach 35 minutach otrzymano produkt o zawartości chloru 63% wagowo. W podobnej próbie stosując wkraplanie nadtlenu wodoru, zamiast tlenu, otrzymano produkt o takiej samej zawartości chloru po 2 godzinach i 35 minutach. W doświadczeniu porównawczym zastosowano zamiast tlenu i nadtlenu wodoru nadtlenek dwuacylu, mianowicie nadtlenek dwubenzoilu. Otrzymano po 2 godzinach 50 minutach produkt o zawartości chloru tylko 59,8%.

W każdym z przypadków zawiesinę sporządzano mechanicznie mieszając 700 g makrogranulowanego polichlorku winylu (wartość K—65) z 1200 ml wody i 1400 ml stężonego kwasu solnego. Zawiesinę mieszano również w trakcie chlorowania, chlor gazowy przechodził z szybkością zapewniającą możliwie 100%-we wiązanie go przy wysokiej szybkości reakcji. Zawiesinę ogrzewano do temperatury około 80°C przed rozpoczęciem doprowadzania chloru. Następnie nieduże ciepło reakcji wystarczało do utrzymania temperatury 80°—90°C prawie do końca reakcji, kiedy zastosowano nieznaczne ogrzewanie z zewnątrz.

Przykład II. Zawiesiny ze sproszkowanego makrogranulowanego polichlorku winylu o wartościach K podanych w tablicy sporządzano przez mieszanie 700 g polimeru w 2600 ml 21%-owego kwasu solnego i każdą partię chlorowano w ciągu czasu i w temperaturach podanych w tablicy, przez przepuszczanie gazowego chloru przez zawiesinę w obecności różnych katalizatorów. Szybkość wprowadzania chloru była wyregulowana tak, żeby bardzo mały nadmiar chloru wychodził z reaktora, to znaczy, żeby zapewniona była największa szybkość reakcji przy możliwie 100%-wym pochłanianiu chloru. Molekularny tlen jako katalizator, dostarczano przez barbotowanie gazowego tlenu w sposób ciągły do zawiesiny, z szybkością około 0,3 litra/godzinę. Nadtlenek wodoru dostarczano przez dodawanie 5 ml 6%-owego nadtlenu wodoru co 15 minut. Nadtlenek lauroilu i nadtlenek benzoilu dodawano na początku w postaci drobno sproszkowanej. Osiągnięte wydajności chlorowania wyjaśnia różnica pomiędzy początkową i końcową zawartością chloru w polimerze. Z zestawienia w tablicy widoczne jest, że stosowanie tlenu i nadtlenu wodoru w sposobie według wynalazku jest znacznie efektywniejsze od stosowania nadtlenu acylu.

Wartość K wyscigowego polimeru	Katalizator	Temperatura °C	Czas chlorowania (godziny)	Różnica pomiędzy wartością początkową i końcową za- wartością chloru %
65	żaden	85	6,0	2,6
65	nadtlenek lauroilu 3,5 g	75	5,0	3,2
65	nadtlenek benzoilu 5 g	85	2,9	3,8
65	molekularny tlen	85	6,0	10,0
65	" "	75	3,4	7,9
65	" "	65	4,0	7,7
65	nadtlenek wodoru	70	4,0	7,5
65	" "	55	6,5	7,6
60	molekularny tlen	85	6,0	10,0
55	nadtlenek wodoru	85	3,5	7,5

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie II, stosując drobno sproszkowany polichlorek winylu o wartości K 65 i dostarczając tlenu jako katalizatora w ilości 0,3 litr/godzinę i prowadząc dla porównania chlorowanie bez dostarczania tlenu.

Katalizator	Temperatura °C	Czas chlorowania (godziny)	Różnica pomiędzy początkową i końcową zawartością chloru %
żaden	85	5,3	1,2
molekularny tlen	85	6,0	8,4

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie II, stosując makrogranulowany polimer o wartości K 65 z wyjątkiem tego, że środowiskiem zawiesiny była woda zamiast kwasu solnego. W tym samym czasie lateks polichlorku winylu w wodzie, zawierający 14% wagowo polimeru, o wartości K 65 poddano takiemu samemu procesowi chlorowania. W obu przypadkach dostarczano jak w przykładzie II molekularny tlen jako katalizator.

Rodzaj polimeru	Temperatura °C	Czas chlorowania	Różnica pomiędzy początkową i końcową zawartością chloru %
Makrogranulowany	75	5,5	10,9
Lateks	80	3,3	7,6

Przykład V. 700 g granulowanego polichlorku winylu, o wartości K 60 zawieszono przez mieszanie 2600 ml wody, zawierającej 1% wagowo chlorku wapnia. Jako katalizator dodano 3,5 g wodoronadtlenku III-rzęd. butylu i przepuszczano gazowy chlor przez zawiesinę, jak w przykładzie II. Doświadczenie powtórzono stosując 3,5 g nadtlenu dwu-III-rzęd. butylu zamiast wodoronad-

tlenku, jako katalizatora. W obu doświadczeniach różnica pomiędzy początkową i końcową zawartością chloru w polimerze wynosiła po 2 godzinach chlorowania 5—5,5% wagowo, po czym dalsza reakcja była tak powolna, że trzeba było dodać katalizatora, aby móc kontynuować chlorowanie.

Przykład VI. Granulowane kopolimery chloru winylu i octanu winylu (wartość K 46) chlorowano w postaci zawiesin w wodzie, zawierającej 1% wagowo chlorku wapnia, w temperaturze 75°C przepuszczając gazowy chlor przez mieszane zawiesiny z szybkością taką, żeby osiągnąć w przybliżeniu 100%-owe pochłanianie chloru. Tlen doprowadzano z szybkością 0,3 litra/godzinę. Dla porównania prowadzono doświadczenie bez tlenu. Otrzymane po 5 godzinach wyniki podaje następująca tablica.

Objętość zawiesiny ml	Stężenie polimeru w zawieszynie %	Zawartość chlorku winylu w polimerze %	Katalizator	Różnica pomiędzy wartością początkową i końcową chloru %
2600	12,5	84	żaden	10,7
2600	12,5	84	moleku-	15,5
2800	14,0	69	larny tlen	3,3
2800	14,0	89	moleku-	14,4
			larny tlen	

Stwierdzono, że kopolimery chlorku winylu z octanem winylu chlorują się znacznie szybciej od homopolimerów chlorku winylu w początkowych stadiach nawet w nieobecności tlenu jako katalizatora, jednakże tlen jako katalizator był niezbędny, gdy było pożądane zwiększenie zawartości chloru w kopolimerze powyżej 58,7% wagowo.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorowanego polichlorku winylu przez chlorowanie homopolimeru chlorku winylu lub kopolimeru chlorku winylu i octanu winylu zawierającego co najmniej 70% wagowych chlorku winylu, **znamienny tym**, że wprowadza się gazowy chlor do wodnej zawiesiny tego polimeru w obecności tlenu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlen wprowadza się do środowiska reakcji w postaci cząsteczkowej.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że tlen wprowadza się w postaci związku uwalniającego tlen.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako związek uwalniający tlen stosuje się nadtlenek wodoru, wodoronadtlenek alkilu lub nad-tlenek dwualkilu.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że chlorowanie prowadzi się w temperaturze 70—85°C.

