

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69822

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁴, 27/02

Zgłoszono: 21.VIII.1968 (P 128 730)

Pierwszeństwo: 25.VIII.1967 Federalna
Republika
Niemiec

MKP C08f 27/02

Zgłoszenie ogłoszono: 30.IX.1972

Opublikowano: 20.08.1974

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Ministerstwa Przemysłu i Handlu

Współtwórcy wynalazku: Wilhelm Gresser, Günther Meyer

Uprawniony z patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania chlorowanych polimerów i kopolimerów chlorku winylu i/lub etylenu

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorowanych polimerów i kopolimerów chlorku winylu i/lub etylenu, lub kopolimerów chlorku winylu z etylenem, zawierającym do 10% wagowych innego monomeru, mającego nienasycone wiązanie etylenowe.

Wiadomo, że przez dodatkowe chlorowanie polichloru winylu lub jego kopolimerów otrzymuje się polimery o zwiększonej zawartości chloru, mające w porównaniu z produktami wyjściowymi zwiększoną odporność na zmianę kształtu pod wpływem ciepła.

Znany sposób chlorowania polichloru winylu polega na tym, że zawieszinę polichloru winylu w wodzie zawierającej kwas solny, chloruje się gazowym chlorem i naświetla promieniami nadfioletowymi (opisy patentowe Niemieckiej Republiki Federalnej DAS nr nr 1138547 i 1210561). W celu otrzymania produktu równomiernie schlorowanego, konieczne jest przy tym stosowanie dodatku dość znacznych ilości chlorowcopochodnych węglowodorów, zwłaszcza chloroformu, działających jako środki spęczniające.

Znane są również sposoby, w których chlorowcopochodne węglowodorów stosuje się jako rozpuszczalniki polimerów. Produkt dodatkowo chlorowany trzeba w tych przypadkach po zakończonej reakcji wytrącać z roztworu, przy czym aby odzyskać stosowane w dużych ilościach chlorowcopochodne węglowodorów, należy przeprowadzać dodatkowe operacje, zwiększające koszty procesu. Występujące przy tym straty rozpuszczalników wynikają głównie z częściowego ich zatrzymywania w chlorowanym polichloru winylu.

2 W znanych sposobach chlorowania w zawieszinie wodnej albo w kwasie solnym, w obecności chlorowcopochodnych węglowodorów, ilość przyłączanego chloru jest zmienna i często znacznie niższa od oczekiwanej, co wiąże się ze zmienną szybkością procesu chlorowania. Niedogodności te, będące przyczyną złej odtwierzalności przebiegu reakcji i złych właściwości produktu wynikają z faktu, że stosowane w procesie chlorowcopochodne węglowodorów, nie spełniają w sposób zadowalający roli środków spęczniających.

Według wynalazku sposób wytwarzania chlorowanych homo i kopolimerów chlorku winylu i/lub etylenu polega na tym, że do zawiesziny polimeru w wodzie albo w kwasie solnym lub siarkowym, wprowadza się gazowy chlor w temperaturze 0—100°C, a najkorzystniej 30—60°C, naświetlając mieszaninę promieniami nadfioletowymi, w obecności sulfotlenku dwumetylu jako środka spęczniającego, użytego w ilości 0,03—20%, a najkorzystniej 0,07—3% wagowych w stosunku do polimeru. Sulfotlenek dwumetylu wykazuje wyjątkowo skuteczne działanie roztwarzające w stosunku do ziaren polimeru, co zapewnia równomierne ich schlorowanie, jakkolwiek sam sulfotlenek dwumetylu nie jest odporny na działanie chloru.

W procesie można także stosować, jako dodatkowe środki spęczniające, chlorowcopochodne węglowodorów, na przykład chloroform, czterochlorek węgla, czterochloroetylen, trójchloroetylen i inne.

Reakcję chlorowania według wynalazku można prowadzić również w obecności związków nadtlenowych

stosowanych w ilościach 0,1—3%, a najkorzystniej 0,01—0,5% wagowych w stosunku do ilości polimeru. Jako związki nadtlenu stosuje się związki nieorganiczne albo organiczne, zawierające w cząsteczce grupę O—O, na przykład nadtlenek wodoru, kwas nadsiarkowy i jego sole, sole kwasu nadwęglowego, wodoronadtlenki organiczne, takie jak III-rz. wodoronadtlenek butylowy albo wodoronadtlenek kumenu, nadtlenuki organiczne, takie jak nadtlenek etylowy albo nadtlenek metyloczterowodoronaftylowy, nadtlenuki dwuacylowe, takie jak nadtlenek lauroilu, nadtlenek dwuchlorobenzoilu albo nadtlenek benzoilu, asymetryczne nadtlenuki, takie jak nadtlenek acetylocykloheksanosulfonowy albo kwasy nadtlenuowe, takie jak kwas nadoctowy i inne.

W związkach tych reszty organiczne stanowią na przykład grupy alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne, aryloalifatyczne albo heterocykliczne, ewentualnie podstawione. Zastosowanie związków nadtlenuowych przyspiesza znacznie reakcję chlorowania.

Sulfotlenek dwumetylu stosowany jako środek spęczniający powoduje już w małych ilościach podanych wyżej, całkowite rozdzielenie ziaren polimeru. Reakcja podstawiania rozpoczyna się natychmiast po włączeniu źródła promieniowania; szybkość pochłaniania chloru nieznacznie tylko obniża się w trakcie procesu chlorowania, pozostając przez cały czas jego trwania na stosunkowo wysokim poziomie. Chlor wprowadza się w ilościach bliskich stechiometrycznym, tak, że nie traci się go w gazach odlotowych lub straty te są nieznaczne. Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest dobra odtwarzalność przebiegu procesu (ilości chloru pochłanianego w określonym czasie) i takich właściwości produktu jak ciężar usypowy, stopień schlorowania i liczba Vicata. Sulfotlenek dwumetylu można dodawać także częściowo w czasie trwania procesu. W procesie chlorowania sulfotlenek dwumetylu ulega rozkładowi na gazowe lub niskowrzące produkty, takie jak chlorek metylu, chlorek tionylu lub siarczyny i produkty ich rozkładu: SO_2 i HCl , które odprowadza się częściowo z gazami odlotowymi. Po zakończeniu reakcji w mieszaninie nie ma nierozłożonego sulfotlenku dwumetylu. Unika się dzięki temu konieczności usuwania lub regenerowania środka spęczniającego podczas końcowej obróbki produktu.

W procesie stosować można źródła promieniowania wytwarzające światło widzialne z częścią krótkofalową albo promieniowanie nadfioletowe, na przykład lampy żarowe, jarzeniówki, lampy łukowe, lampy rtęciowe i podobne.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać chlorowane polimery chlorku winylu lub etylenu, chlorowane kopolimery chlorku winylu z etylenem albo chlorowane kopolimery chlorku winylu z etylenem, zawierające do 10% wagowych innego monomeru, mającego nienasycone wiązanie etylenowe, takiego jak na przykład octan winylu, eter winylowy, propionian winylu, eter winyloetylowy, chlorek winylidenu, estry kwasu akrylowego lub metakrylowego, akrylonitryl, trójchloroetylen, estry kwasu maleinowego lub fumarowego, propylen, butylen lub izobutylen.

Właściwości tych polimerów, takie jak ciężar cząsteczkowy, rozdział wielkości ziaren, wielkość ziaren i porowatość nie mają zasadniczego wpływu na przebieg procesu według wynalazku. Można stosować polichlo-

rek winylu zarówno o strukturze przestrzennie nieuporządkowanej, jak i uporządkowanej oraz odpowiednie kopolimery. Przy stosowaniu wysoko- lub niskociśnieniowego polietylenu, jego kopolimerów i albo ich mieszanin z polichlorkiem winylu albo kopolimerami chlorku winylu, celowe jest poddanie polietylenu lub jego kopolimerów procesowi wstępnego spęcznienia w sulfotlenku dwumetylu, trwającemu od 30 minut do 10 godzin. Mieszaniny polichlorku winylu i polietylenu lub ich kopolimery powinny zawierać korzystnie 2—45% wagowych polietylenu lub jego kopolimerów.

Dzięki szybkiemu działaniu sulfotlenku dwumetylu jako środka rozpęczniającego, proces według wynalazku można prowadzić metodą ciągłą, przy czym dodawanie substancji wyjściowych i sulfotlenku dwumetylu oraz odprowadzenie produktu może odbywać się w sposób ciągły lub okresowy, w czasie trwania procesu.

Reakcja prowadzona sposobem według wynalazku, trwa przeciętnie 2—10 godzin, przy czym z reguły dla polimerów drobnoziarnistych czas chlorowania jest krótszy, aniżeli dla gruboziarnistych. Przy stosowaniu zawieszin albo emulsji polichlorku winylu o średniej wielkości ziarna wynoszącej 75 mikronów, otrzymuje się produkty pozbawione aglomeratów i w których do około 60% ziaren ma średnicę 75—100 mikronów.

Produkty reakcji chlorowania poddaje się obróbce zwykłymi metodami przez sączenie, wirowanie i ewentualnie zubożenie oraz przemywanie lub destylację z parą wodną i pod obniżonym ciśnieniem i podobne operacje, jak również przez suszenie, na przykład w suszarni fluidalnej. W porównaniu ze znanymi sposobami obróbki produktu jest w tym przypadku ułatwiona, ponieważ nie zachodzi konieczność odzyskiwania środków spęczniających albo rozpuszczalników. Otrzymany czysty, biały produkt nie zawiera kwasu solnego i wykazuje wysoki ciężar usypowy.

Ciężar usypowy wyjściowego polichlorku winylu wynosi około 450 g/litr, a produktu dodatkowo chlorowanego 500—550 g/litr.

Zawartość chloru w dodatkowo chlorowanym polichlorku winylu wynosi około 58—72% wagowych, a odpowiednio mniej dla dodatkowo chlorowanych kopolimerów polietylenu i mieszanin polimerów. Otrzymany produkt wykazuje wysoką wytrzymałość cieplną. W testach piecowych próbnym poddawano paski z wywalcowanych arkuszy o grubości około 0,5 mm, w temperaturze 185°C. Stabilność cieplna, to jest czas, jaki upływa do momentu pojawienia się ciemnego zabarwienia wynosi około 100—120 minut. Liczba Vicata wzrasta ze wzrostem zawartości chloru w produkcie i wynosi 115—135°C.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady. Zawartość chloru w produktach otrzymanych w przykładach podano w procentach wagowych.

Przykład I. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

130 kg polichlorku winylu ($K = 68$)

470 kg odsolonej wody

3 kg sulfotlenku dwumetylu

Substancje wyjściowe umieszcza się w emaliowanym reaktorze o pojemności 800 litrów, zaopatrzonym w

5 mieszadło i ogrzewa do temperatury 50–52°C. Szybkość mieszania wynosi około 100 do 120 obrotów na minutę. Źródło promieniowania włącza się po wprowadzeniu 5 kg gazowego chloru, który praktycznie całkowicie wypiera tlen atmosferyczny. Włącza się następnie lampę rtęciową (2 kW). Żądany stopień schlorowania uzyskuje się po wprowadzeniu 70 kg chloru. Po zakończeniu reakcji chlorowania masę reakcyjną destyluje się pod obniżonym ciśnieniem w celu usunięcia nadmiaru chloru i innych zanieczyszczeń. Pozostały wodny szlam schlorowanego polichloru winylu zawierający kwas solny, odwadnia się na wirówce. Po wysuszeniu gorącym powietrzem w suszarni fluidalnej otrzymuje się czysty, biały produkt, nie zanieczyszczony kwasem solnym. Czas trwania reakcji wynosi 10 godzin. Zawartość chloru w produkcie wynosi 67–68%, liczba Vicata — 122°C, a ciężar usypowy — 510 g/litr.

Przykład II. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

200 kg polichloru winylu ($K = 68$)
470 kg odsolonej wody
3 kg sulfotlenku dwumetylu

Reaktor napełnia się surowcami i obniża w nim ciśnieniem, ogrzewając jednocześnie jego zawartość do temperatury 50–52°C. Następnie wprowadza się chlor do wyrównania ciśnienia z atmosferycznym i włącza źródło promieniowania. Do reaktora wprowadza się następnie 105 kg chloru.

Czas reakcji wynosi 10 godzin. Produkt przerabia się w sposób opisany w przykładzie I.

Zawartość chloru w produkcie wynosi 67–68%, liczba Vicata — 122°C, a ciężar zasypowy wynosi 515 g/litr.

Przykład III. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

130 kg polichloru winylu ($K = 68$)
470 kg odsolonej wody
3 kg sulfotlenku dwumetylu

Proces prowadzi się jak w przykładach I i II z tym, że $\frac{1}{3}$ ilości użytego sulfotlenku dwumetylu doprowadza się w sposób ciągły w czasie procesu chlorowania. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Czas trwania reakcji wynosi 10 godzin.

Zawartość chloru w produkcie wynosi 67%, liczba Vicata — 122°C, a ciężar nasypowy — 525 g/litr.

Przykład IV. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

105 kg polichloru winylu ($K = 69$)
350 kg odsolonej wody
3 kg sulfotlenku dwumetylu

Surowce umieszcza się w reaktorze i chloruje w sposób opisany w przykładzie II. Czas trwania reakcji wynosi 10 godzin. Zawartość chloru w produkcie wynosi 67–68%, liczba Vicata — 122°C, a ciężar nasypowy — 520 g/litr.

Przykład V. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

130 kg polichloru winylu ($K = 68$)
470 kg wody
2 kg sulfotlenku dwumetylu.

Postępuje się w sposób opisany w przykładzie III, z tym, że wprowadza się 103,6 kg chloru. Czas trwania reakcji wynosi 18 godzin. Zawartość chloru w produkcie 69,5%, liczba Vicata — 132°C, a ciężar nasypowy 549 g/litr.

Przykład VI. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie V, z tym, że wprowadza się 60 kg chloru. Czas trwania reakcji wynosi 4,5 godziny. Zawartość chloru w produkcie wynosi 65,2%, liczba Vicata — 114°C, a ciężar nasypowy 532 g/litr.

Przykład VII. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

700 g polichloru winylu o uporządkowanej strukturze przestrzennej ($K = 66$)
2800 g odsolonej wody
21 g sulfotlenku dwumetylu.

Sporządza się zawieszinę polichloru winylu w wodzie, dodaje sulfotlenek dwumetylu, po czym z reaktora usuwa się tlen atmosferyczny przez wprowadzenie 100 g chloru. Włącza się następnie źródło światła i wprowadza dalsze 320 g chloru. Temperatura reakcji wynosi 62°C, a czas jej trwania 50 minut.

Zawartość chloru w produkcie wynosi 63,6%, liczba Vicata — 119°C, a ciężar nasypowy 36,8 g/litr.

Przykład VIII. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

700 g polichloru winylu ($K = 68$)
2800 g odsolonej wody
21 g sulfotlenku dwumetylu
2,1 g nadtlenu lauroilu

Postępuje się w sposób opisany w przykładzie VII. Do reakcji wprowadza się 395 g chloru. Temperatura reakcji wynosi 63°C, a czas jej trwania 1 godzina i 45 minut. Otrzymuje się produkt o następujących właściwościach.

zawartość chloru: 65,2%
liczba Vicata: 114°C
ciężar usypowy: 455 g/litr.

Przykład IX. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

700 g polichloru winylu ($K = 68$)
2750 g odsolonej wody
21 g sulfotlenku dwumetylu
3,5 g $K_2S_2O_8$

Chlorowanie prowadzi się w sposób opisany w przykładzie VII, stosując 400 g chloru. Temperatura reakcji

wynosi 56°C, a czas jej trwania 1 godzina 40 minut; otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

zawartość chloru: 66,0%
liczba Vicata: 115°C
ciężar nasypowy: 500 g/litr

Przykład X. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

700 g polichlorku winylu ($K = 68$)
35 g wysokociśnieniowego, sproszkowanego polietyleny ($d = 0,915 \text{ g/cm}^3$, wskaźnik topnienia 22)
2800 g odsolonej wody
21 g sulfotlenku dwumetylu

Proszek polietylenowy miesza się z sulfotlenkiem dwumetylu. Po upływie pół godziny rozprowadza się uzyskaną mieszaninę w wodzie razem z polichlorkiem winylu. Proces chlorowania prowadzi się w sposób opisany w przykładzie VII, stosując 410 g chloru. Temperatura reakcji wynosi 47°C, a czas jej trwania 2,5 godziny.

Zawartość chloru w produkcie wynosi 64,9%, liczba Vicata — 108°C a ciężar nasypowy 510 g/litr.

Przykład XI. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

700 g polichlorku winylu ($K = 68$)
35 g niskociśnieniowego, sproszkowanego polietyleny ($d = 0,950 \text{ g/cm}^3$, wskaźnik topnienia 1,8)
2800 g odsolonej wody
21 g sulfotlenku dwumetylu

Postępuje się w sposób opisany w przykładzie X. Zużywa się 500 g chloru. Temperatura reakcji wynosi 58°C, a czas jej trwania 2 godziny i 10 minut. Otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

zawartość chloru: 66,1%
liczba Vicata: 113°C
ciężar nasypowy: 473 g/litr.

Przykład XII. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

350 g wysokociśnieniowego, sproszkowanego polietyleny ($d = 0,915 \text{ g/cm}^3$, wskaźnik topnienia 22)
3100 g odsolonej wody
20 g sulfotlenku dwumetylu

Proszek polietylenowy miesza się z sulfotlenkiem dwumetylu i sporządza zawiesinę w wodzie. Proces chlorowania prowadzi się w sposób opisany w przykładzie VII używając 400 g chloru.

Temperatura reakcji wynosi 56°C, a jej czas trwania — 2 godziny 15 minut. Otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

zawartość chloru 38,5%
liczba Vicata: 31°C
ciężar nasypowy: 294 g/litr

Przykład XIII. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

350 g wysokociśnieniowego, sproszkowanego polietyleny ($d = 0,924 \text{ g/cm}^3$, wskaźnik topnienia 5)
2800 g odsolonej wody
24 g sulfotlenku dwumetylu

10 Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XII. Temperatura reakcji wynosi 60°C, a czas jej trwania — 1 godzinę.

Otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

zawartość chloru: 39,1%
liczba Vicata: 38°C
ciężar nasypowy: 532 g/litr

20 Przykład XIV. Jako substancje wyjściowe stosuje się:

350 g niskociśnieniowego, sproszkowanego polietyleny ($d = 0,950 \text{ g/cm}^3$, wskaźnik topnienia 1,8)
2800 g odsolonej wody
28 g sulfotlenku dwumetylu

Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XII. Temperatura reakcji wynosi 60°C, a czas jej trwania 1 godzinę.

Otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

35 zawartość chloru: 46,8%
liczba Vicata: 55°C
ciężar nasypowy: 368 g/litr

Otrzymane w opisany sposób produkty przerabia się po dodaniu 3% wagowych stabilizatora borowokadmowego, 2% wosku montana i 0,2% stearynianu wapniowego. W cieście piecowym w temperaturze 185°C otrzymano następujące rezultaty dotyczące stabilności cieplnej produktów reakcji:

Przykład	Stabilność cieplna (minuty)
I	120
II	100
III	100
IV	80
V	100
VI	80

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chlorowanych polimerów i kopolimerów winylu i/lub etyleny, lub kopolimerów chloru winylu z etylenem zawierających do 10% wagowych innego monomeru mającego nienasycone wiązanie etylenowe, polegający na wprowadzaniu gazowego chloru do zawiesiny tych polimerów w wodzie, w kwasie solnym lub siarkowym, w temperaturze 0°—100°C, przy

stosowaniu promieniowania krótkofalowego i ewentualnie związków nadtlenowych, w obecności środka spęczniającego, **znamienny tym**, że jako środek spęczniający stosuje się sulfotlenek dwumetylu w ilości 0,03—20% wagowych, korzystnie 0,07—3% wagowych w stosunku do polimeru, ewentualnie z dodatkiem znanych środ-

5 ków spęczniających typu chlorowcopochodnych węglowodorów, użytych w ilości 0,1—50% wagowych w stosunku do sulfotlenku dwumetylu, przy czym w przypadku stosowania związków nadtlenowych korzystnie jest użyć je w ilości 0,01—3% wagowych w stosunku do polimeru.

ERRATA

W łamie 8 w zastrzeżeniu patentowym w wierszu 60 od góry
jest: polimerów winylu i/lub etylenu
powinno być: polimerów chlorku winylu i/lub etylenu