

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61496

Patent dodatkowy
do patentu 55197

Zgłoszono: 16. III. 1966 (P 113 539)

Pierwszeństwo: 17. III. 1965 Włochy

Opublikowano: 10. XII. 1970

Kl. 39 b⁴, 3/30

MKP C 08 f, 3/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Giancarlo Borsini, Carlo Nicora, Lorenzo Ratti

Właściciel patentu: Montecatini Edison, Mediolan (Włochy)

Sposób polimeryzacji chlorku winylu w obecności układu katalitycznego

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania polimerów i kopolimerów chlorku winylu w obecności układu katalitycznego, według patentu nr 55197, sposobu umożliwiającego zatrzymywanie polimeryzacji chlorku winylu samego lub w mieszaninie z małymi ilościami innych monomerów z nim kopolimeryzujących.

Przy polimeryzacji chlorku winylu w temperaturze około 50°C schładza się masę reagującą po osiągnięciużądanego stopnia przemiany w celu uniknięcia dalszej polimeryzacji i uzyskania dzięki temu selektywnych właściwości polimeru. Następnie wydziela się z polimeru nieprzereagowany monomer.

Jeżeli polimeryzacja ma być zatrzymana przed ochłodzeniem, albo jeżeli należy uniknąć możliwości dalszej polimeryzacji, stosuje się dodatek substancji zdolnej do zatrzymania polimeryzacji.

Zjawisko dalszej niepożądaney polimeryzacji występuje szczególnie w przypadkach polimeryzacji prowadzonych w niskiej temperaturze.

Zgodnie z jednym ze znanych sposobów oddzielenia monomeru od polimeru, masę reagującą ogrzewa się do temperatury wyższej, niż stosowana podczas polimeryzacji. W przypadku polichlorku winylu możliwe jest oddzielenie pozostałego monomeru z masy reagującej przez zwykłe odparowanie samego monomeru, unika się w ten sposób kosztownego filtrowania, albo procesu oddzielania ciała stałego od cieczy w niskiej temperaturze.

2

W przypadku wysoce krystalicznego polichlorku winylu należy unikać dalszej polimeryzacji, aby otrzymać produkt o właściwościach krystalicznego polimeru. W tym celu należy przeprowadzić polimeryzację w temperaturze znacznie poniżej temperatury pokojowej i nie dopuścić do dalszej polimeryzacji w temperaturze wyższej. W razie dopuszczenia do dalszej polimeryzacji chemiczne i fizyczne właściwości związane z krystalicznością i z ciężarem cząsteczkowym polimeru uległyby pogorszeniu.

W patencie nr 55197 podany jest sposób otrzymywania polimerów albo kopolimerów chlorku winylu odznaczających się wysokim stopniem krystaliczności na drodze polimeryzacji monomeru chlorku winylu w niskiej temperaturze, przy użyciu jako katalizatora związku typu redoksy składającego się z co najmniej jednego związku metaloorganicznego o wzorze podanym na rysunku, w którym Me oznacza atom cyny albo ołów, R' oznacza rodnik alkilowy, aryłowy, cykloalkilowy, albo aryloalkilowy, a R'' i R''' są takie same lub różne od siebie i od R' i oznaczają rodniki alkilowe, aryłowe, cykloalkilowe lub aryloalkilowe, alkoksyłowe, lub podobne oraz co najmniej jeden związek czterowartościowego ceru, a polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -100° do +50°C.

Katalizatory zawierające sól czterowartościowego ceru i jako substancję redukującą, wyżej podany związek metaloorganiczny są szczególnie aktywne

w przypadku polimeryzacji chlorku winylu w niskiej temperaturze nawet poniżej -20°C . Przy polimeryzacji w tym zakresie temperatury znane substancje zatrzymujące polimeryzację jak hydrochinon nie są w stanie zatrzymać polimeryzacji. Ponadto substancje te powodują niepożądane zabarwienie polimeru i zmieniają niekorzystnie jego właściwości, jak na przykład stabilność cieplną. Taka zmiana fizycznych właściwości polimeru jest całkowicie niedopuszczalna, jeżeli polimer ma być użyty do wyrobu folii lub włókien.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polimerów chlorku winylu i kopolimerów na drodze polimeryzacji w niskiej temperaturze chlorku winylu samego lub w mieszaninie z małymi ilościami kopolimeryzujących polimerów, przy użyciu jako katalizatora soli czterowartościowego ceru i związku metaloorganicznego, umożliwiające zatrzymanie polimeryzacji z chwilą osiągnięcia pożądanego stopnia przemiany. Wynalazek może być również zastosowany do polimeryzacji lub kopolimeryzacji chlorku winylu w wyższej temperaturze.

Zgodnie z wynalazkiem, zatrzymywanie polimeryzacji monomeru chlorku winylu samego albo w mieszaninie z kopolimeryzującymi z nim monomerami osiąga się przez dodatek co najmniej jednego związku inhibitora polimeryzacji wybranego z grupy zawierającej kwas askorbinowy, kwas dwuhydroksymaleinowy, ich bezwodniki i produkty utleniania nadtlaniem wodoru oraz sole żelazowe węglowodanów takich jak glikoza, sacharoza, fruktoza itp.

Szczególnie korzystną grupę tych substancji stanowi kwas askorbinowy we wszystkich postaciach, w szczególności w konfiguracji lewo i prawoskrętnej oraz kwas izo-2,3,4,5,6-pentahydroksyheksa-2-enoikowy i jego delta lakton.

Użycie tych związków, poza umożliwieniem zatrzymania polimeryzacji przy oznaczonym stopniu polimeryzacji, zapewnia otrzymywanie prawdziwie białego polimeru. Substancje te działają wybielająco na polimer, lekko zabarwiony z powodu śladów soli czterowartościowego ceru, pozostających nawet po wielokrotnie powtarzanym starannym przemycaniu polimeru.

Dalszą korzyścią związaną z wynalazkiem jest umożliwienie zatrzymania polimeryzacji w dowolnym momencie polimeryzacji, na przykład w przypadku utraty kontroli nad temperaturą reakcji.

W celu zapewnienia skuteczności wyżej wymienionych związków przy zatrzymaniu polimeryzacji, pH reakcyjnej mieszaniny musi posiadać wartości nieprzekraczające 4. W związku z tym można wprowadzać łącznie z inhibitorem małe ilości substancji zdolnych do doprowadzenia wartości pH do pożądanego poziomu.

Powyższe inhibitory polimeryzacji mogą być użyte pojedynczo albo w mieszaninie. Korzystnym jest dodanie pojedynczego związku lub ich mieszaniny w ilościach od 0,001 do 5 części wagowych na 100 części chlorku winylu albo mieszaniny monomerów zawierających chlorek winylu. Najodpowiedniejsza ilość inhibitora wynosi około 0,1 części wagowej.

Zgodnie z korzystnym sposobem wykonania wynalazku dwa składniki katalizatora $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

i $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, przy czym ten ostatni rozpuszczony w rozpuszczalniku zdolnym do utrzymania w roztworze aktywnych składników katalizatora, dodaje się oddzielnie do chlorku winylu. Mieszaninę reakcyjną miesza się przez pewien czas, po czym, przy osiągnięciu pożądanego stopnia przemiany, dodaje się potrzebną ilość czynnika zatrzymującego polimeryzację — około 0,1% w stosunku do monomeru chlorku winylu. Natychmiast następuje wybielenie masy reakcyjnej, która staje się doskonale biała. Otrzymany w ten sposób polimer można przefiltrować, wymyć i wysuszyć pod próżnią w temperaturze około 50°C , bez obawy dalszej polimeryzacji.

Polimery otrzymane w ten sposób wykazują wysoki stopień krystaliczności, indeks syndiotaktyczny od 2 do 2,8, w zależności od temperatury polimeryzacji i ciężar cząsteczkowy od 20000 do 200000 w zależności od warunków polimeryzacji.

Te właściwości umożliwiają zastosowanie polimeru na włókna i folie jak również pojemniki, rury i przedmioty odporne na wrzącą wodę i na rozpuszczalniki chlorowcowane, które wywołują pęcznienie polichlorku winylu otrzymanego metodami klasycznymi.

Poniższe przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 500 g chlorku winylu, 0,9 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ rozpuszczonego w 120 cm^3 metanolu i oddzielnie 3,2 cm^3 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ załadowano do kolby, zaopatrzonej w mieszałkę, termometr i rurkę doprowadzającą azot, po całkowitym zastąpieniu powietrza azotem.

Polimeryzację przeprowadzono w temperaturze -40°C . Po 2 godzinach i 30 minutach od początku polimeryzacji dodano 0,7 g kwasu L-askorbinowego rozpuszczonego w 70 cm^3 metanolu. Mieszaninę mieszało się w ciągu 5 minut, przy czym można było zauważyć odbarwienie masy reagującej, która przybrała doskonale biały kolor.

W atmosferze azotu następujące czynności wykonano z pięcioma próbkami A, B, C, D i E:

Próbkę A natychmiast odsączono, unikając wszystkiego co mogłoby prowadzić do dalszej polimeryzacji w temperaturze wyższej niż -40°C .

Próbkę B umieszczono w kąpeli o temperaturze 40°C regulowanej termostatem, mieszając w ciągu 10 minut i umożliwiając odparowanie chlorku winylu.

Z próbką C postąpiono jak z próbką B z tą różnicą, że mieszanie w temperaturze 40°C przedłużono do jednej godziny.

Próbkę D umieszczono w termostacie kontrolowanej kąpeli w -15°C , którą utrzymywano przy mieszanii w ciągu 1 godziny.

Próbkę E mieszało się w ciągu 2 godzin w temperaturze -40°C .

Po upływie wyżej wymienionych okresów czasu pięć próbek odsączono, wymyło, wysuszone i zważono.

Dla porównania, wyżej wymienione czynności powtórzono, jednak bez dodatku kwasu L-askorbinowego jako inhibitora.

W tablicy podano stopień konwersji dla każdej próbki z dodatkiem i bez dodatku czynnika zatrzymującego.

Tablica 1

Próbka	Stopień przemiany	Indeks syndiotaktyczny
A +	5,1%	2,4
A —	5,3%	2,4
B +	5,3%	2,4
B —	6,5%	2,3
C +	5,3%	—
C —	6,5%	—
D +	5,0%	—
D —	6,8%	—
E +	5,2%	—
E —	8—0%	—

+ - z dodatkiem inhibitora polimerizacji

— - bez dodatku „ „

Ciężar cząsteczkowy określono zgodnie ze sposobem podanym w „Chimica l'Industria” tom 36, str. 883—889, 1954.

Indeks syndiotaktyczny określono zgodnie z metodą opisaną w „Chimica l'Industria” tom 46, str. 166—171, 1964.

Z porównania stopnia przemiany różnych próbek wynika, że w próbkach do których dodano kwas L-askorbinowy praktycznie nie było dalszej polimerizacji, podczas gdy znaczna polimerizacja miała miejsce w próbkach do których nie dodano kwasu askorbinowego.

Przykład II. 212 g chlorku winylu, 1,35 cm³ Pb(C₂H₅)₄, 0,037 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, rozpuszczonego w 55 cm³ metanolu i 0,29 kwasu L-askorbinowego załadowano w obojętnej atmosferze do autoklawu ze stali nierdzewnej o pojemności 500 cm³. Całość mieszano w ciągu godziny w temperaturze 30°C, przy czym nie można było zauważyć nawet śladów polimerizacji.

Dla porównania ten sam autoklaw załadowano w ten sam sposób, lecz bez dodatku kwasu askorbinowego. Po jednogodzinnej polimerizacji w temperaturze 30°C otrzymano 15,3 g polimeru o stopniu przemiany 7,2%.

Przykład III. 5 g chlorku winylu, 3,2 cm³ Pb(C₂H₅)₄ i 0,9 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ rozpuszczonego w 120 cm³ metanolu, załadowano w obojętnej atmosferze, po całkowitym zastąpieniu powietrza azotem, do kolby o pojemności 1 litra zaopatrzonej w mieszadło, termometr i rurkę dopływową dla azotu.

Po 3 godzinach od początku polimerizacji w temperaturze —40°C dodano 0,6 g kwasu dwuhydroksymaleinowego rozpuszczonego w 60 cm³ metanolu.

Reagującą masę utrzymywano w nie zmienionych warunkach w ciągu 5 minut podczas których nastąpiło szybkie i całkowite odbarwienie z przybraniem czystego białego zabarwienia.

W obojętnej atmosferze pobrano 4 próbki A, B, C i D, które przebadano jak w przykładzie I. Dla porównania powtórzono powyższy proces bez dodatku kwasu dwuhydroksymaleinowego.

W tablicy 2 podano stopień przemiany dla każdej próbki.

Tablica 2

Próbka	Stopień przemiany
A +	5,1
A —	5,9
B +	6,4
B —	7,3
C +	6,3
C —	7,4
D +	6,2

Z porównania stopnia przemiany różnych próbek jest widoczne, że w próbkach, do których dodano kwas dwuhydroksymaleinowy jako inhibitor, nie następuje praktycznie dalsza polimerizacja, natomiast w próbkach do których nie dodano kwasu dwuhydroksymaleinowego następuje dalsza znaczna polimerizacja.

Przykład IV. Powtórzono przykład II. z tą różnicą, że zastosowano 0,25 g kwasu dwuhydroksymaleinowego zamiast kwasu L-askorbinowego. Po 5 godzinnej reakcji przy mieszaniu w temperaturze 30°C nie można było zauważyć powstania polimeru.

Przy powtórzeniu reakcji w tych samych warunkach, lecz bez dodatku kwasu dwuhydroksymaleinowego osiągnięto stopień przemiany 27,3%.

Przykład V. Przy sposobie postępowania jak w układzie 1 załadowano do jednolitrowej kolby 3,2 cm³ Pb(C₂H₅)₄ i 0,8 g (NH₄)₂Ce(SO₄)₃, rozpuszczonego w 200 cm³ metanolu.

Polimerizację przeprowadzono w temperaturze —30°C. Po 3 godzinach od początku polimerizacji dodano 0,6 g kwasu izoaskorbinowego rozpuszczonego w 60 cm³ metanolu. Masę mieszano w ciągu 5 minut, podczas których nastąpiło jej wybielenie do czystego białego zabarwienia.

W atmosferze suchego azotu pobrano 4 próbki A, B, C, i D, które przebadano jak w przykładzie I.

Dla porównania ten sam proces powtórzono, lecz bez dodatku kwasu izoaskorbinowego jako czynnika zatrzymującego — inhibitora polimerizacji.

W tablicy 3 podano stopień przemiany dla próbek z dodatkiem inhibitora polimerizacji oraz bez dodatku inhibitora polimerizacji.

Tablica 3

Próbka	Stopień przemiany
A +	5,0%
A —	5,1%
B +	5,2%
B —	6,4%
C +	5,1%
C —	6,6%
D +	5,1%
D —	6,7%

Z porównania stopnia polimeryzacji różnych próbek jest widoczne, że w próbkach traktowanych kwasem izoaskorbinowym nie następuje dalsza polimeryzacja, podczas gdy znaczna dalsza polimeryzacja następuje w próbkach nie traktowanych kwasem izoaskorbinowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji chlorku winylu w obecności układu katalitycznego na drodze polimeryzacji w niskiej temperaturze chlorku winylu samego albo z małymi ilościami innych z nim kopolimeryzujących monomerów, przy zastosowaniu jako katalizatora soli czterowartościowego ceru i związku metaloorganicznego cyny lub ołowiu według patentu nr 55197, **znamienny**

tym, że polimeryzację zatrzymuje się po osiągnięciu dowolnego stopnia przemiany przez dodatek jako inhibitora polimeryzacji przynajmniej jednego związku wybranego z klasy zawierającej kwas askorbinowy, kwas dwuhydroksymaleinowy, ich bezwodniki i produkty utlenienia nadtlakiem wodoru oraz sole żelazowe węglowodanów takich jak glikoza, sacharoza, fruktoza itp.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się inhibitor polimeryzacji lub mieszaninę inhibitorów w ilości od 0,001 do 5 części wagowych na 100 części wagowych chlorku winylu lub mieszaniny monomerów zawierających chlorek winylu.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że wartość mieszaniny reakcyjnej przy dodatku inhibitora doprowadza się do poniżej 4.

