

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98061

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.06.76 (P. 190702)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

MPK C08F 8/2

Int. Cl.² C08F 8/22
C08F 10/02

Int. Cl.³ C08F 8/22
C08F 10/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
m. l.

Twórcy wynalazku: Ryszard Tadeusz Sikorski, Ryszard Gabrys

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania chloro-bromowanego polietylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chloro-bromowanego polietylenu, przeznaczonego zwłaszcza jako spoiwo do tworzyw samogasnących.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania chloro-bromowanego polietylenu, natomiast znany jest sposób otrzymywania chlorowanego polietylenu i sposób otrzymywania bromowanego polietylenu.

Dotychczas znany sposób otrzymywania chlorowanego polietylenu polega na reagowaniu polietylenu w roztworze, emulsji lub w fazie stałej z takim środkiem chlorującym jak chlor gazowy lub chlorek surfurylu, często w obecności jednego ze znanych inicjatorów rodnikotwórczych, jak np. nadtlenek benzoilu, użytego w ilości około 0,01% molowych. Zasadniczą wadą tak otrzymywanego chlorowanego polietylenu jest jego zbyt mała niepalność, gdyż jego czas samogaśnięcia wynosi około 5 sekund.

Dotychczas znany sposób otrzymywania bromowanego polietylenu polega na działaniu na roztwór polietylenu ciekłym bromem, ewentualnie w obecności inicjatorów rodnikowych. Zasadniczą wadą tego sposobu otrzymywania bromowanego polietylenu jest mała wydajność czasowa, ponieważ proces ten przebiega bardzo powoli i w celu otrzymania produktu o wysokich zawartościach bromu konieczne jest długotrwałe prowadzenie reakcji. Następną wadą tego sposobu otrzymywania jest występowanie licznych procesów ubocznych jak utlenianie, degradacja i samoczynne sieciowanie. Prowadzi to do całkowitego obniżenia własności przetwórczych i użytkowych produktu. Dalszą niedogodnością jest wydzielanie się – jako produktu ubocznego – znacznych ilości bromowodoru, który jest czynnikiem korodującym, zanieczyszcza produkt końcowy pogarszając jego własności, a przede wszystkim już w czasie syntezy katalizuje proces odszczepienia drobin bromowodoru z cząsteczek bromowanego polietylenu, co nie tylko obniża efektywność bromowania, ale i prowadzi do zapoczątkowania degradacji i usieciowania. Dodatkową wadą tego sposobu otrzymywania jest to, że atomy bromu połączone są z polietylenem stosunkowo słabo, wskutek czego tak otrzymany bromowany polietylen wykazuje znacznie mniejszą odporność chemiczną od chlorowanego polietylenu, chociaż jest od niego znacznie mniej palny, gdyż jego czas samogaśnięcia jest mniejszy od 1 sekundy.

Istota wynalazku polega na tym, że chlorowany polietylen o zawartości nie większej niż 55% wagowych chloru, rozpuszczony w niereaktywnym rozpuszczalniku, najlepiej w czterochlorku węgla, do stężenia 1–15% wagowych, najlepiej 10% wagowych, w temperaturze 15–80°C bromuje się 0,1–5 molami N-bromoimidu kwasu dwukarboksylowego, najlepiej N-bromoimidu kwasu bursztynowego, na 1 mol chlorowanego polietyleny w obecności 1–10% wagowych inicjatora rodnikotwórczego, najlepiej nitrylu kwasu azodwuiizomastowego, w stosunku do chlorowanego polietyleny, a bromowanie prowadzi się aż do pełnego podstawienia chlorowanego polietyleny bromem, po czym odfiltrowuje się z roztworu osady nieprzereagowanych substratów i produktów ubocznych, oraz wytrąca się z roztworu chloro-bromowany polietylen.

Zasadniczą zaletą sposobu otrzymywania według wynalazku jest wyeliminowanie występowania bromowodoru jako produktu ubocznego, w wyniku czego eliminuje się zanieczyszczenie chloro-bromowanego polietyleny bromowodorem, jak również eliminuje się możliwość katalizowania szkodliwych procesów ubocznych przez co znacznie łatwiejsze jest otrzymywanie produktu niezdegradowanego i nieusieciowanego. Tym samym, otrzymany tym sposobem chloro-bromowany polietylen posiada znacznie lepsze właściwości. Następną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że proces ten przebiega znacznie krócej niż przy bromowaniu bromem, gdyż jego szybkość wynosi do 10% Br/godz., przebiega z lepszą wydajnością czasową i czystością produktu, ponieważ N-bromoimidy kwasu dwukarboksylowego w odróżnieniu od wolnego bromu nie wywołują utlenienia, degradacji i sieciowania. Dalszą zaletą jest to, że otrzymany tym sposobem chloro-bromowany polietylen, dzięki obecności w nim zarówno atomów chloru i bromu oraz ich synergistycznemu oddziaływaniu, odznacza się czasem samogaśnięcia wynoszącym poniżej 1 sekundy.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, wlewa się roztwór 3 g (0,107 mola) polietyleny w 95 g benzenu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do temperatury 70°C. Następnie dodaje się 0,09 g nitrylu kwasu azodwuiizomastowego rozpuszczonego w 5 g benzenu oraz wkrapla w ciągu 30 minut 14,5 g (0,107 mola) chlorku surfurylu, w którym rozpuszczono 0,09 g nitrylu kwasu azodwuiizomastowego. Reakcję prowadzi się przez dalsze 30 minut. Następnie mieszaninę ochładza się i pod zmniejszonym ciśnieniem odpędza się 40 g benzenu wraz z resztkami produktów ubocznych, po czym roztwór wylewa się stopniowo na powierzchnię wrzącej wody i zbiera wytrącony chlorowany polietylen o zawartości 45% wagowych chloru. Osad przemywa się wodą i suszy w temperaturze 80°C pod zmniejszonym ciśnieniem do 10 mm Hg przez 4 godziny. Tak otrzymany chlorowany polietylen umieszcza się w kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną i rozpuszcza się w 100 g czterochlorku węgla, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C. Następnie dodaje się 17,6 g (0,1 mola) N-bromoimidu kwasu bursztynowego oraz 0,15 g nitrylu kwasu azodwuiizomastowego i ogrzewa mieszaninę przez 4 godziny, po czym odsąca się osady i oziębiony roztwór wylewa do dwukrotnie większej ilości alkoholu metylowego. Otrzymuje się 4,8 g chlorobromowanego polietyleny, który jest produktem koloru jasno żółtego, zawierającym 45,5% wagowych chloru i 15,7% wagowych bromu. Przez rozpuszczenie tak otrzymanego chloro-bromowanego polietyleny w rozpuszczalniku organicznym, jak np. ksylenie, otrzymuje się spoiwo, z którego fizycznie uformowane tworzywo jest samogaśnące, o czasie samogaśnięcia poniżej 1 sekundy.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, umieszcza się 3 g (0,107 mola) rozdrobnionego polietyleny i zalewa się 95 g czterochlorku węgla. Po 6 godzinach, kiedy nastąpi rozpuszczenie polietyleny, roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C i dodaje do niego 0,09 g nitrylu kwasu azodwuiizomastowego rozpuszczonego w 5 g czterochlorku węgla, a następnie wkrapla się mieszając 14,5 g (0,107 mola) chlorku surfurylu, w którym rozpuszczono 0,09 g nitrylu kwasu azodwuiizomastowego. Po 30 minutach wkraplanie zakańcza się, a mieszaninę ogrzewa się przez dalsze 30 minut. Z mieszaniny oddestylowuje się 10 ml destylatu, po czym załącza się chłodnicę zwrotną i mieszając ogrzewa się zawartość kolby do temperatury 60°C, dodaje się 0,15 g nitrylu kwasu azodwuiizomastowego i 17,6 g (0,1 mola) N-bromoimidu kwasu bursztynowego, oraz prowadzi reakcję przez 4 godziny. Następnie mieszaninę chłodzi się bez mieszania i odsąca osady, a przesącz wylewa do 250 g alkoholu metylowego. Wytrącony produkt przemywa się alkoholem etylowym i suszy w temperaturze pokojowej przez 6 godzin. Otrzymuje się 4,8 g chloro-bromowanego polietyleny, który jest żółtym proszkiem zawierającym 45,5% wagowych chloru i 15,7% wagowych bromu. Właściwości produktu i jego zastosowanie są takie same jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania chloro-bromowanego polietyleny przez działanie środkami chlorowcującymi na roztwór polimeru w obecności inicjatorów rodnikowych, z n a m i e n n y t y m, że chlorowany polietylen o zawartości nie większej niż 55% wagowych chloru, rozpuszczony w niereaktywnym rozpuszczalniku, najlepiej

w czterochlorku węgla, do stężenia 1–15% wagowych, najlepiej 10% wagowych, w temperaturze 15–80°C bromuje się 0,1–5 molami N-bromoimidu kwasu dwukarboksylowego, najlepiej N-bromoimidu kwasu bursztynowego, na 1 mol chlorowanego polietylenu w obecności 1–10% wagowych inicjatora rodnikotwórczego, najlepiej nitrylu kwasu azodwuzomastowego, w stosunku do chlorowanego polietylenu, a bromowanie prowadzi się aż do pełnego podstawienia chlorowanego polietylenu bromem, po czym odfiltrowuje się z roztworu osady nieprzereagowanych substratów i produktów ubocznych, oraz wytrąca się z roztworu chloro-bromowany polietylen.