



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 196839

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15.11.77
(21) (PV 7483 - 77)

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.²

C 08 F 2/00

C 08 F 4/34

(40) Zveřejněno 31.07.79

(45) Vydáno 31.03.82

(75)
Autor vynálezu

R u s i n a Miroslav ing., Prievídza,
M a c h o Vendelín ing. DrSc., Nováky a
P o r u b s k ý Jura ing. CSc., Bratislava

(54)

SPŮSOB RADIKÁLOVEJ POLYMERIZÁCIE A/ALEBO KOPOLYMERIZÁCIE OLEFINICKÝCH NENASÝTENÝCH MONOMÉROV

Podľa tohto vynálezu je možné na báze technicky ľahkodostupných východiskových surovín iniciovať polymerizáciu a/alebo kopolymerizáciu hlavne vinylových monomérov v širokých teplotných hraniciach, dosahovať dostatočné reakčné rýchlosti, rovnomernosť priebehu i vysoké molekulové hmotnosti pri nižších než obvyklých teplotách, ale ešte ľahko technicky i ekonomicky dosiahnuteľných aj na bežných zariadeniach.

S cieľom pripraviť polyméry s mimoriadne vysokými molekulovými hmotnosťami sa uskutočňuje polymerizácia vinylových monomérov, najmä styrénu, akrylonitrilu, metylmetakrylátu, vinylchloridu a vinylacetátu pri teplotách pod 0 °C za iniciačného účinku redox-systémov, napr. zmesi kuménhydroperoxidu s kyslíčnikom siričitým alebo dietylsulfidom pri teplote -10 až -40 °C (tal. pat. 788 100; ECN 19, No 461, 36 /1971/) alebo kyseliny askorbovej, soli ťažkého kovu a peroxidu vodíka, s iniciačným účinkom pri -8 až -50 °C (NSR pat. 1 213 119 a DAS 1 720 481) ap. Technicky a ekonomicky ešte prítiažlivejší je napr. spôsob polymerizácie vinylchloridu na syndiotaktický PVC s tepelnou odolnosťou až do 95 °C, suspenznou polymerizáciou vinylchloridu pri 15 °C, za iniciačného účinku dilauroylperoxidu spolu s Fe(OH)₂, resp. (C₅H₁₁CO₂)₂Fe [Šareckij A.M., Svetožarskij S.V., Kotljář I.B., Zilbermann E.N.: Vysokomolek. soed., ser. B, 12 (6), 476 (1970); USA pat. 3 594 359], alebo dokonca samotného terc. butyllitia [Jišová V., Kolínsky M., J. Polymer Sci 8, A1, 1525 (1970)]. Napriek evidentnej prítiažlivosti týchto postupov ich problémom je

buď vysoká spotreba frigokalórií, technicky náročné odstraňovanie zvyškov zlúčenín kovov z polymérov, alebo náročná príprava vlastných iniciátorov.

Známe sú aj spôsoby polymerizácie alebo kopolymerizácie vinylových monomérov iniciačným účinkom dialkylperoxydikarbonátov vytváraných priamo v reakčnom prostredí "in situ" z východiskových chlórmyravčanov alkylnatých, peroxidu vodíka a hydroxidov alkalických kovov alebo zemín s rôznymi modifikáciami (USA pat. 3 022 281; čs. aut. osv. 155 869, 163 502, 172 662, 172 673 a 175 738; izrael. pat. 29 131 a franc. pat. 1 539 930), ale prakticky použiteľná teplota je len v rozsahu 30 až 70 °C. Pri nižších teplotách sú ako individuálne perkarbonáty, tak aj zmesné peroxidy obecného vzorca $\text{ROCOOOCOR}'$, takmer neúčinné. Čiastočne riešia situáciu chlоровané perkarbonáty vytvárané "in situ" z chlоровaných alkyl-, prípadne cykloalkylchlórmyravčanov, najmä chlórmyravčanu 2-chlóretylnatého, peroxidu vodíka a hydroxidu alkalického kovu (čs. aut. osv. 172 662). Ťažisko v tomto prípade spočíva hlavne v jednoduchosti prípravy ako východiskových surovín, tak aj vlastných peroxidov, najmä však v ich viacfunkčnom pôsobení. Extrémnym prípadom je polymerizácia vinylových monomérov, najmä vinylchloridu, pri -25 až -35 °C, za iniciačného účinku trichlóracetylperoxidu, pripravovaného "in situ" z trichlóracetylchloridu a Na_2O_2 (V. Brit. pat. 975 861), pričom sa však dosahuje nízky výťažok ako vlastného iniciátora, tak aj polymérov.

Vyhľadávané sú však také sústavy iniciátorov, ktoré za technicky ľahko zvládnuteľných podmienok, bez vyšších energetických nárokov, sú schopné iniciovať a zabezpečovať výrobu polymérov s mimoriadne vysokým polymerizačným stupňom, alebo za obvyklých polymerizačných teplôt zabezpečiť ustálený priebeh, s rovnomerným uvoľňovaním reakčného tepla, umožňujúcim optimálne využiť chladiaci systém i polymerizačný priestor a polyméry dobrej kvality.

Tieto problémy podľa tohto vynálezu rieši spôsob radikálovej polymerizácie a/alebo kopolymerizácie olefinicky nenasýtených monomérov, s výhodou vinylových monomérov, pri normálnom alebo zvýšenom tlaku, pri teplote -30 až 80 °C, s výhodou v suspenzii, za iniciačného účinku organických peroxidov, vytvorených s výhodou v reakčnom prostredí polymerizácie a/alebo kopolymerizácie, z

- a) peroxidu vodíka a alkalického hydroxidu a/alebo
- b) peroxidu vodíka a alkalickéj soli slabšej kyseliny a/alebo
- c) peroxidov alkalických kovov a/alebo zemín,

ďalej z organických zlúčenín, obsahujúcich v molekule aspoň jednu skupinu

- $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{X} \end{smallmatrix}$, kde X znamená halogénatóm, s výhodou chlór, v množstve 0,001 až 5 % hmot., s výhodou 0,01 až 0,5 % hmot., počítané na hmotnosť monoméru alebo monomérov, prípadne tiež za prítomnosti pomocných látok tak, že ako organická zlúčenina alebo zlúčeniny obsahujúce v molekule aspoň jednu skupinu

- $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{X} \end{smallmatrix}$ sa pridáva aspoň jeden 2-chlóracylhalogenid s počtom atómov uhlíka v molekule 3 až 12, s výhodou 3 až 6, alebo zmes aspoň jedného 2-chlóracylha-

logenidu najmenej s jedným chlór-mravčanom alkyl-natým a/alebo cykloalkyl-natým s počtom atómov uhlíka v molekule 2 až 12.

Ako olefinicky nenasýtené monoméry prichádzajú do úvahy monoolefiny C_2 až C_{12} , diolefiny C_6 až C_{12} s izolovanými dvojitými väzbami, tiež konjugované diolefiny, najmä však vinylové monoméry ako vinylchlorid, vinylidénchlorid, akrylonitril, styrén, vinylestery ako vinylacetát, metylmetakrylát a ďalšie estery kyseliny metakrylovej, kyselina akrylová a jej estery, akrylamid apod. Patrí sem aj trichlóretylén, maleínanhydrid a estery kyseliny maleínovej a ďalších nenasýtených kyselín. Vlastný iniciátor, organický peroxid, resp. zmes peroxidov sa môže vytvárať z východiskových surovín priamo v reakčnom prostredí, resp. v prostredí polymerizácie a/alebo kopolymerizácie "in situ", prípadne v prírodnom potrubí, alebo vo zvláštnom zariadení vo forme roztokov, výhodne v organických rozpúšťadlách, napr. podľa čs. aut. osv. 175 908.

Pomocnými látkami okrem rozpúšťadiel sú predovšetkým známe ochranné kolo-
lidy, dispergátory, emulgátory, regulátory molekulovej hmotnosti, antioxi-
dan-ty, regulátory pH, látky upravujúce morfológiu častíc, mazadlá vonkajšie
i vnútorné, zmäkčovadlá, alkoholy, soli vyšších mastných kyselín, parciálne
esterifikované polyoly, parciálne zmydelnené tuky, parciálne zmydelnený poly-
vinylacetát apod.

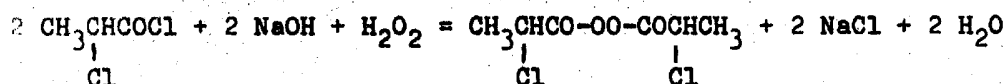
Organickými zlúčeninami, obsahujúcimi v molekule aspoň jednu $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow X \end{smallmatrix}$ skupinu pre tvorbu vlastného iniciátora "in situ", sú C_3 až C_{12} alfa-chlór-
acylhalogenidy, resp. 2-chlóracylhalogenidy, výhodne C_3 až C_5 , hlavne však
 $CH_3CH_2CH(Cl)COCl$ a $CH_3CH(Cl)COCl$, pričom najmä 2-chlórpropionylchlorid je aj
technicky pomerne ľahko dostupný. Ak ide o polymerizáciu, resp. kopolymerizá-
ciu pri teplotách -30 až $30^\circ C$, sú účinnejšie diacylperoxydy chlórované
v α -polohách, pre vyššie teploty, hlavne s cieľom dosiahnuť "strmý" štart
polymerizácie alebo kopolymerizácie a potom rovnomerný priebeh s rýchlym ukon-
čením, vhodnejšie sú zmesné peroxidy, vytvárané (okrem východiskových H_2O_2 ,
hydroxidov alkalických kovov apod.) z α -chlórovaných acylchloridov a chlór-
mravčanov alkyl-natých, 2-chlór-etyl-natého i ďalších všeobecne známych chlór-
mravčanov C_2 až C_{12} . V prípadoch dávkovania chlór-anových acylchloridov a chlór-
mravčanov je vhodné ich pridávať vo forme roztokov v rozpúšťadlách, ktoré mô-
žu v systéme polymerizácie alebo kopolymerizácie plniť ešte inú funkciu (napr.
regulátora molekulovej hmotnosti), alebo aspoň v časti monoméru, resp. mono-
mérov. V prípade roztokov už vytvorených organických peroxidov je vhodné dbať,
aby rozpúšťadlo plnilo ešte aj inú funkciu v prostredí voľnoradikálovej reak-
cie alebo aspoň nemalo retardačný alebo iný nežiadúci účinok.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu sú jednak technicky ľahko dostupné
východiskové suroviny, vrátane α -chlórovaných acylchloridov a chlór-mravča-
nov, ich ľahká a bezpečná skladovateľnosť, jednak flexibilita v príprave rôz-
nych typov iniciátorov, v závislosti ako požiadaviek molekulovej hmotnosti
polymérov, účinnosti chladienia, tak aj potrieb výrobnosti polymérov. Ďalej
možnosť ešte pri technicky a najmä energeticky únosných reakčných teplotách,
napr. v rozsahu 10 až $30^\circ C$, vyrábať polyméry a kopolyméry s mimoriadne vyso-

kými molekulovými hmotnosťami a vysokou tepelnou odolnosťou. V neposlednom rade výhodou je možnosť využívať pre takéto výroby bežné polymerizačné zariadenia. Ďalšie výhody, ako aj podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do ampule z nehrdzavejúcej ocele o objeme 300 cm³ sa nadávkovalo 120 cm³ vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 0,2 % hmot., ďalej vodného roztoku NaOH o konc. 4,14 % hmot. (= 0,002 mólu) a 0,7 cm³ vodného roztoku H₂O₂ o konc. 4,8 % hmot. (0,001 mólu). Po odstránení vzduchu prefúkaním dusíkom sa nadávkovalo 60 g vinylchloridu (VC). Celý obsah ampulky sa ochladil na -30 °C a potom sa pridalo 0,267 g 2-chlórpropionylchloridu o konc. 94,8 % hmot. (0,002 mólu). Nato sa ampula s celou vsádkou vložila do temperovaného kúpeľa na teplotu 20 °C. Po roztopení vodnej fázy reakčné zložky iniciačného systému zreagovali za teoretického vzniku 0,358 % hmot.



bis-2-chlórpropionyl-peroxidu, počítané na vinylchlorid (VC), t.j. 0,160 % mol. iniciátora/VC. Okamih vloženia ampule do temperovaného kúpeľa sa považoval za nulový čas polymerizácie. Polymerizácia prebiehala za neustálej rotácie ampule. Po uplynutí vopred stanoveného času sa ampula vybrala, rýchlo schladila na teplotu -30 °C a jej obsah sa vybral, nezreagovaný VC sa odparil, homopolymér sa odfiltroval, premyl destilovanou vodou, vysušil za zníženého tlaku pri teplote 50 °C a zvážil. Napokon sa stanovila $\bar{K}$ hodnota získaného suspenzného PVC, ktorá dosahovala hodnoty 113 ± 4 . Výťažok suspenzného PVC v závislosti od doby polymerizácie vidno z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Doba polymerizácie [h]	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Výťažok PVC [%]	3	6	17	29	41	53	64	70	76	81

Príklad 2

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že teplota temperovaného kúpeľa bola $40 \pm 0,2$ °C. Produkt PVC mal $\bar{K}$ hodnotu 84 ± 2 . Výsledky výťažkov suspenzného PVC od doby polymerizácie sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Doba polymerizácie [h]	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Výťažok PVC [%]	13	26	38	48	63	76	82

Príklad 3

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 10 dm³, opatreného kotvovým miešadlom (200 obr/min) sa dalo 5 500 g demineralizovanej vody a ďalších 200 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 2 % hmot. Potom sa pridalo 56,6 g vodného roztoku NaOH o konc. 3,3 % hmot. (t.j. $4,8 \cdot 10^{-2}$ mólu) a 25,5 g vodného roztoku H₂O₂ o konc. 3,2 % hmot. (= $2,4 \cdot 10^{-2}$ mólu). Nato sa autokláv uzavrie, dokonale prepláchne dusíkom a počas dávkovania vinylchloridu v množstve 3 000 g sa do jeho prúdu pridalo 5,23 g 2-chlórpropionylchloridu o konc. 97 % hmot. (t.j. 5,079 g ako 100 % = $4,0 \cdot 10^{-2}$ mólu). Obsah autoklávu sa miešal a počas 1 1/2 hod. sa vyhrial na teplotu 50 °C. Od okamihu dosiahnutia tejto teploty sa počítala doba polymerizácie. Po uplynutí vopred stanovenej doby polymerizácie sa autokláv rýchlo ochladil a obsah produktu sa vypustil do nádoby, z ktorej nezreagovaný VC sa odparí. Získaná suspenzia PVC sa izolovala odfiltrovaním a dokonalým prepláchnutím demineralizovanou vodou. Potom sa vysušila pri teplote okolo 50 °C a zníženom tlaku. Dosiahnuté výsledky výťažkov suspenzného PVC od doby polymerizácie, resp. dosiahnutia teploty 50 °C sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Doba polymerizácie [h]	0	0,5	1	2	3	4
Výťažok PVC [%]	17	30	34	37	38	38

Príklad 4

Postupovalo sa podobne ako v príklade 3, len miesto $4,0 \cdot 10^{-2}$ mólov 2-chlórpropionylchloridu (α -chlórpropionylchloridu) sa použili rovnaké mólové množstvá iných 2-chlóracylchloridov (α -chlóracylchloridov). Dosiahnuté výsledky výťažkov PVC od doby polymerizácie a typu 2-chlóracylchloridu sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

2-Chlóracylchlorid	Doba polymerizácie VC [h]					
	Výťažok PVC [%]					
2-Chlórbutyrylchlorid	0	0,5	1	2	3	4
	14	26	29	31	32	32
2-Chlórkapryloylchlorid	0	1	3	4	-	-
	2	3	3	3	-	-
2-Chlórpelargoylchlorid	0	1	3	4	-	-
	stopy	1	1	1	-	-

Príklad 5

Pre porovnanie s výsledkami v príkladoch 3 a 4 sa v tomto príklade miesto "in situ" vytváraných organických peroxidov použili vopred pripravené v toluénovom roztoku. Išlo o preskúšanie týchto organických peroxidov: bis-(2-chlórpropionyl)-peroxidu, bis-(2-chlórbutyryl)-peroxidu a bis-(-2-chlórpelargoyl)-peroxidu. Pritom ich množstvo vo všetkých prípadoch bolo $2,0 \cdot 10^{-2}$ mólu.

Autokláv sme špecifikovali v príklade 3. Do autoklávu sa nadávkovalo 5 500 g demineralizovanej vody a 200 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 2 % hmot. a počas chladenia obsahu autoklávu sa pridalo do ná-sady $2,0 \cdot 10^{-2}$ mólu organického peroxidu v roztoku toluénu, pridalo sa 3 000 g vinylchloridu a spustilo sa miešadlo. Počas 1 1/2 h sa obsah autoklávu rovnomerne vyhrieval na teplotu 50 °C. Okamih dosiahnutia tejto teploty sa považoval za nulový čas polymerizácie, aj keď pochopiteľne, polymerizácia spravidla začala už počas vyhrievania obsahu autoklávu. Po uplynutí vopred stanovenej doby sa obsah autoklávu rýchlo ochladil a kvantitatívne vypustil do otvorenej nádoby, z ktorej sa nezreagovaný VC odparil. Získaná suspenzia PVC sa odfiltravala; trikrát na filtri premyla demineralizovanou vodou a vysušila pri zníženom tlaku a teplote 50 °C. Potom sa zvažila a vypočítal sa výťažok PVC. Dosiahnuté výsledky výťažkov PVC v závislosti od druhu organického peroxidu a polymerizačnej doby sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Peroxid druh	Doba polymerizácie VC [h]					
	Výťažok PVC [%]					
bis-(-2-chlórpropio- nyl)-peroxid	0	0,5	1	2	3	4
	22	38	41	43	44	44

Pokračovanie tab. 5

Peroxid druh	Doba polymerizácie VC [h]					
	Výťažok PVC [%]					
bis-(-2-chlórbutyryl)- -peroxid	0	0,5	1	2	3	4
	24	36	39	41	42	42
bis-(-2-chlórbutyryl)- -peroxid	0	0,5	1	2	3	-
	24	36	39	41	42	42
bis-(-2-chlórkapry- loyl)-peroxid	0	0,5	1	2	3	-
	25	35	38	39	39	-
bis-(-2-chlórpelargo- yl)-peroxid	0	0,5	1	2	3	-
	27	34	37	38	38	-

Príklad 6

Postupovalo sa podobne ako v príklade 5, len s tým rozdielom, že miesto homopolymerizácie sa uskutočnila kopolymerizácia 2 550 g vinylchloridu so 450 g vinylacetátu a ako iniciátor sa použil bis-(-2-chlórpropionyl)-peroxid takisto v množstve $2,0 \cdot 10^{-2}$ mólu. Pri dosiahnutí teploty 50 °C bol výťažok kopolyméru 29 %, po 1 h 49 % a po 3 h 57 %.

Príklad 7

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len miesto 60 g vinylchloridu sa použilo 30 g vinylidénchloridu a 30 g vinylchloridu. Výťažok kopolyméru, resp. tiež zmesi homopolymérov po 1 h dosahoval už 21 %, po 5 h 69 % a po 7 h 83 %.

Príklad 8

Použil sa autokláv špecifikovaný v príklade 3. Vsádka vodnej fázy, vinylchloridu, NaOH a H₂O bola tiež taká istá ako v príklade 3. Zásadný rozdiel bol však v druhu chlórovaných acylchloridov, resp. chlórmarčanov alkylntých, takže v prostredí polymerizácie mohli vznikáť nielen individuálne, ale aj zmesné peroxidy.

Postupovalo sa tak, že po nadávkovaní vodnej fázy do autoklávu a po odstránení vzduchu prepláchnutím dusíkom sa počas dávkovania vinylchloridu do autoklávu v množstve 3 000 g do jeho prúdu nadávkovalo potrebné množstvo chlóracylchloridu a chlórmarčanu alkylntého. Počas dávkovania všetkých

týchto komponentov do autoklávu sa jeho obsah dôkladne mieša kotvovým miešadlom (200 obr/min) a po skončení dávkovania sarovnomerne počas 1 1/2 h vyhreje na 50 °C. Po uplynutí vopred stanovenej doby polymerizácie sa obsah autoklávu náhle ochladí a súčasne vypustí do otvorenej nádoby v digestóriu, kde sa VC odparí. Potom sa suspenzia PVC odfiltruje, dôkladne premyje, vysuší za zníženého tlaku, odváži a vypočíta sa výťažok homopolyméru.

Dosiahnuté výsledky výťažkov PVC závisle od času, ale najmä od množstva chlórovaných acylchloridov a chlórmmravčanov alkylntých ako východiskových komponentov vytváraných iniciátorov "in situ", pri inak stálom obsahu $4,8 \cdot 10^{-2}$ mólu NaOH a $2,4 \cdot 10^{-2}$ mólu H_2O_2 , sú uvedené v tabuľke 6.

9 8 7 6 5 4 3 2 1

Chlóravý acylchlorid		Chlóravý alkylnatý		Doba polymerizácie [h]											
Druh	moľstvo 1.10 ⁻² mol	Druh	moľstvo 1.10 ⁻² mol	Výťažok PVC [%]											
1	2	3	4	6											
				5											
				0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8		
2-chlórpro- pienychlorid	3,0	chlóravý isopropylnatý	1,0	10	21	28	39	49	57	65	71	76	81		
2-chlórpro- pienychlorid	0,1	chlóravý isopropylnatý	3,0	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8		
-	0,0	chlóravý isopropylnatý	4,0	14	30	36	45	52	57	62	70	78	84		
2-chlórpro- pienychlorid	3,0	chlóravý butoxyetyl- natý	1,0	0	0,5	1	1,5	2	2 1/2	3	3	4	-		
2-chlórpro- pienychlorid	2,0	chlóravý butoxyetyl- natý	2,0	1	9	18	32	45	58	69	83	85	-		
2-chlórpro- pienychlorid	1,0	chlóravý butoxyetyl- natý	3,0	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8		
-	0,0	chlóravý butoxyetyl- natý	4,0	20	25	28	32	36	38	41	44	47	50		
2-chlórpro- pienychlorid	3,0	chlóravý butoxyetyl- natý	1,0	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8		
2-chlórpro- pienychlorid	2,0	chlóravý butoxyetyl- natý	2,0	9	21	28	38	48	57	65	71	78	84		
2-chlórpro- pienychlorid	1,0	chlóravý butoxyetyl- natý	3,0	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	-		
-	0,0	chlóravý butoxyetyl- natý	4,0	6	13	21	36	58	76	80	84	86	-		
2-chlórpro- pienychlorid	3,0	chlóravý butoxyetyl- natý	1,0	0	0,5	1	2	3	3,5	4	4,5	5	-		
2-chlórpro- pienychlorid	2,0	chlóravý butoxyetyl- natý	2,0	4	8	20	42	66	74	81	84	86	-		

Príklad 9

Do autoklávu o objeme 50 dm^3 , opatreného kotvovým miešadlom (150 obr/min), sa navážilo 27 kg demineralizovanej vody a 1 000 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o konc. 2 % hmot., ďalej 0,24 mólu NaOH a 0,12 mólu H_2O_2 vo forme vodných roztokov. Potom sa odstránil vzduch, priviedlo sa 15 kg vinylchloridu a počas jeho dávkovania sa do prúdu pridalo 0,1 mólu 2-chlórpropionylchloridu a 0,1 mólu chlórmravčanu izopropylnatého. Počas 1 1/2 h za neustáleho miešania dosiahla teplota polymerizácie 50°C a po ďalšej 0,5 h výťažok polyméru činil 23 %.

Za inak podobných podmienok, len s tým rozdielom, že 2-chlórpropionylchlorid a chlórmravčan izopropylnatý sa nepridával do prúdu vinylchloridu, ale bol predtým rozpustený v 2 kg vinylchloridu, ktoré sa dali vopred za neustáleho miešania autoklávu a potom zvyšných 13 kg, počas 0,5 h konverzia vinylchloridu dosiahla 18 %.

V treťom prípade sa najprv za miešania pridalo 12 kg vinylchloridu a potom zvyšné 3 kg spolu s chlórpropionylchloridom a chlórmravčanom izopropylnatým. V tomto prípade konverzia vinylchloridu počas 0,5 h od dosiahnutia teploty 50°C dosiahla 29 %.

Príklad 10

Postup bol podobný ako v príklade 7, rozdiely boli len v monoméroch (miesto 3 000 g vinylchloridu sa navážilo 2 800 g, ale navyše sa navážilo 200 g propylénu) a v množstve východiskových komponentov iniciačného systému, ktorých sa použilo trikrát väčšie množstvo (tj. $1,44 \cdot 10^{-1}$ mólu NaOH; $7,2 \cdot 10^{-2}$ mólu H_2O_2 ; $3 \cdot 10^{-2}$ mólu 2-chlórpropionylchloridu a $9 \cdot 10^{-2}$ mólu chlórmravčanu izopropylnatého). Po 2 h bol výťažok polyméru, resp. kopolyméru 32 %, po 6 h 57 % a po 10 h 84 %, pričom K hodnota dosahovala 58 ± 2 .

Príklad 11

Podobným postupom ako v príklade 3 a pomocou toho istého autoklávu o objeme 10 dm^3 sa uskutočnil pokus. Rozdiel bol len v tom, že miesto hydroxidu sodného a peroxidu vodíka sa použil peroxid sodíka v množstve $2,4 \cdot 10^{-2}$ mólu vo forme pevného o čistote 95 % hmot., ktorého sa navážilo 2,0 g. Navážilo sa $4,0 \cdot 10^{-2}$ mólu 2-chlórpropionylchloridu, 3 000 g vinylchloridu, 200 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy (Methocel 50 F) o koncentrácii 2 % hmot. a 5 000 g demineralizovanej vody. Teplota polymerizácie bola $50 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Počas 1 h sa získal výťažok 315 g suspenzného polyvinylchloridu, čo odpovedá výťažku 10,5 %.

Príklad 12

Postupovalo sa podobne, ako v príklade 3, len s tým rozdielom, že miesto hydroxidu sodného ako jednej z východiskových zložiek tvorby iniciátora sa použil hydrouhličitan sodný NaHCO_3 v množstve $4,8 \cdot 10^{-2}$ mólu. Ohrev takisto trval 1,5 h, počas 1 h polymerizácie pri 50°C sa získalo 360 g suspenzného polyvinylchloridu, čo odpovedá výťažku polyméru 12,0 %.

Príklad 13

Pomocou autoklávu špecifikovaného v príklade 3, ako aj podobným technologickým postupom ako v príklade 3 sa uskutočnila suspenzná polymerizácia metylmetakrylátu miesto vinylchloridu. Vsádzku do autoklávu tvorilo 5 500 g demineralizovanej vody, 600 g vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy o koncentrácii 2 % hmot., $4,8 \cdot 10^{-2}$ mólu hydroxidu sodného, $2,4 \cdot 10^{-2}$ mólu peroxidu vodíka, 2 000 g čerstvo predestilovaného metylmetakrylátu a $4,0 \cdot 10^{-2}$ mólu 2-chlórpropionylchloridu. Počas 1 h sa polymerizáciou získalo 603 g polymetylmetakrylátu (tj. výťažok 30,1 %), ktorý sa rozpustil v toluéne a vyzrážal sa metanolom a sušil 48 h pri zníženom tlaku a teplote 55°C .

Príklad 14

Postupovalo sa podobne ako v príklade 3 a 13, len s tým rozdielom, že ako monoméry sa použili metylmetakrylát v množstve 1 500 g a vinylacetát v množstve 500 g. Pritom 2-chlórpropionylchlorid v množstve $4,0 \cdot 10^{-2}$ mólu sa nadávkoval do vodnej fázy vo forme metylmetakrylátového roztoku (v 150 g metylmetakrylátu) a po 5 min. sa pridal zvyšný metylmetakrylát a vinylacetát. Kopolymerizácia sa uskutočnila pri teplote $50 \pm 0,2$, pričom počas 1 h sa získalo 528 g kopolyméru, čo odpovedalo výťažku 26,4 %.

Predmet vynálezu

1. Spôsob radikálovej polymerizácie a/alebo kopolymerizácie olefinicky nenasýtených monomérov, s výhodou vinylových monomérov, pri normálnom alebo zvýšenom tlaku, pri teplote -30 až 80°C , s výhodou v suspenzii, za iniciačného účinku organických peroxidov, vytvorených s výhodou v reakčnom prostredí polymerizácie a/alebo kopolymerizácie, z

- a) peroxidu vodíka a alkalického hydroxidu a/alebo
 - b) peroxidu vodíka a alkalickéj soli slabšej kyseliny a/alebo
 - c) peroxidov alkalických kovov a/alebo zemín,
- ďalej z organických zlúčenín, obsahujúcich v molekule aspoň jednu skupinu

- $\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$, kde X znamená halogénatóm, s výhodou chlór, v množstve 0,001 až 5 % hmot., s výhodou 0,01 až 0,5 % hmot., počítané na hmotnosť monoméru alebo monomérov, prípadne tiež za prítomnosti pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že ako organická zlúčenina alebo zlúčeniny obsahujúce v molekule aspoň jednu skupinu - $\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ sa pridáva aspoň jeden 2-chlóracylhalogenid o počte atómov uhlíka v molekule 3 až 12, s výhodou 3 až 6, alebo zmes aspoň jedného 2-chlóracylhalogenidu najmenej s jedným chlórmaravčanom alkylnatým a/alebo cykloalkylnatým o počte atómov uhlíka v molekule 2 až 12.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že 2-chlóracylhalogenidy, s výhodou vzorce $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{COCl}$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COCl}$, alebo 2-chlóracylhalogenidy s chlórmaravčanmi alkylnatými a/alebo s cykloalkylnatými, sa privádzajú do styku s ostatnými východiskovými komponentmi pre tvorbu organických peroxidov, s výhodou do prostredia polymerizácie a/alebo kopolymerizácie, ako koncentrované individuálne zlúčeniny alebo v zmesi, s výhodou aspoň čiastočne rozpustené v monoméri alebo v monoméroch, prípadne v organickom rozpúšťadle.