

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61495

Patent dodatkowy
do patentu 55197

Kl. 39 b¹, 3/30

Zgłoszono: 18. II. 1966 (P 113 017)

Pierwszeństwo: —————

MKP C 08 f, 3/30

Opublikowano: 10. XII. 1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: Carlo Nicora, Giancarlo Borsini

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 w niskiej temperaturze proces polimeryzacji chlorku winylu samego albo w mieszaninie z małymi ilościami innych monomerów polimeryzujących łącznie z chlorkiem winylu.

Jak wiadomo, przy polimeryzacji chlorku winylu przeprowadzanej na ogół w temperaturze około 50°C, gdy tylko osiągnie się pożądaný stopień przemiany, schładza się masę reagującą w celu zapobieżenia dalszej polimeryzacji. Następnie przystępuje się do oddzielenia od polimeru nieprzereagowanego monomeru.

W celu uniknięcia zmian w masie reagującej przed schłodzeniem albo w celu uniknięcia możliwości dalszej polimeryzacji spowodowanej uwięzionym przez cząstki polimeru monomerem, który jest trudny do usunięcia, stosuje się substancje zdolne do zahamowania polimeryzacji.

Zjawisko dalszej polimeryzacji jest szczególnie uciążliwe w przypadku przeprowadzania polimeryzacji w niskiej temperaturze. Zgodnie z powszechnie stosowanymi sposobami rozdział monomeru od polimeru przeprowadza się przy doprowadzeniu masy reagującej do temperatury wyższej niż temperatura polimeryzacji.

Ten sposób postępowania jest o tyle dogodny w przypadku polichlorku winylu, że umożliwia on

2

oddzielenie pozostałości monomeru z masy reakcyjnej przez zwykłe odparowanie monomeru, co pozwala na uniknięcie kosztownego procesu filtrowania, albo procesu oddzielenia cieczy od ciała stałego w niskiej temperaturze.

W przypadku wytwarzania krystalicznego polichlorku winylu dalszej polimeryzacji należy unikać, gdyż w przeciwnym razie właściwości polimeru zostają niekorzystnie zmienione.

Wiadomo, że w celu otrzymania polichlorku winylu o specyficznych właściwościach krystalicznego polimeru konieczne jest przeprowadzenie polimeryzacji w temperaturze znacznie niższej od temperatury pokojowej.

Zasadnicze znaczenie ma w tym przypadku uniknięcie zjawiska dalszej polimeryzacji w temperaturze wyższej niż temperatura polimeryzacji.

Przy polimeryzacji w wyższej temperaturze następuje pogorszenie właściwości otrzymanego polimeru, który charakteryzuje się wtedy poza niższym ciężarem cząsteczkowym, również mniejszym stopniem krystaliczności.

Znany jest z patentu Nr 55197 proces wytwarzania polimerów i kopolimerów chlorku winylu o wysokim stopniu krystaliczności przez polimeryzację monomeru chlorku winylu w niskiej temperaturze, przy zastosowaniu katalizatora związku typu redoksy, składającego się z co najmniej z jednego związku metaloorganicznego o wzorze podanym na rysunku, w którym Me oznacza atom cyny albo

ołowiu, 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 i aryloalkilowe, alkoksylowe, karboksylowe i podobne oraz z co najmniej z jednego związku czterowartościowego ceru, a proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -100° do $+50^{\circ}\text{C}$.

Zgodnie ze znanymi sposobami postępowania w procesach polimeryzacji nienasyconych monomerów przy zastosowaniu katalizatora zawierającego sól ceru i związek redukujący, różny jednak od związku metaloorganicznego, reakcja polimeryzacji przeprowadzana w temperaturze wyższej niż pokojowa może być zatrzymana po osiągnięciu pożądanego stopnia przemiany przy użyciu jako inhibitora siarczynu sodowego albo siarczanu żelazowego.

W procesie polimeryzacji tego typu, w której temperatura polimeryzacji jest znacznie niższa niż 0°C , na przykład -40°C , wymienione powyżej czynniki hamujące proces polimeryzacji okazują się zupełnie nieskuteczne.

Ponadto ujemną stroną stosowania tych substancji jest korzystne zabarwianie polimeru oraz zmienianie w wyraźny sposób jego właściwości, jak na przykład jego stabilności cieplnej. Te zmiany fizycznych właściwości polimeru są całkowicie niedopuszczalne w przypadku, gdy polimer ma być użyty do wyrobów folii albo włókien.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polichloroku winylu i jego kopolimerów przy polimeryzacji w niskiej temperaturze chloroku winylu samego albo zmieszanego z małymi ilościami monomerów z nim kopolimeryzujących, przy zastosowaniu katalizatora składającego się z soli czterowartościowego ceru i ze związku metaloorganicznego powyżej opisanego, pozbawiony wyżej wymienionych wad i niedogodności.

Sposób ten polega na zastosowaniu substancji, które zatrzymują proces polimeryzacji (inhibitorów) w temperaturach niskich nawet poniżej -20°C .

Okazało się, że możliwe jest przy użyciu wyżej wymienionych katalizatorów zatrzymanie polimeryzacji chloroku winylu samego lub łącznie z polimeryzującymi z nim innymi monomerami, przy osiągnięciu wyznaczonego stopnia przemiany, przy zastosowaniu jako inhibitorów polimeryzacji związków nadtlennych o ogólnym wzorze R-O-O-H , w którym R oznacza wodór, rodnik alkilowy, aryloalkilowy, cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy lub ich pochodną alfa-hydroksylową, alfa-hydroperoksyłową, alfa-alkiloperoksyłową lub chlorowcową albo rodnik halogeno-aryłowy, acylowy, aroilowy i ich pochodne chlorowcowe, rodnik alkilooksykARBONYLOWY, arylohydroksykARBONYLOWY, alkilidenowy, heterocykliczny, i alkeny-
lowy.

Szczególnie korzystnie działają nadtlenek wodoru, wodoronadtlenki alkali o małej liczbie atomów węgla, na przykład trzeczorzędowy wodoronadtlenek butylu, aryloalkilowodoronadtlenki, jak wodoronadtlenek kumenu, ketony i nadtlene jak nadtlenek cykloheksanonu.

Zastosowanie tych substancji, poza umożliwieniem zatrzymania polimeryzacji przy oznaczonym stopniu przemiany zapewnia ponadto otrzymanie bardzo białego produktu, ponieważ substancje te działają jak środki bielące na otrzymany polimer, który bez ich użycia byłby lekko zabarwiony z powodu śladów pochodnych czterowartościowego ceru, pozostającego w polimerze nawet po wielokrotnym i dokładnym przemyciu.

Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość zatrzymania polimeryzacji w dowolnym momencie procesu na przykład, gdy zawiedzie kontrola nad temperaturą reakcji.

Sposób według wynalazku w celu zapewnienia natychmiastowego zatrzymania polimeryzacji wymaga zachowania wartości pH reagującej mieszaniny nieprzekraczającej 4. W związku z powyższym zachodzi niekiedy potrzeba wprowadzenia łącznie z inhibitorem małych ilości substancji zdolnych doprowadzić wartość pH do pożądanego poziomu.

W sposobie według wynalazku substancje zdolne do zatrzymania polimeryzacji przy pożądanym stopniu przemiany mogą być użyte pojedynczo lub we wzajemnej mieszaninie w ilościach wahających się od 0,001 do 5 części wagowych na 100 części chloroku winylu lub mieszaniny monomerów zawierających chlorek winylu. Okazuje się korzystnym użycie inhibitorów w ilości około 0,1% wagowego.

Szczególnie korzystne dla sposobu według wynalazku okazało się dodanie do chloroku winylu oddzielenie dwóch składników katalizatora $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ i $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, ten ostatni rozpuszczony w rozpuszczalniku zdolnym do utrzymania w roztworze aktywnych składników katalizatora. Mieszaninę reagującą miesza się przez pewien czas bez przerwy, po czym po osiągnięciu oznaczonego stopnia przemiany, dodaje się ciągle mieszając potrzebną ilość odczynnika zatrzymującego (około 0,1% w stosunku do monomeru chloroku winylu), rozcieńczono-
nego w razie potrzeby odpowiednim rozpuszczal-
nikiem. Od razu daje się zauważyć zmianę barwy masy reakcyjnej na doskonale białą. Otrzymany polimer odfiltrowuje się, wymywa się i suszy w próżni w temperaturze około 50°C .

Otrzymane w ten sposób polimery odznaczają się wysokim stopniem krystaliczności, przy indeksie syndioaktywnym zawartym między 2 i 2,8 (zależnym od temperatury polimeryzacji) i ciężarze cząsteczkowym wahającym się w zależności od warunków polimeryzacji od 20.000 do 200.000.

Dzięki powyższym właściwościom polimery te doskonale nadają się do wyrobu włókien i folii, jak również pojemników, rur oraz przedmiotów odpornych na wrzącą wodę i na chlorowane rozpuszczalniki, które normalnie wywołują pęcznienie polichloroku winylu otrzymanego metodami konwencjonalnymi. Poniższe przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Do litrowej kolby, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i rurkę doprowadzającą azot, wprowadzono, po całkowitym zastąpieniu powietrza suchym azotem, 500 g bezwodnego chloroku winylu, 3,2 cm^3 czteroetyku ołowiu $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ i roz-

twór 0,9 g azotanu cerowoamonowego $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ w 120 cm^3 metanolu.

Polimeryzację przeprowadzono w temperaturze -40°C i po 2 godzinach i 45 minutach od początku polimeryzacji wprowadzono do kolby reakcyjnej roztwór 0,4 cm^3 35%-owego nadtlenu wodoru i 0,3 cm^3 stężonego HNO_3 w 30 cm^3 metanolu. Reakcyjną masę mieszano następnie w ciągu 5 minut. Natychmiast dała się zauważyć zmiana barwy masy reakcyjnej na doskonale białą.

Zachowując stałe atmosferę azotu pobrano próbki, które poddano niżej podanym działaniom.

Pierwszą próbkę (A) natychmiast odfiltrowano, unikając wszystkiego, co mogłoby spowodować dalszą polimeryzację w temperaturze wyższej niż -40°C .

Próbkę (B), umieszczono w łaźni z termostatem utrzymanej w temperaturze 40°C , mieszając w ciągu 10 minut, umożliwiając odparowanie chlorku winyliu.

Próbkę (C) traktowano jak próbkę (B), przetrzymując ją w kąpieli w temperaturze 40°C podczas mieszania w ciągu 1 godziny.

Dalszą próbkę (D) doprowadzono do temperatury -15°C i mieszano w ciągu 1 godziny.

Po upływie wskazanych powyżej okresów czasu cztery próbki odfiltrowano, przemyto metanolem, wysuszono i zważono. W celu porównania powtórzono ten sam sposób postępowania, jednak bez dodatku nadtlenu wodoru.

W tablicy 1 podano dla każdej próbki stopień przemiany, ciężar cząsteczkowy określony na drodze pomiarów wiskozymetrycznych i indeks syndiotaktyczny.

Tablica 1

Próbka	% przemiany	Ciężar cząsteczkowy $\bar{M}_n$	Indeks x) syndiotaktyczny
A +	5,51%	80.000	2.4
A —	5,59%	80.000	2.4
B +	5,56%	79.000	2.4
B —	6,87%	71.000	2.3
C +	5,57%	—	—
C —	6,93%	—	—
D +	5,51%	—	2.4
D —	7,10%	—	2.3

* Ciężar cząsteczkowy określono według metody opisanej w „CHIMICA e l'INDUSTRIA” tom 36 str. 883, 889, 1954; indeks syndiotaktyczny określono zgodnie z metodą opisaną w „CHIMICA e l'INDUSTRIA” tom 46, str. 166—171, 1964.

+ — z dodatkiem inhibitora polimeryzacji
— — bez dodatku.

Przy porównaniu stopnia przemiany osiągniętego przy różnych próbkach okazuje się, że w próbkach, do których dodano nadtlenu wodoru nie nastąpiła dalsza polimeryzacja i to zarówno przy -15°C jak i przy 40°C , podczas gdy w próbkach, do których nie dodano nadtlenu wodoru, miała miejsce dość znaczna późniejsza polimeryzacja.

Należy również zwrócić uwagę, że podczas gdy dla próbek traktowanych nadtlakiem wodoru po-

zostaje stałym ciężar cząsteczkowy i indeks syndiotaktyczny, to przy próbkach nie traktowanych nadtlakiem wodoru występują znaczne wahania tych wielkości z powodu późniejszej polimeryzacji w temperaturze wyższej niż -40°C .

Przykład II. Powtórzono przykład I przy dodatku po 3 godzinach od początku polimeryzacji w -40°C zamiast nadtlenu wodoru, 0,75 g wodoronadtlenu kumenu w 25 cm^3 metanolu.

Pobrano 5 próbek, które potraktowano jak w poprzednim przykładzie, podczas gdy piątą próbkę (E) utrzymano w temperaturze -40°C mieszając w ciągu 2 godzin, po czym odfiltrowano, wymyto, wysuszono i zważono.

W tablicy 2 podano osiągnięte rezultaty — procent przemiany osiągnięty przy 5 próbkach i przy 5 próbkach porównawczych i różniących się nie zastosowaniem wodoronadtlenu kumenu.

Tablica 2

Próbka	% przemiany
A +	6.60
A —	6.51
B +	6.62
B —	7.92
C +	6.58
C —	7.95
D +	6.65
D —	8.05
E +	6.57
E —	8.87

Również w tym przypadku porównania stopnia przemiany dla różnych próbek wyraźnie wskazują na skuteczność wodorotlenku kumylu jako czynnika wstrzymującego polimeryzację całkowicie skutecznego nawet przy temperaturze -40°C .

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, dodano do 1 litrowej kolby 500 g chlorku winyliu, 0,80 g siarczany cerowoamonowego rozpuszczonego w 200 cm^3 metanolu i 3,2 cm^3 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Polimeryzację prowadzono w temperaturze -30°C .

Po godzinie, licząc od początku polimeryzacji, dodano do kolby 2,2 cm^3 50%-owego roztworu nadtlenu cykloheksanonu w ftalanie dwumetylowym rozcieńczony 20 cm^3 metanolu. Masę reakcyjną mieszano w ciągu następnych 5 minut, po czym pobrano cztery próbki, które potraktowano jak w przykładzie I.

W tablicy 3 podano osiągnięte wyniki w porównaniu z wynikami równolegle otrzymanymi bez dodatku nadtlenu cykloheksanonu.

Tablica 3

Próbka	% przemiany
A +	2.87%
A —	2.95%
B +	2.95%
B —	4.17%
C +	2.93%
C —	4.25%
D +	2.85%
D —	4.46%

Również z tych danych wynika w sposób oczywisty skuteczność nadtlenu cykloheksanonu jako inhibitora polimeryzacji.

Przykład IV. Polimeryzację przeprowadzono w tych samych warunkach jak w przykładzie I. Po godzinie od początku polimeryzacji dodano do masy reakcyjnej 0,6 cm³ trzeciorzędowego wodoronadtlenku butylu rozcieńczonego 20 cm³ metanolu. Po 5 minutach, przy stałym mieszaniu, pobrano 4 próbki reagującej masy i potraktowano je jak w przykładzie I.

Tablica 4 podaje wyniki osiągnięte w porównaniu z wynikami równolegle otrzymanymi bez dodatku trzeciorzędowego wodoronadtlenku butylu.

Tablica 4

Próbka	% przemiany
A +	2.01%
A —	2.10%
B +	2.05%
B —	3.20%
C +	2.03%
C —	3.25%
D +	2.00%
D —	3.82%

Również z powyższych danych wynika wyraźnie skuteczność trzeciorzędowego wodoronadtlenku butylu jako czynnika zatrzymującego polimeryzację, aktywnego również w niskiej temperaturze.

Przykład V. Do małego polimeryzacyjnego autoklawu o pojemności 500 cm³ wprowadzono 212 g chlorku winylu, po uprzednim zastąpieniu powietrza azotem. Następnie dodano 0,37 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ rozpuszczonego w 50 cm³ metanolu, 1,36 cm³ Pb(C₂H₅)₄ i 0,16 g wodoronadtlenku kumenu. Mieszaninę doprowadzono do temperatury 30°C i utrzymano w tej temperaturze przy stałym mieszaniu.

Stwierdzono, że nie było nawet śladów polimeryzacji. W celu porównania, w innym autoklawie identycznym z wymienionym umieszczono te same odczynniki w tych samych ilościach jak wyżej podano przy wykluczeniu jednak wodoronadtlenku kumenu.

Przy 30°C nastąpiła tak szybka polimeryzacja, że po godzinie otrzymano 15,1 g polimeru, co oznacza stopień przemiany 7,1%.

Przykład VI. Postąpiono jak w przykładzie V, zastępując wodoronadtlenek kumylu 0,16 cm³ 10%-owej wagowo wody utlenionej. Również i w tym przypadku nie nastąpiła polimeryzacja.

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 55197, **znamienny tym**, że polimeryzację zatrzymuje się przy dowolnym stopniu przemiany przez użycie jako inhibitora polimeryzacji przynajmniej jednego związku wybranego z klasy zawierającej nadtlenuki o ogólnym wzorze R—O—O—H, w którym R oznacza wodór, rodnik alkilowy, aryloalkilowy, cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy lub ich pochodną alfa-hydroksylową, alfa-hydroperoksyłową, alfa-alkiloperoksyłową lub chlorowcową, albo rodnik halogeno-arylowy, acylowy, aroilowy i ich pochodne chlorowcowe, rodnik alkilooksykarnonylowy, arylohydroksykarnonylowy, alkilidenowy lub heterocykliczny i alkenylowy.
2. Sposób, zgodnie z zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inhibitor stosuje się wodoronadtlenek kumenu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inhibitor stosuje się nadtlenuki cykloheksanonu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inhibitor stosuje się trzeciorzędowy wodoronadtlenek butylu.
5. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się inhibitor polimeryzacji lub mieszaninę inhibitorów w ilości wahającej się od 0,001 do 5 części wagowych na 100 części chlorku winylu albo mieszaniny monomerów zawierających chlorek winylu, przy utrzymywaniu wartości pH masy reakcyjnej poniżej 4.

