



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 04.12.74 (P. 176 175)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

MKP C08f 1/80  
C08f 3/30

Int. Cl.<sup>3</sup> C08F 2/38  
C08F 14/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
P. R. L.

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Rhône — Progil, Courbevoie (Francja)

### Sposób mikrosuspensyjnej polimeryzacji i kopolimeryzacji chlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób mikrosuspensyjnej polimeryzacji i kopolimeryzacji chlorku winylu.

Przez polimeryzację mikrosuspensyjną należy rozumieć polimeryzację, prowadzoną w obecności inicjatora rozpuszczalnego w związkach organicznych, co najmniej jednego monomeru zdyspergowanego przy użyciu energicznych środków mechanicznych w środowisku wodnym zawierającym emulgator lub dużą ilość koloidu ochronnego jako stabilizatora, przy czym cząstki wytworzonej dyspersji mają średnicę poniżej 5 mikronów.

Wiadomo, że klasyczne inicjatory polimeryzacji chlorku winylu prowadzonej w zwykłej temperaturze narzucają reakcjom polimeryzacji i kopolimeryzacji kinetykę samoprzyspieszania. Powoduje to trudności związane z chłodzeniem masy reakcyjnej, a także niepełne wykorzystanie inicjatora, ponieważ trzeba go użyć w stosunkowo dużych ilościach, aby utrzymać szybkość polimeryzacji odpowiednią dla skali przemysłowej.

Aby zapobiec tym niedogodnościom, zaproponowano inicjatory o szybszym rozkładzie, lecz okazało się, że nie dają one dobrych wyników w przypadku polimeryzacji mikrosuspensyjnej. Zaproponowano również przyspieszenie rozkładu inicjatora pod wpływem soli metali przejściowych, zwłaszcza w polimeryzacji niskotemperaturowej, w wyniku której otrzymuje się polichlorek winylu

2

o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym i/lub o strukturze krystalicznej. Jednakże samoprzyspieszenie reakcji pozostało.

Wiadomo przy tym, że prowadzenie polimeryzacji mikrosuspensyjnej w obecności zarodków polimeryzacji zawierających niezbędny inicjator pozwala zmniejszyć ilość powstającej w reaktorze niepożądanego, twardej skorupy, a także częściowo zmniejszyć samoprzyspieszenie reakcji, zwłaszcza jeśli udział zarodków polimeryzacji jest dostatecznie duży. Jednakże ulepszenia te okazały się niewystarczające.

Sposób według wynalazku, w którym nie występuje zjawisko samoprzyspieszania a tym samym i niedogodności z nim związane, pozwala na przeprowadzenie mikrosuspensyjnej polimeryzacji i kopolimeryzacji chlorku winylu w zwykłej temperaturze z szybkością reakcji możliwie najwyższą dla danego urządzenia, z najlepszym wykorzystaniem inicjatora, a więc stosowanym w najmniejszych ilościach, przy tym tworzy się bardzo mało twardej masy, co w konsekwencji prowadzi do optymalnego wykorzystania reaktora.

Według wynalazku, sposób mikrosuspensyjnej polimeryzacji i kopolimeryzacji chlorku winylu z odpowiedniego monomeru lub odpowiednich monomerów, w obecności zarodków polimeryzacji w postaci mikrozawiesiny wstępnie przygotowanego homopolimeru lub kopolimeru chlorku winylu, którego cząstki zawierają całkowitą ilość, niezbęd-

ną do przeprowadzenia polimeryzacji, inicjatora rozpuszczalnego w fazie organicznej, charakteryzuje się tym, że inicjator aktywuje się za pomocą kompleksu metalu rozpuszczalnego w fazie organicznej, wytwarzanego w czasie procesu w wyniku reakcji między rozpuszczalną w wodzie solą metalu, takiego jak żelazo, miedź, kobalt, nikiel, cynk, cyna, tytan, wanad, mangan, chrom i srebro, a czynnikiem kompleksującym, który doprowadza się stopniowo.

Korzystnie stosuje się sól metalu rozpuszczalną w wodzie, np. chlorek, azotan, octan, w takiej ilości, aby stosunek molowy soli metalu/inicjator wynosił 0,1—10, zwłaszcza 0,1—2. Sól metalu można wprowadzić do środowiska reakcyjnego przed lub w trakcie polimeryzacji.

Czynnikiem kompleksującym może być związek zdolny do przeprowadzenia metalu z jego postaci rozpuszczalnej w wodzie do postaci rozpuszczalnej w fazie organicznej, to znaczy w chlorku winylu, a przy tym nie działającej inhibująco na polimeryzację i aktywację inicjatora. Powyższe warunki spełniają np. kwasy karboksylowe trudno rozpuszczalne w wodzie. Wymienić tu można kwas nadfluoromasłowy,  $\alpha$ -bromolaurynowy, sulfosalicylowy, naftenowy, heptanokarboksylowy; kwasy wielokarboksylowe, np. bursztynowy, winowy, maleinowy, dwuhydroksymaleinowy i ich bezwodniki; kwasy alkilofosforowe, np. kwas/2-etylo-heksylofosforowy; laktony, np. kwas askorbinowy i jego estry,  $\gamma$ -butyrolakton; ketony posiadające w pozycji  $\alpha$  lub  $\beta$  grupy aktywujące, np. acetyloaceton, 1,3-dwuhydroksyaceton, benzoina; a także karbazony, np. dwufenyloitiokarbazony.

Ilość wprowadzanego do reakcji czynnika kompleksującego zależy od temperatury, w której prowadzi się polimeryzację, efektywności chłodzenia reaktora i czystości reagentów. W stosunku do soli metalu ilość ta może dojść do ilości wymaganej stechiometrycznie do przeprowadzenia soli metalu w jego kompleks. Czynniki kompleksujące z solą metalu tworzy więc kompleks rozpuszczalny w fazie organicznej. Tym samym metal zostaje wciągnięty z fazy wodnej do fazy organicznej, w której działa aktywująco na inicjator. W ten sposób można inicjator dowolnie aktywować, zmieniając ilość i moment wprowadzania czynnika kompleksującego do środowiska reakcyjnego, tak że natychmiast można regulować kinetykę reakcji polimeryzacji. Polimeryzacja, która na początku, z powodu braku aktywatora przebiegała powoli, zostaje silnie zaktywowana, a następnie coraz mniej, w miarę postępu reakcji. W ten sposób przy optymalnym chłodzeniu reaktora można przeprowadzić polimeryzację w najkrótszym czasie.

Celu tego nie udało się osiągnąć, gdyby cała ilość czynnika kompleksującego została dodana w momencie rozpoczęcia reakcji. Aktywowanie inicjatora zachodziłoby wówczas zbyt gwałtownie, inicjator uległby szybko rozkładowi i z powodu jego braku w środowisku reakcji polimeryzacja nie zaszłaby do końca.

Sposób według wynalazku można również wprowadzić alternatywnie, dodając stopniowo do środowiska polimeryzacji gotowy kompleks metalu,

wytworzony uprzednio z soli danego metalu i czynnika kompleksującego. Kompleks ten dodaje się w takiej ilości, aby stosunek molowy kompleksu metalu do inicjatora wynosił od 0,1 do 10.

5 Aktywowanie inicjatora można przerywać w dowolnym momencie procesu przez zaprzestanie doprowadzania czynnika kompleksującego, lub gotowego kompleksu metalu — w przypadku alternatywnego wykonania sposobu. Aktywowanie inicjatora można także przerwać przez przeprowadzenie metalu aktywującego z postaci rozpuszczalnej w fazie organicznej w postaci rozpuszczalną w fazie wodnej.

15 W praktyce uzyskuje się to łatwo dodając do masy reakcyjnej odpowiedniego środka wiążącego, takiego jak sól alkaliczna kwasu z rodziny kwasu etylenodwuaminoczwerooctowego. Oprócz soli tego kwasu jako odpowiednie środki wiążące do tego celu wymienia się sole kwasu nitrylotrójoctowego, 20 dwuetylenotrójaminopięciooctowego i N-/2-hydroksyetylo/etylenodwuaminotrójoctowego. Środek wiążący dodaje się w ilościach stechiometrycznych w stosunku do soli metalu.

25 Temperatura procesu polimeryzacji zależy od tego, jaki ciężar cząsteczkowy ma posiadać produkt polimeryzacji; zwykle jest w zakresie 30—70°C.

Zarodki polimeryzacji przygotowuje się klasycznymi metodami polimeryzacji suspensyjnej, stosując do tego celu wodę, chlorek winylu z komonomerem albo bez komonomeru, anionowy emulgator i inicjator rozpuszczalny w fazie organicznej. Monomer lub monomery zawieszają się bardzo dokładnie w wodzie za pomocą środka mechanicznego, takiego jak młyn koloidalny, pompa szybkoobrotowa, mieszalnik wibracyjny, aparat ultradźwiękowy. Wytworzoną zawiesinę podgrzewa się pod ciśnieniem autogenicznym, przy umiarkowanym mieszaniu, w temperaturze dobranej tak, aby uzyskać produkt o żądanym ciężarze cząsteczkowym produktu.

Zarodki polimeryzacji stanowią dyspersję cząstek polimeru i/lub kopolimeru o średnicy w zakresie od 0,05 do 2 mikronów. Cząstki zarodków winny zawierać całą ilość inicjatora niezbędną do 45 przeprowadzenia polimeryzacji. Ilość inicjatora w stosunku do polimerycznych zarodków wynosi od 0,1 do 5% wagowych i jest ona wprowadzana przed polimeryzacją zarodków.

50 Odpowiednim inicjatorem polimeryzacji jest nad-tlenek organiczny, taki jak nad-tlenek dwuacylu, np. nad-tlenek lauroilu, dekanolilu, kaproilu.

W sposobie według wynalazku ilość zarodków polimerycznych wynosi 0,5—10% wagowych liczo- 55 nych od sumy mas monomerów poddawanych polimeryzacji+zarodki polimeryczne. Tak więc w porównaniu ze sposobami znanymi ilość inicjatora w stosunku do ilości użytych monomerów jest bardzo niewielka. Do polimeryzacji można użyć zarodków w ilości powyżej 10%, lecz mija się to z celem, ponieważ w środowisku polimeryzacji ilość polimeru jest już znaczna, tak że korzyści wynikające z wynalazku ulegają zmniejszeniu.

60 Ilość zarodków w środowisku polimeryzacyjnym jest wystarczająca dla zapewnienia stałości dy-

Spersji monomeru bez uciekania się do ponownego stosowania środków mechanicznych.

W sposobie według wynalazku stosuje się monomery zwykle używane w klasycznych metodach kopolimeryzacji z chlorkiem winylu, a więc estry winylowe kwasów mono- i polikarboksylowych, jak octan, propionian i benzoesan winylu; estry alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne; amidy i nitryle kwasów mienasyconych jedno- lub wielokarboksylowych, takich jak kwas akrylowy, metakrylowy, maleinowy, fumarowy; halogenki allilu, winylu, winylidenu; alkilowinyloetery; olefiny. Stosuje się do 25% komonomerów w odniesieniu do kopolimeru.

Dla polepszenia stabilności mikrozwiesiny korzystnie jest dodać, przed i/lub w czasie polimeryzacji, anionowy emulgator w ilości do 2% wagowych, w stosunku do monomeru /monomerów/. Może to być taki sam emulgator, jaki użyto do wytwarzania zarodków. Emulgator dobiera się spośród kwasów tłuszczowych, alkilosiarczanów, alkilosulfonianów, alkiloarylosulfonianów, alkilosulfobursztynianów, alkilofosforanów. Emulgator można wprowadzać razem z niejonowym środkiem powierzchniowo-czynnym, takim np. jak produkt kondensacji tlenku etylenu lub propylenu z różnymi organicznymi hydroksy-związkami.

Wodę należy stosować w takiej ilości, aby stosunek wagowy sumy monomerów i polimeru zarodkowego do wody /łącznie z wodą w zawiesinie zarodkowej/ wynosiła 0,3—1,5.

Sposób według wynalazku szczególnie nadaje się do polimeryzacji ciągłej, np. takiej jak opisana we francuskim opisie patentowym nr 1 485 547. Zastosowanie czynnika kompleksującego lub gotowego kompleksu w tym znanym sposobie pozwala utrzymać kinetykę reakcji na poziomie optymalnym i zapewnić stały i wysoki stopień konwersji.

Po odpowiedniej obróbce końcowej, jak odfiltrowanie, koagulacja i odwirowanie, osadzenie, oddzielenie na oddzielnym osrodkowym, lub rozpylenie, polimery i kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku nadają się do produkcji płyt, folii, nici, materiałów porowatych, wyrobów formowanych przez kalandrowanie, wytłaczanie, wytłaczanie z rozdmuchiowaniem, wtryskiwanie, odlewanie, jak również jako masa powłokowa i różne wyroby formowane znanymi metodami z zastosowaniem plastozoli, np. przez powlekanie, formowanie obrótowe, maczanie.

Niżej podane przykłady ilustrują przedstawiony wynalazek.

**Przykład I.** Do reaktora o pojemności 25 cm<sup>3</sup> zaopatrzonego w mieszadło, wprowadzono:

- 12.000 kg wody,
- 1.200 kg zarodków, przygotowanych przez mikrosuspensyjną polimeryzację, o stężeniu 33,3% /400 kg/ polichlorku winylu, zawierających 6 kg nadtlenu lauroilu i o przeciętnej średnicy cząstek 0,4 mikrona,
- 60 kg dodecylobenzenosulfonianu sodu,
- 0,5 kg siarczanu miedzi,
- 10.000 kg chlorku winylu.

Zawartość reaktora podgrzano do 52°C i tempe-

peraturę tę utrzymywano w ciągu całego procesu. Gdy zawartość reaktora osiągnęła 52°C, zaczęto wprowadzać roztwór wodny kwasu askorbinowego o stężeniu 4 kg/litr, w ilości, w przeliczeniu na sam kwas, w ilości 65 g/godz. w ciągu pierwszych trzech godzin, 45 g/godz. w ciągu następnych trzech godzin i 20 g/godz. pod koniec reakcji. Po 9 godzinach zaobserwowano spadek ciśnienia, zapowiadającego koniec reakcji. Odcięto dopływ kwasu askorbinowego i odgazowano nieprzereagowany monomer. Otrzymano 22.200 kg dyspersji polimeru o stężeniu 42,4% wagowych, to znaczy, że stopień rzeczywistej konwersji wprowadzonego chlorku winylu wynosił 89,7%.

Na ścianach reaktora wytworzyła się cienka warstewka twardego polimeru, co stanowiło 0,1% wagowych wprowadzonego chlorku winylu.

Przeciętna średnica cząstek wynosiła 1,1 mikrona.

Po rozpyleniu i rozdrobnieniu wskaźnik lepkości polimeru, mierzony według normy francuskiej T-51-013, wynosił 130.

Plastizol, przygotowany przez zmieszanie 100 części wagowych polichlorku winylu i 60 części wagowych dwuoktyloftalanu, wykazywał lepkość, mierzoną wiskozymetrem Brookfield'a RTV /iglica nr 7—20 T/mm/ 20 puazów.

**Przykład II.** Dla porównania i uwydatnienia korzyści sposobu według wynalazku, wykonano kilka prób polimeryzacji znanymi metodami.

A/ Polimeryzacja mikrosuspensyjna prowadzona bez zarodków i bez aktywowania inicjatora.

Do tego samego reaktora co w przykładzie I wprowadzono:

- 12.000 kg wody
- 8 kg nadtlenu lauroilu
- 100 kg dodecylobenzenosulfonianu sodu
- 10.000 kg chlorku winylu.

Zawartość reaktora homogenizowano tak długo, dopóki cząstki fazy organicznej zawieszanej w wodzie nie uzyskały przeciętnych wymiarów 1 mikrona. Następnie podgrzano do 52°C pod ciśnieniem autogenicznym i temperaturę tę utrzymywano w ciągu całego przebiegu reakcji. Szybkość reakcji na początku była bardzo mała, a następnie wzrosła do tego stopnia, że w ciągu ostatnich 2 godzin należało reaktor maksymalnie chłodzić. Po 18 godzinach reakcja była zakończona. Po odgazowaniu nieprzereagowanego monomeru otrzymano 20.300 kg dyspersji o stężeniu 41% wagowych, co odpowiada 83% wagowym konwersji wyjściowego chlorku winylu. Na ściankach reaktora utworzyła się twarda skorupa w ilości 1% wag w stosunku do wyjściowego chlorku winylu.

Na rysunku przedstawiono wykres szybkości polimeryzacji w przykładzie I /krzywa 1/ i w przykładzie II /krzywa 2/.

Z porównania tych dwóch przykładów widać, że sposobem znanym przy większej ilości inicjatora, czas reakcji jest dwa razy dłuższy, stopień konwersji niższy, a ilość twardej powłoki wytworzonej na ścianach reaktora 10 razy większa niż w sposobie według wynalazku.

B/ Polimeryzacja mikrosuspensyjna prowadzona

Tablica

| Próba                   | Sól metalu              | Czynnik kompleksujący               | Polimer<br>% wag. w<br>stos. do<br>chlorku<br>winylu |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|
| A<br>/porów-<br>nawcza/ | 0                       | 0                                   | 0,8  |
| B                       | siarczan miedzi         | kwask sulfosalicylowy               | 16,—   |
| C                       | siarczan miedzi         | kwask naftenowy                     | 3,—  |
| D                       | siarczan miedzi         | kwask heptanokarboksylowy           | 3,—  |
| E                       | siarczan miedzi         | kwask bursztynowy                   | 4,4  |
| F                       | siarczan miedzi         | kwask winowy                        | 16,—   |
| G                       | siarczan miedzi         | bezwodnik maleinowy                 | 4,1  |
| H                       | siarczan miedzi         | kwask dwu/2-etylo/-heksylofosforowy | 10,2   |
| I                       | siarczan miedzi         | kwask askorbinowy                   | 23,—   |
| J                       | siarczan miedzi         | γ-butyrolakton                      | 14,—   |
| K                       | siarczan miedzi         | benzoína                            | 2,8  |
| L                       | siarczan miedzi         | dwufenyloitiokarbazon               | 3,—  |
| M                       | siarczan żelaza         | kwask askorbinowy                   | 23,—   |
| N                       | siarczan niklu          | kwask askorbinowy                   | 20,—   |
| O                       | siarczan cynku          | kwask askorbinowy                   | 25,—   |
| P                       | siarczan wanadu         | kwask askorbinowy                   | 59,—   |
| Q                       | siarczan manganu        | kwask askorbinowy                   | 12,—   |
| R                       | siarczan chromu         | kwask askorbinowy                   | 23,—   |
| S                       | chlerek cyny            | kwask askorbinowy                   | 33,—   |
| T                       | azotan kobaltu          | kwask askorbinowy                   | 10,—   |
| U                       | azotan srebra           | kwask askorbinowy                   | 8,6  |
| V                       | acetyloacetonian tytanu |                                     | 1,3  |
| W                       | acetyloacetonian chromu |                                     | 6,6  |
| X                       | acetyloacetonian niklu  |                                     | 6,9  |

bądź  $10 \times 10^{-5}$  moli uprzednio przygotowanego kompleksu metalu.

Naczynie szczelnie zamknięte, umieszczono w 40  
łaźni wodnej o stałej temperaturze  $52^{\circ}\text{C}$  i miesza-  
no. Po 5 godzinach schłodzone, odgazowano, od-  
parowano wodę i otrzymano polimer.

Wyniki przedstawiono w powyższej tablicy.

Z powyższego zestawienia wyraźnie widać wpływ 45  
aktywatora na wydajność polimeryzacji.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób mikrosuspensyjnej polimeryzacji i ko-  
polimeryzacji chlorku winylu, w obecności zarod-  
ków w postaci mikrozwiesiny wstępnie przygoto-  
wanego homopolimeru lub kopolimeru chlorku wi-  
nylu, którego cząstki zawierają całkowitą ilość,  
wymaganą do przeprowadzenia polimeryzacji, ini-  
cjatora rozpuszczalnego w fazie organicznej, zna-  
mienny tym, że inicjator aktywuje się za pomocą  
kompleksu metalu rozpuszczalnego w fazie orga-  
nicznej, wytwarzanego w czasie procesu w wyni-  
ku reakcji między rozpuszczalną w wodzie solą  
metal, takiego jak żelazo, miedź, kobalt, nikiel,  
cynk, cyna, tytan, wanad, mangan, chrom i srebro,  
obecną w takiej ilości, aby stosunek molowy soli  
metal do inicjatora był w zakresie 0,1—10, a  
czynnikiem kompleksującym, który doprowadza się  
stopniowo.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że  
stosuje się taki czynnik kompleksujący, który jest  
zdolny przekształcić metal ze związku rozpuszczal-  
nego w wodzie w związek rozpuszczalny w fazie  
organicznej, a przy tym nie działa inhibującą na  
polimeryzację i aktywację.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że  
jako czynnik kompleksujący stosuje się kwas jed-  
no- lub wielokarboksylowy, kwas alkiлоfosforowy,  
lakton, keton lub karbazon.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że  
stosunek czynnika kompleksującego do soli metalu  
jest niższy lub równy stosunkowi stechiometrycz-  
nemu.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że  
stosuje się zarodki o średnicy w zakresie 0,05—2  
mikronów.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że  
stosuje się zarodki zawierające inicjator w ilości  
0,1—5% wagowych.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że  
jako inicjator stosuje się nadtlenuk dwuacetylowy.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że  
stosuje się taką ilość zarodków, aby masa zawar-  
tego w nich polimeru wynosiła 0,5—10% wagowych  
całkowitej masy monomerów włącznie z polime-  
rycznymi zarodkami.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że

polimeryzację prowadzi się w temperaturze w zakresie 30—70°C.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywowanie przerywa się przez zatrzymanie dopływu czynnika kompleksującego i/lub przez dodanie środka wiążącego, takiego jak sól alkaliczna kwasu z rodziny kwasu etylenodwuaminoczworoocowego.

11. Sposób mikrosuspensyjnej polimeryzacji i kopolimeryzacji chlorku winylu, w obecności zarodków w postaci mikrozawiesiny wstępnie przygotowanego homopolimeru lub kopolimeru chlorku winylu, którego cząstki zawierają całkowitą ilość, wymaganą do przeprowadzenia polimeryzacji, inicjatora rozpuszczalnego w fazie organicznej, **znamienny tym**, że inicjator aktywuje się stopniowo doprowadzanym kompleksem metalu, takiego jak

żelazo, miedź, kobalt, nikiel, cynk, cyna, tytan, wanad, mangan, chrom i srebro, przy tym kompleks metalu przygotowuje się uprzednio przez poddanie reakcji soli danego metalu z czynnikiem kompleksującym i wprowadza w takiej ilości, aby stosunek kompleksu metalu do inicjatora wynosił 0,1—10.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że wprowadza się kompleks metalu przygotowany uprzednio przez poddanie reakcji soli danego metalu z czynnikiem kompleksującym, takim jak kwas jedno- lub wielokarboksylowy, kwas alkilofosforowy, lakton, keton lub karbazon.

13. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że aktywowanie przerywa się przez wstrzymanie doprowadzania kompleksu metalu i/lub przez dodanie środka wiążącego, takiego jak sól alkaliczna kwasu etylenodwuaminoczworoocowego.