

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 498

Patent dodatkowy
do patentu

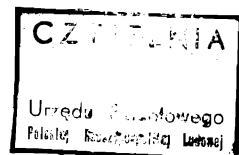
Kl. 39b4, 3/30

Zgłoszono: 23.IX.1967 (P 122 724)

Pierwszeństwo: 24.IX.1966 Włochy

MKP C08f 3/30

Opublikowano: 25.II.1974



Współtwórcy wynalazku: Sergio Lo Monaco, Corrado Mazzolini, Luigi Patron,
Alberto Moretti

Właściciel patentu: CHATILLON Società Anonima Italiana per le Fibre Tessili
Artificiali S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób prowadzenia polimeryzacji i/lub kopolimeryzacji blokowej chlorku winylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu prowadzenia polimeryzacji blokowej chlorku winylu lub też chlorku winylu w mieszaninie z innymi nienasyconymi monomerami typu etylenowego w ilości do 20%, w temperaturze poniżej 0°C.

Wiadomo, że w wyniku niskotemperaturowej polimeryzacji chlorku winylu otrzymuje się polichlorek winylu wykazujący takie szczególne własności, jak zwiększony stopień krystaliczności związany z wysokim indeksem syndiotaktyczności, wyższą temperaturę przemiany drugiego rzędu, wyższą temperaturę mięknięcia itp. Taki polichlorek winylu, zwykle nazywany wysoko syndiotaktycznym polichlokiem winylu, jest szczególnie odpowiedni do wytwarzania włókien posiadających doskonałe własności fizyczne, mechaniczne i chemiczne.

Znane sposoby niskotemperaturowej polimeryzacji chlorku winylu praktycznie związane są z szeregiem trudności dotyczących zarówno sposobów polimeryzacji jak i właściwości stosowanych katalizatorów. Zwykle stosowane inicjatory polimeryzacji, takie jak nadtlenki organiczne, azo-bis-izobutyronitryl, nadsiarczany i tym podobne, są nieskuteczne w przypadku niskotemperaturowej polimeryzacji chlorku winylu, ponieważ w tych warunkach są one trwałe i nie rozkładają się z wytworzeniem wolnych rodników potrzebnych dla zapoczątkowania polimeryzacji.

Wiadomo, że układ katalityczny redox, składający się z wodoronadtlenku organicznego i dwutlenku siarki jest zdolny do tworzenia wolnych rodników i zapoczątkowania niskotemperaturowej polimeryzacji dwutlenku siarki z nienasyconymi związkami organicznymi typu olefin, lub polimeryzacji w roztworze akrylonitrylu. Taki układ jednak jest niesku-

2

teczny w przypadku niskotemperaturowej polimeryzacji blokowej chlorku winylu. Okazało się, że o ile chlorek winylu jest użyty jako środowisko reakcji, to dwutlenek siarki katalizuje kwaśny rozkład wodoronadtlenku bez tworzenia wolnych rodników; tak na przykład wodoronadtlenek kumenu w monomerze chlorku winylu w temperaturze -30°C rozkłada się ilościowo i prawie natychmiast na aceton i fenol, podczas gdy dwutlenek siarki pozostaje nie zmieniony.

Jednymi katalizatorami, które, jak udowodniono, skutecznie inicjują niskotemperaturową polimeryzację blokową chlorku winylu są związki metaloorganiczne, takie jak alkilocynk, alkilokadm, alkiloglin, alkilobor i podobne.

Stosowanie takich katalizatorów powoduje w praktyce pewne niedogodności. Katalizatory te są samozapalne w przypadku zetknięcia się z powietrzem, są one trudne do otrzymania i bardzo nietrwałe. Ponadto są one bardzo czułe na działanie tlenu, jako że najmniejsze ślady tlenu, nie do uniknięcia podczas polimeryzacji, powodują duże zmiany w stopniu przemiany i w lepkości polimeru. Poza tym, produkty rozkładu wyżej wymienionych katalizatorów w temperaturze pokojowej i wyższej są jeszcze doskonałymi inicjatorami polimeryzacji; w konsekwencji nieprzereagowane odzyskane monomery, zawierające produkty rozkładu wyżej wymienionych katalizatorów, mają tendencję do polimeryzacji podczas ich odzyskiwania i przechowywania. W związku z powyższym wyłania się problem całkowitego usunięcia produktów rozkładu z nieprzereagowanych monomerów.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu prowadzenia niskotemperaturowej polimeryzacji blokowej chlor-

ku winylu, w którym unika się omówionych powyżej niedogodności.

Stwierdzono, że można uniknąć tych niedogodności prowadząc polimeryzację blokową chlorku winylu w temperaturze poniżej 0°C w obecności układu katalitycznego, który składa się z: wodoronadtlenku organicznego (A) w ilości 0,05–3% wagowych w stosunku do monomeru, dwutlenku siarki (b) w ilości do 0,5% wagowych w stosunku do monomeru, przy czym stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku organicznego zawiera się w granicach od 1:15 do 15:1, nasyconych alifatycznych alkoholi jedno- lub dwuwodorotlenowych (C) o 1–6 atomach węgla, w ilości 0,1–10% wagowych w stosunku do monomeru.

Obecność tych trzech składników jest niezbędna do przeprowadzenia polimeryzacji; w przypadku pominięcia jednego z nich polimerizacja nie zachodzi.

Zastosowany tutaj wodoronadtlenek organiczny jest związkiem organicznym o wzorze R-O-O-H, w którym R – jest rozgałęzionym lub liniowym rodnikiem alkilowym, cykloalkilowym, arylowym lub alkiloarylowym. Przykładami takich związków mogą być: wodoronadtlenek metylu, etylu, n-propylu, III-rzęd.-butylu, n-butylu, amylu, heksylu, oktylu, fenyletylu, fenylizobutyli. Stwierdzono, że w odróżnieniu od wodoronadtlenków, nadtlenki organiczne o wzorze ogólnym R-O-O-R nie są skutecznymi inicjatorami polimeryzacji, prowadzonej sposobem będącym przedmiotem wynalazku. Stężenie wodoronadtlenku organicznego nie jest wielkością decydującą o wyniku procesu i zawiera się pomiędzy 0,05 a 3% wagowych w odniesieniu do wsadu monomerów.

Stężenie dwutlenku siarki musi być takie, by stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku organicznego zawierał się w granicach 1:15 do 15:1; w żadnym razie ilość jego nie może być większa niż 0,5% wagowych w przeliczeniu na monomer, ponieważ użycie dwutlenku siarki w ilości większej niż 0,5% powoduje powstawanie polichlorku winylu o zabarwieniu nie odpowiadającym wymaganiom i niskiej odporności termicznej.

Przykładami nasyconych alifatycznych jedno i dwuwodorotlenowych alkoholi, które można stosować w sposobie wytwarzania polichlorku winylu według wynalazku są następujące związki: alkohol metylowy, alkohol etylowy, alkohol n-propylowy, alkohol izopropylowy, alkohol n-butyłowy, alkohol izobutyłowy, trzeciorzędowy alkohol butylowy, alkohol n-amylowy, alkohol izoamylowy, trzeciorzędowy alkohol amylowy, alkohol n-heksylowy, glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol butylenowy itp. Istotne jest, by alkohol rozpuszczał się w układzie monomerycznym poddanym polimeryzacji.

Temperatura polimeryzacji jest niższa od 0°C i zawiera się zazwyczaj w granicach od -10 do -70°C. Taką temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się za pomocą konwencjonalnych układów chłodzących. Pod pojęciem polimeryzacji blokowej należy rozumieć nie tylko polimerizację przebiegającą w obecności układu katalitycznego w nierozcieńczonym monomerze, lecz również w obecności małych ilości niereagujących związków organicznych, ciekłych w temperaturze polimeryzacji, rozcieńczających układ reakcyjny, co umożliwia mieszanie i ułatwia odprowadzanie ciepła reakcji. Wymienione poniżej związki nadają się do stosowania jako środki rozcieńczające: nasycone węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, węglowodory alicykliczne, nasycone chlorowcowe węglowodory itp., przy czym korzystne jest użycie chlorowcowych pochodnych węglowodorów nasyconych, takich jak chlorek etylu, chlorek metylu i dwuchloroetan. Wskazane jest prowadzenie reakcji polimeryzacji bez

dostępu tlenu, który jest inhibitorem polimeryzacji. Stosuje się odpowiedni gaz obojętny, taki jak azot lub dwutlenek węgla, w celu usunięcia powietrza z reaktora.

Sposób polimeryzacji według wynalazku można zrealizować w praktyce metodą ciągłą, półciągłą i periodyczną. W każdym przypadku dwutlenek siarki i wodoronadtlenek organiczny przechowuje się oddzielnie do momentu wprowadzenia ich do monomeru w reaktorze. Sposób doprowadzenia alkoholu do układu nie odgrywa istotnej roli; można doprowadzić go albo z dwutlenkiem siarki, albo z wodoronadtlenkiem organicznym, albo osobno.

Reakcję polimeryzacji można przerwać w momencie, gdy utworzy się polimer o pożądanym ciężarze cząsteczkowym; można to uzyskać wprowadzając do mieszaniny reagującej znane inhibitory rodnikowe takie jak na przykład tlen cząsteczkowy, chinon itp., bądź też wyładować mieszaninę reakcyjną do wodnego roztworu alkalicznego, którego pH zawiera się w granicach 9–12.

Sposób polimeryzacji według wynalazku można również zastosować do kopolimeryzacji chlorku winylu z nienasyconymi monomerami typu etylenowego (w ilości do 20% wagowych) zdolnymi do kopolimeryzacji z chlorkiem winylu. Pod pojęciem nienasycone monomery typu etylenowego należy rozumieć związki organiczne zawierające ugrupowanie C = C. Jako przykłady tych związków mogą służyć związki winylenowe lub winylowe, takie jak chlorek lub fluorek winylidenu, fluorek winylu, estry winylowe alifatycznych kwasów karboksylowych zawierających od 2 do 18 atomów węgla (na przykład estry winylowe kwasu octowego lub propionowego itp.), monomery typu akrylowego, takie jak: kwas akrylowy, metakrylowy lub ich pochodne, jak na przykład: akrylonitryl, akrylan lub metakrylan alkoholi alifatycznych zawierających od 2 do 12 atomów węgla.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się polimery lub kopolimery chlorku winylu o wysokiej temperaturze przemiany drugiego rzędu, wysokim stopniu syndiotaktyczności, wysokim punkcie mięknienia, a błony i włókna z nich otrzymane mało się kurczą pod wpływem ciepła. Ponadto posiadają one grupę sulfonową, która powoduje, że polimery i kopolimery są szczególnie wrażliwe na działanie substancji kationoaktywnych.

Praktyczną zaletą polimerów i kopolimerów wytwarzanych sposobem według wynalazku zawierających grupy sulfonowe jest ich reaktywność. Zdolne są one do reakcji z reagentami typu jonowego zawierającymi aktywne kationy, np. barwnikami zasadowymi lub substancjami antystatycznymi itp. Wytworzone sposobem według wynalazku polimery i kopolimery mogą być na przykład łatwo barwione barwnikami zasadowymi, które nanosić można na polimer w celu doprowadzenia do reakcji między grupami sulfonowymi polimeru a zasadowymi grupami barwnika. Dzięki temu wyroby z polimerów lub kopolimerów jak włókna lub błony można łatwo wybarwiać.

Poniżej podano przykłady wyjaśniające bardziej szczegółowo wynalazek, nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. Szklany reaktor zaopatrzony w mieszadło, układ oziębiający i termometr zasilano w sposób ciągły następującą mieszaniną: chlorek winylu, w ilości 400 g/godz., wodoronadtlenek organiczny, dwutlenek siarki i alkohol, którego typ podano w tablicy 1. Reaktor utrzymywano w temperaturze -30°C za pomocą kąpieli termostatujującej. Otrzymaną zawiesinę polimeru przenoszono w sposób ciągły, za pomocą rury przelewowej do wodnego roztworu NaOH o pH równym 10, z którego wydzielano polimer. Polimer ten następnie odwirowano i wysuszone.

Tablica 1

Wodoronadtlenek	Ilość wprowadzonego wodoronadtlenku g/godz.	Ilość wprowadzonego dwutlenku siarki g/godz.	Stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku	Alkohol Typ	Ilość g/godz.	Stopień przemiany na godzinę %	Średni ciężar cząsteczkowy
Wodoronadtlenek kumenu	0,6	0,25	1	—	—	0	—
„	0,4	0,84	5	—	—	0	—
„	0,6	0,25	1	alkohol metylowy	20	3,2	65000
„	0,4	0,84	5	„	10	3,8	72000
„	0,5	0,65	3	alkohol propylowy	8	4,2	72000
Wodoronadtlenek III-rzęd.-butylu	0,48	0,68	2	—	—	0	—
„	0,48	0,68	2	alkohol metylowy	4	3,9	70000
„	0,32	1,13	5	alkohol etylowy	8	4,2	92000

W tablicy 1 podano: rodzaj i ilość wodoronadtlenku, ilość dwutlenku siarki, rodzaj i ilość alkoholu podawanego do reaktora oraz średni ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru. Średni ciężar cząsteczkowy określano na podstawie granicznej liczby lepkościowej η , oznaczonej w cykloheksanonie w temperaturze 30°C; korzystano przy tym z poniższego równania:

$$(\eta) = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,77}$$

gdzie: M — średni ciężar cząsteczkowy, (η) — graniczna liczba lepkościowa wyrażona w dl/g.

Przykład II. Postępując tak jak w przykładzie I i utrzymując reaktor w temperaturze -20°C termostatuując go za pomocą kąpieli, doprowadzono w sposób ciągły do reaktora następujące reagenty: 400 g/godz. chlorku winylu, 0,4 g/godz. wodoronadtlenku kumenu, 1,68 g/godz. dwutlenku siarki i 4 g/godz. alkoholu metylowego. Stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku wynosił 10. Stopień przemiany wyrażony w %/godz. wynosił 6,5 a średni ciężar cząsteczkowy polimeru — 78000.

Przykład III. Do mieszaniny składającej się z 2000 g chlorku winylu i 400 g chlorku etylu, oziębionej do temperatury -30° i utrzymywanej w tej temperaturze za pomocą kąpieli termostatuycznej dodano w ciągu 60 minut 3 g wodoronadtlenku kumenu, 3,11 g dwutlenku siarki (stosunek dwutlenku siarki do wodoronadtlenku kumenu wynosił 2,5) i 50 g glikolu etylenowego; mieszaninę reakcyjną cały czas mieszano.

Reakcja polimeryzacji zaczęła się natychmiast, a tworzący się polimer stopniowo się wytrącał. Po około 120 minutach przerywano mieszanie i polimer oddzielano przez przelanie masy reakcyjnej do wodnego roztworu NaOH, o pH równym 9,5. Polimer przemityto wodą i wysuszono w temperaturze 50–70°C. Otrzymano 122 g polichlorku winylu o ciężarze cząsteczkowym 64000.

Przykład IV. Zgodnie ze sposobem postępowania takim jak w przykładzie I do reaktora o pojemności 2 l wprowadza się: 400 g/godz. chlorku winylu, 4 g/godz. akrylanu metylu, 0,4 g/godz. wodoronadtlenku kumenu, 1,68 g/godz. dwutlenku siarki, 4 g/godz. alkoholu metylowego. Stopień

przemiany w ciągu godziny wynosi 4,1%. Otrzymuje się kopolimer zawierający skopolimeryzowany akrylan metylu w ilości 7,0% wagowych o ciężarze cząsteczkowym 55000.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I i IV do reaktora wprowadza się następujące monomery: 400 g/godz. chlorku winylu i 13,5 g/godz. octanu winylu. Stopień przemiany wynosi w ciągu godziny 3%. Otrzymuje się kopolimer zawierający skopolimeryzowany octan winylu w ilości 3% wagowych o ciężarze cząsteczkowym 45000.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia polimeryzacji i/lub kopolimeryzacji blokowej chlorku winylu, polegający na tym, że polimeryzuje się chlorek winylu lub też chlorek winylu w mieszaninie z nienasyconymi monomerami, w temperaturze poniżej 0°C, w obecności katalizatora, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się układ katalityczny, składający się z: (A) wodoronadtlenku organicznego w ilości 0,05–3% w wagowych w odniesieniu do układu monomerycznego, (B) dwutlenku siarki w ilości do 0,5% wagowych w odniesieniu do układu monomerycznego, przy czym ilość tę dobiera się tak, aby stosunek molowy dwutlenku siarki do wodoronadtlenku organicznego zawierał się w granicach 1 : 15 – 15 : 1 i (C) nasyconych alkoholi alifatycznych jedno- lub dwuwodorotlenowych o 1 do 6 atomach węgla w ilości 0,1–10% w odniesieniu do układu monomerycznego, zaś proces polimeryzacji prowadzi się w obecności małych ilości nie reagujących związków organicznych, najlepiej w obecności nasyconych chlorowcowanych węglowodorów, przy czym w przypadku kopolimeryzacji korzystna ilość monomerów etylenowych wynosi do 20%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -10° do -70°C.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako nasycony alkohol jednowodorotlenowy (C) stosuje się alkohol metylowy, etylowy lub propylowy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako nasycony dwuwodorotlenowy alkohol alifatyczny (C) stosuje się glikol etylenowy.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako wodoronadtlenek organiczny stosuje się wodoronadtlenek kumenu.

6. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że jako wodoronadtlenek organiczny stosuje się wodoronadtlenek III rząd.-butylu.