



Patent dodatkowy
do patentu _____

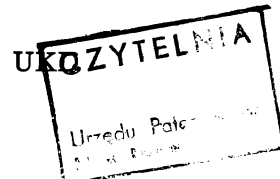
Zgłoszono: 13.X.1964 (P 105 963)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1967

65 23/00
Kl. 39 ~~09~~

MKP C 08 g 23/00



Współtwórcy wynalazku: dr inż. Stanisław Penczek, mgr inż. Irena Penczek, Marek Berensztajn

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnego poli-3, 3-bis(chlorometylo) oksetanu w postaci proszku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnego poli-3, 3-bis(chlorometylo) oksetanu w postaci proszku metodą jonowej polimeryzacji strąceniowej wobec zmodyfikowanego katalizatora metaloorganicznego.

Dotychczasowe metody wytwarzania rozpuszczalnego, nieusieciowanego poli-3, 3-bis(chlorometylo) oksetanu polegają na zastosowaniu typowych katalizatorów kationowych, głównie halogenków pierwiastków III lub V grupy układu okresowego, (np. BF_3 , związki kompleksowe BF_3 , AlCl_3 , PF_5 , SbF_5 i inne) lub kwasów protonowych (HClO_4 , HSO_3F i inne). Jest rzeczą znaną, że wobec katalizatorów tego typu można otrzymać poli-3, 3-bis(chlorometylo) oksetan o własnościach kwalifikujących go do praktycznego zastosowania, głównie jako chemoodporne termoplastyczne tworzywo sztuczne.

Jednakże, przy zastosowaniu katalizatorów należących do obydwu wymienionych grup, w celu otrzymania wielkocząsteczkowego polimeru należy zastosować niską temperaturę polimeryzacji, zazwyczaj poniżej -20°C . W przeciwnym przypadku uzyskane produkty charakteryzują się graniczną liczbą lepkościową $\leq 0,7$ (zmierzoną w 40° w roztworze cykloheksanonu), co odpowiada ciężarom cząsteczkowym zbyt niskim, aby polimer mógł być z pożytkiem stosowany praktycznie.

Również wobec stopnia czystości monomeru stawiane są wówczas bardzo wysokie wymagania,

2

ponieważ zawartość niewielkich nawet ilości wody w monomerze wpływa niekorzystnie na powstawanie wielkocząsteczkowych produktów i jeśli zawartość wody przekracza pewną charakterystyczną dla każdego układu granicę, to otrzymanie polimeru, który mógłby zostać praktycznie wykorzystany staje się niemożliwe. Krytyczna ilość wody waha się w zakresie $0,001-0,01\%$.

Znana jest również metoda polimeryzacji wobec związków glinoorganicznych lub też alkoholatów glinu. Cechą szczególną tej metody jest, że została ona opracowana jako polimeryzacja blokowa w stopie polimeru prowadzona powyżej temperatury topnienia polimeru 180°C . Metoda stopowa blokowa jest dogodna do otrzymywania granulatu. Otrzymywanie polimeru w postaci proszku wymaga przeprowadzenia polimeryzacji w środowisku strącalnika.

Wielokrotne próby zastosowania katalizatora glinoorganicznego w polimeryzacji strąceniowej, prowadzonej w znacznie niższej temperaturze niż temperatura topnienia polimeru, nie dały pozytywnych rezultatów. Przy użyciu bardzo czystego monomeru, co jest niezbędne do otrzymywania powtarzalnych rezultatów, otrzymuje się z reguły polimery nierozpuszczalne, najwidoczniej przestrzennie usieciowane, a więc nie topiące się i wskutek tego nie nadające się do przetwórstwa poprzez wtrysk lub wytłaczanie metodami wyma-

gającymi przeprowadzenia polimeru w stan płynnego stopu.

Istotną poprawę uzyskano przez zastosowanie katalizatora glikoorganicznego zmodyfikowanego eterami chlorowcoalkilowymi według patentu Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1133895 kl. 39c, 30. Szczególną cechą tych eterów jest zdolność do aktywowania katalizatora i znacznego przyspieszenia polimeryzacji. Zdolność ta wynika z budowy stosowanych eterów, zawierających ruchliwy atom chlorowca. Polimeryzację w tym przypadku prowadzi się w temperaturach nie przekraczających 30°C, w wyższych temperaturach szybkość polimeryzacji byłaby zbyt wielka.

W rezultacie badań wpływu różnych substancji na przebieg polimeryzacji strąceniowej 3,3-bis(chlorometylo)oksetanu wobec związków glikoorganicznych w różnych rozpuszczalnikach okazało się nieoczekiwane, że w obecności niektórych eterów alifatycznych, cykloalifatycznych, alkilowoarylowych lub arylowych, otrzymuje się polimery rozpuszczalne, przy czym, w zależności od chemicznej budowy stosowanych eterów ilość eteru, która musi być użyta aby w danych warunkach otrzymać rozpuszczalny polimer, waha się w szerokich granicach.

Niekiedy zastosowanie nieoczyszczonego monomeru doprowadza do uzyskania produktu rozpuszczalnego, ale w ten sposób nie można otrzymać powtarzalnych wyników. Nie jest wykluczone, że w zanieczyszczonym monomerze wypełnia rolę eteru jedno z zanieczyszczeń i pozwala, jeśli przypadkiem występuje w dostatecznie dużym stężeniu, na uzyskanie rozpuszczalnych polimerów. Dużą zaletą metody jest mała wrażliwość polimeryzacji na obecność w układzie wodę.

Obecność nawet blisko 100% molowych wody w stosunku do ilości użytego katalizatora nie wpływa istotnie na własności otrzymywanego polimeru. W przeciwieństwie do eterów chlorowcoalkilowych, zawierających aktywny atom chlorowca aktywowany przez wiązanie eterowe, etery nie zawierające aktywnych atomów chlorowca, a szczególnie etery silnie zasadowe np. eter etylowy, n-butyloowy, działają jako opóźniacze polimeryzacji. Tak więc, dodanie 0,1% eteru n-butyloвого zmniejsza szybkość polimeryzacji blisko 20-krotnie.

Ta właściwość eterów oraz ich zdolność do obniżania ciężaru cząsteczkowego polimeru pozwala na przeprowadzenie w ich obecności polimeryzacji również w wysokich temperaturach w sposób kontrolowany. W polimeryzacji strąceniowej stosuje się praktycznie 0,05 + 5% katalizatora, a więc stężenie wody w układzie może być nawet dość wysokie, co nie przeszkadza w otrzymaniu wielko-cząsteczkowego polimeru. Ta własność układu katalizacyjnego jest bardzo istotna dla dogodnego technologicznie prowadzenia procesu, ponieważ dokładne i powtarzalne osuszenie substratów nie jest łatwe do osiągnięcia w skali technicznej.

Decydujące znaczenie obecności eterów dla otrzymywania rozpuszczalnych polimerów ilustruje tabela 1, z której wyraźnie wynika, że całkowicie rozpuszczalne polimery 3,3-bis(chlorometylo)okse-

tanu otrzymuje się dopiero po użyciu określonej ilości eteru, ilości charakterystycznej dla danych warunków procesu. Ilość modyfikatorów zależy, jak już wspomniano, od ich struktury. Mogą być z powodzeniem stosowane etery alifatyczne, cykloalifatyczne, alkilowoarylowe i etery arylowe, jak również związki nienasycone zawierające wiązanie eterowe.

Tabela 1

Zależność rozpuszczalności poli-3,3-bis(chlorometylo)oksetanu od ilości zastosowanego eteru

Warunki polimeryzacji: 60°C

3,3-bis(chlorometylo)oksetan

— 25 części wagowych

benzyna

— 100 części wagowych

katalizator: trójizobutyloglin

— 0,25 części wagowych

woda obecna w układzie:

około 0,025 części wagowych

L. P.	% objętości eteru	Eter	% przereagowania	Uwagi
1.	0		90—100	polimer całkowicie nierozpuszczalny*)
2.	0,16	eter n-butylo-	90	częściowo rozpuszczalny
3.	1,0	j.w.	85,0	całkowicie rozpuszczalny
4.	2,0	j.w.	82,0	całkowicie rozpuszczalny

*) Ogrzewanie we wrzącym cykloheksanone w ciągu 15 min. około 0,1 g polimeru w 10 ml rozpuszczalniku.

Według wynalazku monomer — 3,3-bis(chlorometylo)oksetan poddaje się w warunkach polimeryzacji strąceniowej działaniu katalizatora metaloorganicznego użytego w ilości 0,01—10% wagowych zmodyfikowanego 0,1—50% eteru (w przeliczeniu na całkowitą masę reakcyjną). Polimeryzację prowadzić można w szerokim zakresie temperatur, najdogodniej jednak w zakresie od 40°—150°. Stosownie do wybranej temperatury polimeryzacji stosuje się rozpuszczalnik monomeru, będący jednocześnie nierozpuszczalnikiem polimeru. Najlepsze rezultaty uzyskuje się stosując węglowodory alifatyczne, cykloalifatyczne lub też niektóre węglowodory aromatyczne.

Przykład: Do aparatu wyposażonego w mieszałko, chłodnicę zwrotną, wprowadzenie gazu obojętnego i termometr oraz ogrzewanego przez płaszczy wodny wprowadza się 100 części wagowych benzyny aptecznej destylowanej z nad silikazelu. Po uruchomieniu mieszałki wprowadza się w atmosferze obojętnego gazu 0,3 części wagowych trójizobutyloglinu a następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodaje się 1,5 części wagowych oczyszczonego przez destylację eteru n-butyloвого.

Temperaturę roztworu podnosi się do 60°C i wprowadza 20 części wagowych 3,3-bis(chlorometylo)oksetanu. Polimeryzacja rozpoczyna się natychmiast i zaczyna się wytrącać polimer pod postacią białych, niepęczniejących w roztworze granuliek lub nitek. Po upływie 8 godzin polimeryzację kończy się przez dodanie metanolu zawierającego kwas solny, odmywa nieprzereagowany monomer i katalizator, polimer odsącza. Po wysuszeniu otrzymuje się 16,6 części wagowych, co stanowi 83% wydajności polimeru z graniczną liczbą lepkościową $[\eta] = 1,16$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania rozpuszczalnego poli-3,3-bis(chlorometylo)oksetanu w strąceniowej polimeryzacji wobec katalizatora glinoorganicznego, **znamienny tym**, że jako składniki modyfikujące układ katalityczny stosuje się 0,1—50% wagowych w stosunku do masy reakcyjnej eterów alifatycznych, cykloalifatycznych, aromatycznych, cykloaromatycznych, oraz 0,01—10% wagowych w stosunku do ilości monomeru związku metaloorganicznego, przy czym proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 40°—150°C.