

COS 8/3/34



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47016

64, 3/34
Kl. 39 ~~e, 25/01~~

Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per
l' Industria Mineraria e Chimica*

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania polimerów o regularnej przestrzennej budowie z chlorowcowanych nienasyconych eterów

Patent trwa od dnia 13 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 17 maja 1960 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów chlorowcowanych nienasyconych eterów o wysokiej przestrzennej regularności.

Synteza polimerów wykazujących wysoką regularność budowy z monomerów o wzorze ogólnym $R^I R^{II} C = C^{III} R^{IV}$ które mogą występować w dwóch postaciach izomerycznych cis i trans i w polimeryzacji dają monomeryczne jednostki, które zawierają w łańcuchu głównym dwa trzeciorzędowe atomy węgla i mogą występować w diastereoizomerycznych postaciach, była już opisana w patencie nr 46961.

W patencie tym jako przykłady omówione są polimery otrzymane z monomerów $CH_3 - CH = CHD$ α — deuterio — β — metyloetylenu lub propyleny — ldi.

Z postaci cis i trans monomeru otrzymano dwa różne polimery, w których stwierdzono budowę, zwaną „dwu-izotaktyczną” (to znaczy budowę, w której porządek przestrzenny typu izotaktycznego może być zidentyfikowany dla każdego z dwóch szeregów w różnie podstawionych atomów węgla).

W wymienionym wyżej patencie nr 46961 opisano polimer otrzymany z monomerów etyleny podstawionych w położeniu 1 i 2. Polimery te otrzymano ze związków typu $R^I - CH = CH - OR^V$, w którym R^I i R^V

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Giulio Natta, Gioncarlo Bressan, Mario Farina i Mario Peraldo.

oznaczają grupy alifatyczne, cykloalifatyczne lub aromatyczne.

Z postaci trans tych monomerów otrzymano krystaliczne polimery, w których stwierdzono budowę „treo-dwuizotaktyczną” (to znaczy budowę taką, że gdy przedstawia się część głównego łańcucha polimeru, rozciągniętego na płaszczyźnie w zygzak, wszystkie podstawniki R^I i R^V leżą na tej samej stronie płaszczyzny).

Stwierdzono nieoczekiwanie, że monomery typu $X-CH=CH-OR$ (w których X oznacza atom chlorowca, a R oznacza grupę alifatyczną lub cykloalifatyczną grupę, podstawioną lub niepodstawioną, zawierającą do 10 atomów węgla), można polimeryzować w obecności katalizatora składającego się z jednego lub kilku związków typu.



w których Me oznacza pierwiastek należący do 2 lub, 3, 4 lub 5 grupy układu periodycznego X' oznacza atom chlorowca, Y — grupę alkilową, alkoksyłową, alkanoilową, aryloksyłową, alkiloaryłową, aryloalkoksyłową, cykloalkilową lub cykloalkoksyłową; Z — oznacza zasadowy związek organiczny według Lewis'a, m lub n oznacza zero lub liczbę całkowitą, $m+n$ równa się wartościowości Me , p — oznacza zero lub liczbę całkowitą, na wysokocząsteczkowe polimery, mające wysoką przestrzenną regularność, i które są krystaliczne w badaniu promieniemi X .

Polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika w temperaturze od $+20^\circ$ do $-120^\circ C$, korzystnie od -50° do $-100^\circ C$.

Katalizator korzystnie stosuje się w ilościach 0,1 — 20% wagowo w stosunku do monomeru. Ze związków, które jak stwierdzono są szczególnie aktywne w polimeryzacji chlorowcowanych, nienasyconych eterów, można wymienić trójalkiloglin, monohaloidki dwualkiloglinu, dwuhaloidki monoalkiloglinu, związki kompleksowe eteru z trójfluorkiem boru, dwuchlorowcówalkoholany tytanu, cynkonu lub wanadu, dwuchlorowcówdwuociany wanadu, dwuchlorowcówcyklopentadienyle tytanu i ich kompleksy ze związkami alkiloglinu, haloidki alkiloglinu i trójchlorek glinu.

Tytułem przykładu wyjaśniającego lecz nie ograniczającego, można wymienić następujące monomery, które można polimeryzować według wynalazku: eter β — chlorowinyloetylowy, eter β — chlorowinyloetylowy, eter β — chlorowinyloizopropylowy, eter β — chlorowinylobutyłowy, eter β — chlorowinyloizobuty-

lowy, eter β — chlorowinylocykloheksyloowy, eter β — chlorowinylobenzylowy, eter β — bromowinyloetylowy, eter β — bromowinyloizobutyłowy, eter β — bromowinylobutyłowy, eter β — bromowinylocykloheksyloowy, eter β — bromowinylofenyloowy, eter β — jodowinyloetylowy, eter β — jodowinyloetylowy.

Monomery, takie jak na przykład etery β — chloro- (lub odpowiednio bromo, jodo) -winylo -alkilo- (lub arylo, cykloalkilo, aralkilo) -we, które można określać również jako 1-chloro- (odpowiednio bromo, jodo) -2-alkoksy (aryloksy cykloalkoksy, aryloalkoksy) -etyleny, mogą występować w dwóch stereoisomerycznych postaciach cis i trans i według tego co stwierdzono we włoskim opisie patentowym nr 599950 można przez stereospecyficzną polimeryzację co najmniej teoretycznie zapoczątkować różne polimery o różnej budowie przestrzennej.

Należy mieć na uwadze, że dla polimerów pochodzących z nie — cyklicznych dwupodstawionych etylenowych monomerów można przewidywać trzy proste stereoregularne postaci budowy, znane jako treo-izotaktyczna, erytro-dwuizotaktyczna i dwusyndiotaktyczna.

Budowa dwuizotaktyczna była zdefiniowana wyżej; są dwu-syndiotaktyczne budowy, w których uporządkowanie typu syndiotaktycznego można rozpoznać dla każdego z szeregów różnie podstawionych trzeciorzędowych atomów węgla.

Prefiksy erytro- i treo wprowadzone w celu odróżnienia dwóch możliwych rodzajów budowy dwu-izotaktycznej są stosowane zgodnie ze zwykłym znaczeniem takich terminów.

Budowę treo-dwuizotaktyczną, erytro-dwuizotaktyczną i dwu-syndiotaktyczną przedstawia fig. 1 a), b) i c), przez rozciąganie dowolnie w zygzak w płaszczyźnie głównego łańcucha polimeru, a fig. 2 w projekcji Fischer'a boczne podstawniki R^I i R^{IV}

Nieoczekiwanie także stwierdzono, że nie tylko polimery pochodzące od postaci trans monomerów lecz również od postaci cis wykazują krystaliczność, gdy tłoczy się z nich włókna i poddaje rozciąganiu.

Innym interesującym faktem jest, że dwa krystaliczne polimery otrzymane jeden z postaci cis, a drugi z postaci trans eteru β — chlorowinylobutyłowego różnią się między sobą i wykazują w rzeczywistości różne widma w podczerwieni i przy badaniu promieniami X .

Polimer trans eteru β — chlorowinylobutyłowego oczywiście ma budowę typu treo-dwuizotaktycznego; rozciągnięte włókna otrzymane

z tego polimeru w badaniu promieniami X, wykazują okres identyczności o około 20,8 Å i łańcuch w kształcie spirali typu 10/3 to znaczy o 10 monomerycznych jednostkach na każde 3 kręgi spirali.

Polimer trans eteru β — chlorowinylobutyloвого ma budowę typu treo-dwuizotaktycznego i łańcuch wykazuje w stanie krystalicznym okres identyczności o 6,5 Å i łańcuch w kształcie spirali typu 3/1.

Przeciwnie, polimer cis eteru chlorowinylobutyloвого posiada łańcuch o powierzchni spirali typu 4/1, o okresie identyczności 8,6 Å. Temu rodzajowi łańcucha odpowiada na podstawie termodynamicznych obliczeń budowa erythro dwuizotaktyczna.

Chlorowcowane polimery otrzymywane sposobem według wynalazku są termoplastyczne, posiadają wysoką temperaturę topnienia i można je przekształcać znowu w postać krystaliczną (po stopieniu i oziębieniu), przy czym krystaliczność zależy od czasu trwania i warunków procesu odpuszczania. Z polimerów tych można wytwarzać błony i włókna zorientowane przez rozciąganie. Odnaczają się one dobrymi mechanicznymi i termicznymi charakterystykami i zespołem właściwości interesujących z technicznego punktu widzenia, także związanych z ich godną uwagi przeźroczystością, rzadką w przypadku krystalicznych polimerów o wysokiej temperaturze topnienia. Krystaliczne polimery można stosować także jako materiały plastyczne w zwykłych procesach odlewania pod ciśnieniem, formowania metodą wtryskową, wyblaczania, laminowania itd.

Ażeby otrzymać wysokokrystaliczne polimery o bardzo regularnej budowie przestrzennej, potrzebne jest stosowanie monomerów w czystych postaciach stereoizomerycznych lub co najmniej bogatych (> 90%) w jeden z dwóch izomerów, starannie oczyszczony przed użyciem.

Z mieszanin izomerów cis i trans otrzymuje się polimery mniej regularne z punktu widzenia przestrzennego, i które wykazują niższą krystaliczność.

Zmiany w regularności przestrzennej odpowiadają zmianom we właściwościach fizycznych i mechanicznych (np. temperatura topnienia i trwałość). Jest więc możliwe otrzymanie w bardzo szerokim zakresie produktów odpowiednich do różnych celów.

Frakcje polimeru o wysokiej regularności przestrzennej można oddzielać od frakcji przeważnie ataktycznych lub małokrystalicznych

przez ekstrakcję zimnymi lub wrzącymi rozpuszczalnikami.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania go.

Przykład I. 5,6 g. eteru β-chlorowinylobutyloвого zawierającego 90% izomeru cis polimeryzuje się w temperaturze -78°C , w obojętnej atmosferze w obecności 0,25 ml $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ stosując toluen (40 cm³) jako rozpuszczalnik.

Po 15 godzinach polimer koaguluje się metanolem. Otrzymuje się biały, włóknisty, stały produkt (5,6 g), z którego łatwo można otrzymywać płytki i włókna. Rozciągnięte włókno wykazuje w badaniu promieniami X wysoką krystaliczność.

Lepkość istotna oznaczona w toluenie w temperaturze 30°C wynosi $0,8 \times 100 \text{ ml/g}$, temperatura topnienia $> 200^{\circ}\text{C}$.

Płytką wyprasowaną w temperaturze 220°C wykazuje następujące właściwości:

Trwałość Rockwella, skala R 20°C = 45
wytrzymałość na zerwanie w temperaturze 23°C = 320 kg/cm^2

Przykład II. 2,5 g eteru β-chlorowinylobutyloвого (90% trans) polimeryzuje się jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 2,3 g polimeru krystalicznego w badaniu rentgenologicznym i różniącego się od otrzymanych w przykładzie I. Otrzymany polimer ma lepkość istotną 0,84 (oznaczoną w toluenie, w temperaturze 30°C).

Przykład III. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I lecz polimeryzuje 2,7 g zamiast 5,6 g eteru β-chlorowinyloizobutyloвого (90% trans).

Otrzymuje się 2,7 g krystalicznego polimeru ($[\eta] = 0,66$).

Przykład IV. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz polimeryzuje 7,0 g eteru β-chlorowinyloizobutyloвого (95% cis).

Otrzymuje się 6,5 g krystalicznego polimeru ($[\eta] = 0,40$).

Przykład V. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz polimeryzuje 2 g eteru β-chlorowinyloetyloвого (98% cis).

Otrzymuje się 2,3 g krystalicznego polimeru ($[\eta] = 0,59$).

Przykład VI. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz polimeryzuje 1,3 g eteru β-chlorowinyloetyloвого (97% trans).

Otrzymuje się 1,2 g polimeru ($[\eta] = 1,39$).

Przykład VII. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz polimeryzuje 8,0 g eteru β-bromowinylo-metyloвого w obecności 0,2 ml $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Otrzymuje się 6,1 g polimeru.

Przykład VIII. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz polimeryzuje się 6.0 g eteru β -chlorowinyloizobutyłowego w obecności 0.25 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

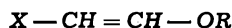
Otrzymuje się 4.7 g białego polimeru.

Przykład IX. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, lecz polimeryzuje 1.6 g eteru β -chlorowinyloetyłowego (97% trans) o obecności 1 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Otrzymuje się 50 mg krystalicznego polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów o regularnej przestrzennej budowie z chlorowcowanych nienasyconych eterów o wzorze:



w którym X oznacza atom chlorowca, a R — grupę alifatyczną lub aromatyczną, podstawioną lub niepodstawioną, zawierającą do 10 atomów węgla, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze $+20^\circ$ do $-120^\circ C$ w obecności katalizatora składającego się z jednego lub kilku związków o wzorze



w którym Me oznacza pierwiastek należący do 2, 3, 4 lub 5 grupy układu okresowego, X' oznacza chlorowiec, y — grupę alkilową

alkoksylową, alkanoilową, cykloalkilową, cykloalkoksylową, Z — oznacza zasadowy związek organiczny według Lewis'a n lub m równąją się zeru lub liczbie całkowitej $m+n$ jest równe wartościowości Me, p równa się zeru lub liczbie całkowitej, w obecności jednego lub kilku obojętnych rozpuszczalników.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w temperaturze od -50° do $-100^\circ C$.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się toluen.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że stosuje się katalizator w ilości 0,1 — 20% wagowo w stosunku do monomeru.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jako katalizator stosuje się dwuchlorek monoetyloglinu.
6. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jako katalizator stosuje się monochlorek dwuetyloglinu.
7. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jako katalizator stosuje się związek kompleksowy eteru z trójdychlorkiem boru.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

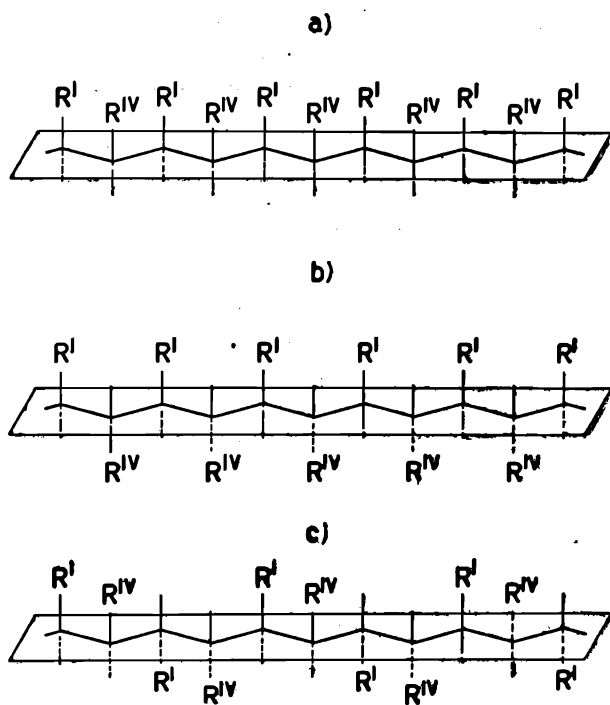


Fig. 1

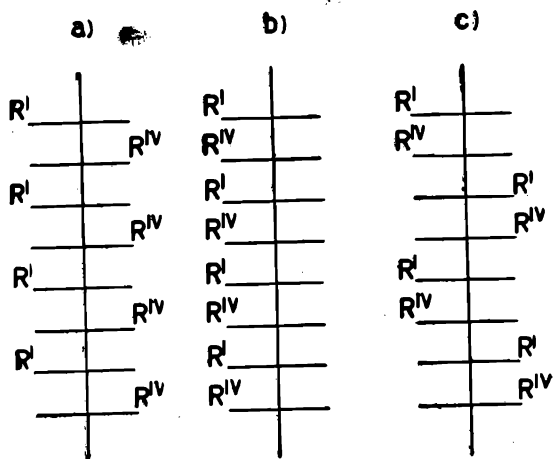


Fig. 2