



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

117 456

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

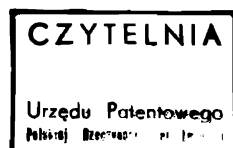
Int. Cl.³ C08F 4/36
C08F 293/00
C08G 83/00

Zgłoszono: 10.01.80 (P.221304)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 17.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórca wynalazku: Zbigniew Brzozowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów blokowych w procesie polimeryzacji monomerów winylowych.

Znane sposoby wytwarzania kopolimerów blokowych z monomerów winylowych polegają na wolnorodnikowej polimeryzacji monomerów winylowych w obecności związków nadtlennokowych stanowiących inicjatory polimeryzacji. Stosowane są zarówno nadtlenniki nieorganiczne jak i organiczne, np. nadtlenek benzoiłu czy nadtlenek III-rz. butylu.

Stosunkowo niedawno zaczęto także badać i stosować do procesu polimeryzacji inicjatory, będące polimerami lub oligomerami, zawierającymi więcej niż jedną grupę nadtlennokową.

Znane jest stosowanie polimerycznych nadtlenników acylowych otrzymanych w wyniku reakcji nadtlenu sodu z chlorkiem kwasu adypinowego, pimelitowego, azelainowego itp. jako inicjatorów polimeryzacji takich monomerów winylowych jak metakrylan metylu i styren. Otrzymano tą metodą polimery o wyższych ciężarach cząsteczkowych niż przy polimeryzacji z użyciem inicjatorów monomerycznych, lecz struktura alifatyczna polimerycznych nadtlenników z góry ogranicza ich zastosowanie ze względu na gorsze własności termiczne i chemiczne.

Znane jest także stosowanie polimerycznego produktu polikondensacji chlorku kwasu ftalowego i nadtlenu sodu, jako inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej styrenu. Zasadniczą wadą znanych polimerycznych inicjatorów nadtlennokowych o strukturze wyłącznie aromatycznej jest całkowity brak rozpuszczalności, a więc proces polimeryzacji monomeru winylowego można prowadzić jedynie na powierzchni rozdrobnionego inicjatora, zawieszonego w monomerze. Brak rozpuszczalności również znacznie utrudnia badania kinetyczne, a tym samym nie pozwala na właściwe ustalenie parametrów procesu technologicznego.

Sposób według wynalazku nie posiada tych wad i niedociągnięć. Polega on na polimeryzacji monomerów winylowych wobec poliestronadtlenków o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R, które może być takie same lub różne w każdym z merów oznacza grupę alkilenową lub alkienylową, ewentualnie podstawione chlorem, Ar oznacza rodnik aromatyczny, X i Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają chlorowiec, rodnik alifatyczny lub aromatyczny, ewentualnie podstawione, n i m oznaczają liczbę całkowitą co najmniej równą 1, w podwyższonej temperaturze lub z równoczesnym napromieniowaniem mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę reakcyjną należy podgrzać lub naświetlić promieniami ultrafioletowymi, promieniowaniem γ , X, strumieniem elektronów lub neutronów.

Poliestronadtlenki stanowią w tym przypadku nie tylko inicjatory polimeryzacji monomerów winylowych ale także poliestrowe bloki wytwarzanych w ten sposób kopolimerów. Poliestronadtlenki o strukturze aromatycznej wytwarza się przez mieszaną polikondensację na granicy faz chlorków kwasowych, bishydroksyaryloalkanów i nadtlenu metalu alkalicznego, korzystnie sodu.

Poliestronadtlenki są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach chlorowanych. Pod wpływem czynników energetycznych (podwyższona temperatura, promieniowanie) rozpadają się, a wytworzone w ten sposób makrorodniki inicjują polimeryzację blokową monomerów winylowych. W wyniku tego otrzymujemy kopolimery blokowe składające się z segmentów poliestrowych oraz poliwinylowych.

Jako monomery winylowe stosuje się korzystnie styren i/lub metakrylan metylu i/lub octan winylu i/lub akrylonitryl, a polimeryzację można prowadzić metodą rozpuszczalnikową, blokową lub w roztworach wodnych.

Korzystnie stosuje się poliestronadtlenki o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodniki $>C=CCl_2$ lub $>CH-CCl_3$, bądź $>C(CH_3)_2$ co nadaje wytworzonym kopolimerom zwiększoną ognioodporność. Korzystnie stosuje się poliestronadtlenki, w których stosunek $n:m \geq 1$.

Gdy jako inicjatory polimeryzacji stosuje się poliestronadtlenki, w których $n \gg m$, wytworzone kopolimery blokowe wykazują własności niewiele odbiegające od własności poliestrów aromatycznych, takie jak wysoka odporność termiczna, chemiczna, dobre własności dielektryczne. Poprawie natomiast ulegają ich własności przetwórcze przez znaczne obniżenie wskaźnika płynięcia.

Gdy jako inicjatory polimeryzacji stosuje się poliestronadtlenki, w których $n \approx m$, wytworzone kopolimery zachowują wszystkie korzystne cechy przetwórcze polimerów winylowych wykazując równocześnie polepszoną odporność termiczną i chemiczną.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. A. Wytwarzanie poliestronadtlenków. Do reaktora zaopatrzonego w wysokoobrotowe mieszadło i chłodzonego w łaźni wodnej wprowadzono 8,66 g bisfenolu A, rozpuszczonego w roztworze 4 g NaOH w 200 ml wody, 0,173 g Na_2O_2 i 0,454 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego rozpuszczonych także w 200 ml wody. Następnie przez 10 min. wkraplano 8,12 g chlorku kwasu izoftalowego rozpuszczonego w 100 ml chlorku metylenu. Po wkropleniu chlorku mieszano zawartość reaktora przez 1 godzinę, dodano 400 ml chlorku metylenu, a następnie zakwaszono mieszaninę do $pH = 1$. Polimer wyodrębniono poprzez wytrącanie metanolem i wysuszone pod próżnią w temperaturze pokojowej. Wydajność wynosiła 88% wydajności teoretycznej.

B. Wytwarzanie kopolimerów blokowych. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejny wprowadzono 10 g polimerycznego nadtlenku wytworzonego sposobem opisanym w części A przykładu, rozpuszczonego w 500 ml 1,1,2,2-tetrachloroetanu. Po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury $100^\circ C$ wkroplono stopniowo 2 g styrenu. Proces prowadzono przez 6 godzin, następnie ostudzono i wylano do 300 ml metanolu, służącego jako nierozpuszczalnik. Wydajność procesu kopolimeryzacji wynosiła 85% wydajności teoretycznej, pozostałość stanowił homopolimer. Otrzymany kopolimer charakteryzował się wysoką odpornością termiczną i dobrymi własnościami dielektrycznymi. Własności te pozwoliły na zaliczenie otrzymanego kopolimeru do klasy izolacji B/F. Równocześnie poprawiony wskaźnik płynięcia pozwolił na przetwarzanie wytworzonego kopolimeru metodą wtryskową.

Przykład II. A. Sposobem opisanym w części A przykładu I, stosując zamiast bisfenolu A 0,038 mola chlorobisfenolu II (bis 4,4'/p-hydroksyfenylo/-1,1'-dwuchloroetylen) wytworzono odpowiedni poliestronadtlenek.

B. Sposobem opisanym w części B przykładu I, stosując poliestronadtlenek wytworzony w przykładzie I, przeprowadzono kopolimeryzację metakrylanu metylu. Uzyskany kopolimer charakteryzował się także dobrą odpornością termiczną i dobrymi własnościami dielektrycznymi. Dawał się przetwarzać w procesie wytłaczania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych polegający na polimeryzacji monomerów winylowych w obecności polimerycznego nadtlenku, w rozpuszczalniku, w bloku lub w roztworze wodnym, **znamienny tym**, że jako polimeryczny nadtlenek stosuje się poliestronadtlenek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R, które może być takie same lub różne w każdym z merów, oznacza grupę alkilenową lub alkenylową, ewentualnie podstawione chlorem, Ar oznacza rodnik aromatyczny, X i Y, które mogą być takie same lub różne, oznaczają chlorowiec, rodnik alifatyczny lub aromatyczny ewentualnie podstawione, n i m oznaczają liczbę całkowitą co najmniej równą 1, a reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze lub z równoczesnym napromieniowaniem mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poliestronadtlenek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym stosunek $n:m \geq 1$.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poliestronadtlenek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodniki $>C=CCl_2$, $>CH-CCl_3$ i/lub $>C(CH_3)_2$.

