



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02. I. 1965 (P 106 853)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 ^{64, 7/16} ~~27/02~~

MKP C 08 f ^{7/16}

CZYTELNIA
UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Józef Oblój, dr inż. Maria Nowakowska, mgr inż. Jan Pielichowski

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania polimerów N-winylokarbazolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych polimerów N-winylokarbazolu na kompleksowych katalizatorach metaloorganicznych.

Według dotychczas znanych sposobów wysokocząsteczkowe polimery N-winylokarbazolu otrzymywano przez polimeryzację N-winylokarbazolu w obecności związków metaloorganicznych o ogólnym wzorze $Me R_m X_n$, w którym Me oznacza atom metalu III grupy układu okresowego, R

oznacza rodnik organiczny zaś X oznacza halogen. Taką polimeryzację można prowadzić również w obecności takich układów katalitycznych jak: butylolit — $TiCl_4$, trójizobutyloglin — $TiCl_3$, trójizobutyloglin — $TiCl_4$. Otrzymany polimer jest łatwo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, co ogranicza stosowanie go do wyrobu detali stykających się nawet krótkotrwale z rozpuszczalnikami organicznymi. Stwierdzono, że polimeryzacja N-winylokarbazolu w rozpuszczalniku organicznym w obecności katalizatora o jonowo-koordynacyjnym mechanizmie polimeryzacji, wytworzonego w środowisku polimeryzacji ze związków wanadu i metaloorganicznych związków III grupy układu okresowego, w atmosferze gazu obojętnego, prowadzi do wysokocząsteczkowych polimerów N-winylokarbazolu, nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych.

Proces polimeryzacji sposobem według wynalazku prowadzi się w temperaturze od -80 do

2

$+60^\circ C$, w rozpuszczalniku alifatycznym, aromatycznym lub w ich mieszaninie zawierającej N-winylokarbazol i kompleks katalityczny wytworzony w środowisku polimeryzacji ze związków organicznych glinu o wzorze $Al R^1 R^2 R^3$ lub $Al R^1 R^2 X$ albo ze związków organicznych berylu o wzorze $Be R^1 R^2$, w których R^1 , R^2 i R^3 oznaczają takie same lub różne grupy alkilowe zaś X oznacza atom chlorowca, i czterochloru wana-

du, tlenochloru wanadu albo trójacetonianu wanadu. Polimeryzacja N-winylokarbazolu na takich katalizatorach kompleksowych, których stosunek stężenia do stężenia monomeru w środowisku polimeryzacji wynosi od 1:20 do 1:200 prowadzi do otrzymania wysokocząsteczkowych polimerów o temperaturze mięknienia powyżej $320^\circ C$. Znajdują one zastosowanie do produkcji urządzeń elektrycznych oraz detali i części urządzeń narażonych na wysokie temperatury i czynniki chemiczne.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 900 ml, zaopatrzonego w mieszadło, termometr oraz urządzenie umożliwiające wprowadzenie azotu i roztworu monomeru, przepłukanego azotem, wprowadza się 600 ml toluenu zawierającego poniżej 50 ppm zanieczyszczeń tlenowych. Następnie wprowadza się 25 g N-winylokarbazolu i po całkowitym jego rozpuszczeniu temperaturę w reaktorze obniża się do $-20^\circ C$, po czym wprowadza się 0,01 mola dwuetylochloroglinu, a następnie

0,003 mola VOCl_3 . Po 40 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 24 g posiadał temperaturę mięknięcia powyżej 320°C i 4% frakcji rozpuszczalnej w toluenie.

Przykład II. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko że 10 g N-winylokarbazolu wprowadza się w postaci roztworu w 100 ml toluenu w czasie polimeryzacji, w ciągu 10 minut. Po 50 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 10 g posiadał 6% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład III. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko że jako katalizatora używa się 0,012 trójheksylogliu i 0,003 mola VCl_4 . Po 35 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 24 g posiadał 5% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 315°C .

Przykład IV. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko że jako katalizatora używa się 0,011 mola dwuetylochloroglinu i 0,003 mola trójacetonianu wanadu. Po 40 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 24 g, posiadał 4% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład V. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie II, tylko że jako katalizatora używa się 0,01 mola dwuetylochloroglinu i 0,003 mola trójacetonianu wanadu. Po 45 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 23,5 g posiadał 8% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład VI. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko że jako katalizatora używa się 0,015 mola dwuetyloberylu i 0,0035 mola VCl_4 . Po 30 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer po wysuszeniu ważył 23 g, posiadał 6% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład VII. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko że jako katalizatora używa się 0,01 mola trójizobutyloglinu i 0,003 mola trójacetonianu wanadu. Po 40 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 24 g posiadał 4% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład VIII. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie III, tylko że jako rozpuszczalnika używa się n-heptanu. Po 30 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Po całkowitym wy-

suszeniu polimer ważył 22,5 g, posiadał 5% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład IX. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie IV, tylko że jako rozpuszczalnika używa się mieszaniny n-heptanu i toluenu w stosunku 1:2. Polimeryzację przerywa się po 20 minutach dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 23,5 g posiadał 6% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 315°C .

Przykład X. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie IV, tylko że jako rozpuszczalnika używa się mieszaniny n-heptanu i toluenu w stosunku 2:1. Po 30 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer w ilości 23 g posiadał 5% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład XI. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko, że jako rozpuszczalnika używa się propanu w temperaturze -80°C . Po 20 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Otrzymany polimer ważył 24,6 g, posiadał 2% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Przykład XII. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, tylko, że temperatura polimeryzacji wynosiła $+60^\circ\text{C}$. Po 50 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Po całkowitym wysuszeniu polimer ważył 20 g, posiadał 10% frakcji rozpuszczalnej w toluenie i temperaturę mięknięcia powyżej 320°C .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów N-winylokarbazolu przez polimeryzację N-winylokarbazolu w rozpuszczalnikach organicznych w obecności związków metaloorganicznych jako katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator polimeryzacji stosuje się wytwarzane w środowisku polimeryzacji produkty reakcji związków organicznych glinu o wzorze $\text{Al R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3$ lub $\text{Al R}^1 \text{R}^2 \text{X}$ albo związków organicznych berylu o wzorze $\text{Be R}^1, \text{R}^2$, w których R^1, R^2 i R^3 oznaczają takie same lub różne grupy alkilowe zaś X oznacza atom chlorowca, z czterochlorkiem wanadu, tlenochlorkiem wanadu albo trójacetonianem wanadu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w takiej ilości, ażeby stosunek jego stężenia do stężenia monomeru wynosił od 1:20 do 1:200.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -30°C do $+60^\circ\text{C}$.