



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr -----

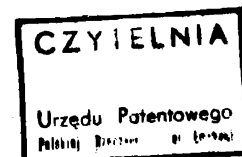
Int. Cl.³ C08G 65/18

Zgłoszono: 06.07.81 (P. 232057)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.82

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1984



Twórcy wynalazku: Witold Kuran, Andrzej Rokicki, Ewa Mazanek,
Marek Bolesławski

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

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowego poli/3,3-bischlorometylooksetanu/

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielkocząsteczkowego poli/3,3-bischlorometylooksetanu/ przez polimeryzację 3,3-bischlorometylooksetanu. Polimer ten stosuje się w warunkach, gdzie wymagana jest wysoka termo- i chemoodporność tworzyw.

Znane sposoby wytwarzania poli/3,3-bischlorometylooksetanu/ polegają na polimeryzacji 3,3-bischlorometylooksetanu wobec katalizatorów takich jak BF_3 , związki kompleksowe BF_3 z eterami lub kwasem octowym, fluoroboran trójoksoniowy, SnCl_4 , kwas siarkowy i inne. Jako katalizatory procesu stosuje się także związki glinu takie jak trójetyloglin, AlH_3 , AlCl_3 , izopropylan glinu.

W opisie patentowym nr 60 835 przedstawiono sposób polimeryzacji 3,3-bischlorometylooksetanu wobec trójizobutyloglinu ewentualnie z dodatkiem wody w stosunku molowym $\text{Al}(\text{i-Bu})_3:\text{H}_2\text{O}=4,5:1$. Proces prowadzi się w temperaturze $80-200^\circ\text{C}$ w środowisku chlorowanych węglowodorów aromatycznych. Dodatek wody stosuje się w celu regulowania masy cząsteczkowej polimeru.

Poli/3,3-bischlorometylooksetan/ wytwarzany znanymi sposobami jest polimerem drogim ze względu na wysoki koszt samego monomeru oraz skomplikowane sposoby wytwarzania wymagające dużej ilości operacji technologicznych i wysoką energochłonność spowodowaną stosowanymi temperaturami procesu (zwykle $150-250^\circ\text{C}$). W procesach tych osiąga się również niezbyt wysokie stopnie konwersji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 3,3-bischlorometylooksetan poddaje się polimeryzacji w obecności alumoksanów o wzorze ogólnym $(\text{R})_2-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-(\text{R})_2$, w którym podstawniki R mogą być takie same lub różne i oznaczają grupy alkilowe, alkoksylowe lub atomy chlorowca. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -78°C do 50°C w środowisku węglowodorów alifatycznych. Korzystnymi rozpuszczalnikami są n-heksan i n-heptan. Stężenie molowe katalizatora wynosi $[\text{Al}]:[\text{monomer}]=1:4\%$ mol.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się małą ilością operacji technologicznych, niską energochłonnością, niewielkim zużyciem katalizatora oraz wysokim stopniem konwersji mono-

meru. W procesie nie powstają produkty uboczne. Duża jest szybkość procesu a otrzymany polimer ma dużą masę cząsteczkową o czym świadczy wysoka wartość granicznej liczby lepkościowej $GLL > 1,4 \text{ dl/g}$. Temperatura topnienia polimeru oznaczana metodą DTA w atmosferze powietrza wynosi 175°C a w atmosferze azotu wynosi 173°C . Temperatura początku rozkładu oznaczana tą samą metodą w powietrzu wynosi 328°C a w atmosferze azotu wynosi 336°C .

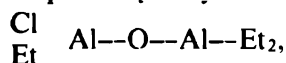
Polimer otrzymany sposobem według wynalazku odznacza się odpornością na działanie rozpuszczalników i jest niepalny, a także charakteryzuje się dobrymi własnościami termicznymi, mechanicznymi i elektrycznymi i jest nietoksyczny.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład I. Do kapsuły szklanej o pojemności 50 cm^3 wprowadzono w atmosferze azotu za pomocą strzykawki $0,1971 \text{ g}$ czteroetyloalumoksanu o wzorze $(\text{Et})_2\text{--Al--O--Al--}(\text{Et})_2$, a następnie $32,8 \text{ cm}^3$ n-heksanu. Po rozpuszczeniu katalizatora do kapsuły wstrzyknięto $13,0 \text{ g}$ 3,3-bischlorometylooksetanu i umieszczono ją w ultratermostacie w temperaturze 20°C . Po 1 godzinie kapsułę otworzono. Powstały polimer wytrącił się z n-heksanu w postaci osadu, który odsączono i przemyto metanolem z dodatkiem wodnego roztworu HCl , a następnie samym metanolem i suszono w temperaturze pokojowej. Otrzymano $7,33 \text{ g}$ poli/3,3-bischlorometylooksetanu/, co stanowi $48,7\%$ wydajności. Temperatura topnienia polimeru wynosi 175°C a GGL $1,4 \text{ dl/g}$.

Przykład II. Do kapsuły szklanej o pojemności 50 cm^3 wprowadzono w atmosferze azotu za pomocą strzykawki $0,2865 \text{ g}$ czteroizobutyloalumoksanu o wzorze $(i\text{--Bu})_2\text{--Al--O--Al--}(i\text{--Bu})_2$, a następnie 30 cm^3 n-heptanu. Po rozpuszczeniu katalizatora do kapsuły wstrzyknięto $11,7 \text{ g}$ 3,3-bischlorometylooksetanu i umieszczono ją w ultratermostacie w temperaturze 0°C . Po 0,5 godziny kapsułę otworzono i wyodrębniono oraz oczyszczono polimer jak w przykładzie I. Otrzymano $11,2 \text{ g}$ polimeru, o tych samych własnościach jak polimer w przykładzie I, co stanowi blisko 100% wydajności.

Przykład III. Do kapsuły szklanej o pojemności 50 cm^3 wprowadzono w atmosferze azotu za pomocą strzykawki $0,4379 \text{ g}$ trójetylochloalumoksanu o wzorze:



a następnie $30,8 \text{ cm}^3$ n-heksanu. Po rozpuszczeniu katalizatora do kapsuły wstrzyknięto $12,0 \text{ g}$ 3,3-bischlorometylooksetanu i umieszczono ją w ultratermostacie w temperaturze 25°C . Po 1 godzinie kapsułę otworzono i polimer wyodrębniano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano $7,1 \text{ g}$ polimeru, o tych własnościach jak polimer w przykładzie I, co stanowi $59,2\%$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poli/3,3-bischlorometylooksetanu/ przez polimeryzację 3,3-bischlorometylooksetanu w obecności organicznych związków tlenkowych metali III grupy układu okresowego, w środowisku węglowodorów alifatycznych, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się alumoksany o wzorze ogólnym $(\text{R})_2\text{--Al--O--Al--}(\text{R})_2$, w którym podstawniki R mogą być takie same lub różne i oznaczają grupy alkilowe, alkoksylowe lub atomy chlorowca a proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -78°C do 50°C .