



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

256 259

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 12 85
(21) PV 8850-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 20/18

(40) Zveřejněno 13 08 87
(45) Vydáno 01 03 89

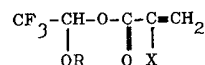
(75)
Autor vynálezu

HRABÁK FRANTIŠEK ing. DrSc., PRAHA

(54)

Homopolymery 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátů
a 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátů a způsob
jejich výroby

Řešení se týká homopolymerů 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátů a 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátů obecného vzorce I, v němž R je CH₃ nebo C₅H₅ a X je H či CH₃ a kopolymery látek obecného vzorce I s vinylovými nebo dienovými monomery vybranými ze skupiny, sestávající z esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoholickém zbytku, 2-chlor-1,3-butadienu a styrenu, přičemž se molární poměr látky obecného vzorce I ke komonomerům může měnit od 0,02 do 50. Způsob výroby uvedených látek spočívá v tom, že se na monomer obecného vzorce I nebo na jeho směs s vinylovými nebo dienovými monomery vybranými ze skupiny sestávající z esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoholickém zbytku, 2-chlor-1,3-butadienu a styrenu působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra. Homopolymery i kopolymery látek obecného vzorce I lze připravit běžnými technologickými způsoby polymerace v bloku, roztoku, vodné emulzi nebo suspenzi.



Vynález se týká homopolymerů a kopolymerů 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátů a 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátů a způsobu jejich výroby.

Předmětem vynálezu jsou homopolymery a kopolymery 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátů a 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátů obecného vzorce I,



v němž R je CH_3 nebo C_2H_5 a X je H či CH_3 a kopolymery látek obecného vzorce I s vinylovými nebo dienovými monomery vybranými ze skupiny sestávající z esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoholickém zbytku, 2-chlor-1,3-butadienu a styrenu, přičemž se molární poměr látky obecného vzorce I ke komonomerům může měnit od 0,02 do 50.

Homopolymery látek obecného vzorce I ani jejich kopolymery nebyly dosud připraveny. Způsobem podle vynálezu je lze vyrobit tak, že se na monomer obecného vzorce I nebo na jeho směs s vinylovými nebo dienovými monomery vybranými ze skupiny sestávající z esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoholickém zbytku, 2-chlor-1,3-butadienu a styrenu působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra.

Při kopolymeraci esterů obecného vzorce I lze použít jako komonomerů všech dosud známých vinylových nebo dienových monomerů, o nichž je známo, že radikálově homopolymerují nebo kopolymerují s jinými olefinicky nenasycenými sloučeninami, zejména s estery kyseliny akrylové nebo methakrylové. Takovými sloučeninami jsou například methylmethakrylát, styren, akrylonitril, butodien, 2-methyl-1,3-butadien (isopren), 2-chlor-1,3-butadien (chloropren), akrylamid, vinylchlorid,

vinylidenchlorid a 1,2,2,2-tetrachlorethyl-akrylát. Homopolymery i kopolymery látek obecného vzorce I lze připravit běžnými technologickými způsoby polymerace v bloku, roztoku, vodné emulsi nebo suspensi.

K iniciaci polymerace monomerů obecného vzorce I, je obecně možné použít všech běžných iniciátorů nebo iniciačních soustav užívaných při radikálové polymeraci známých monomerů s olefinicky nenasyčenými vazbami v molekule. V závislosti na charakteru použitého iniciátoru nebo iniciační soustavy se volí taková teplota polymerace, aby při ní nastával dostatečný rychlý rozpad iniciátoru na volné radikály. Například, při použití běžných iniciačních redox-systémů, je rychlost polymerace dostatečná už v teplotním rozmezí od 0 do 30 °C, zatímco při homopolymeraci esterů I v bloku, iniciované 2,2'-azobis(isobutyronitrilem), se polymerační směs zahřívá na teplotu 70 až 90 °C.

Způsoby polymerace sloučenin obecného vzorce I jsou objasněny v následujících příkladech:

Příklad 1

Do skleněného dilatometru o obsahu cca 35 cm³ se naváží 6,75 g 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátu, 0,1443 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) a 44,92 g chloroformu. Dilatometr se ochladí v kapalném dusíku a střídavým napuštěním plynovým dusíkem a evakuací se zbaví vzduchu. Potom se zataví a zahřívá ve vodném termostatu o teplotě 50 °C. Za 329 minut odpovídá objemová kontrakce polymeračního roztoku 0,5624 cm³. Dilatometr se ochladí, otevře a roztok se vysaje do 500 cm³ skleněné baňky. Přídavkem 300 cm³ hexanu se z něj vysráží bezbarvý plastický polymer. Rozpouštědlo se odleje a polymer se suší 6 hodin při laboratorní teplotě ve vakuu vodní vývěvy. Dosažená konverze monomeru na polymer (4,1 g) odpovídá 60,75 %, specifická objemová kontrakce při homopolymerizaci je 0,1372 cm³ g⁻¹ a n_D^{20} polymeru je 1,4163. Takto připravený homopolymer je dobře rozpustný v benzenu, chloroformu, tetrachlormethanu, tetrahydrofuranu, 1,4-dioxanu, acetonu, hůře v etheru a v alkoholech, a nerozpustný v alifatických uhlovodících a ve vodě. ¹HNMR spektrum byl identifikován jako poly(1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylát). Analýzou v něm bylo stanoveno 42,44 % C a 4,54 % H (teorie 42,43 % C a 4,48 % H).

Příklad 2

Roztok 0,0066 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 1,35 g 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátu ve skleněné ampuli, se stejně jako v příkladu 1, zbaví vzduchu a ampule se zataví. Potom se zahřívá 6 h při 50 °C a 8 h při 70 °C. Rozbitím ampule se uvolní bezbarvý kaučukovitý bloček. Nerozpouští se v aromatických ani v silně polárních rozpouštědlech, v nichž pouze botná.

Příklad 3

Směs 1,72 g (0,0194 mol) 2-chlor-1,3-butadienu (chloroprenu), 2 g (0,0101 mol) 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátu, 0,036 g dibenzoylperoxidu, 7,2 cm³ 2,5 % vodného roztoku mersolátu alkylsulfonany sodné přibližného vzorce C₁₅H₃₁SO₃Na) a 0,0648 g N,N-dimethylsulfanilanu sodného^{se} ve skleněné ampuli zbaví vzdušného kyslíku podobně jako v příkladu 1, ampule se zataví a třepe v laboratorní třepačce při teplotě 20 až 22 °C po dobu 6 h. Potom se ampule otevře a emulze se vylije do 90 cm³ ethanolu. Vysrážený kopolymer se odfiltruje, na filtru promyje 10 cm³ ethanolu a suší 3 h ve vakuu vodní vývěvy. Váží 3,3 g, je bezbarvý, plastický a obsahuje 47,27 % C, 5,15 % H a 16,00% Cl. Vypočtený molární poměr základních jednotek 2-chlor-1,3-butadien (chloropren)/1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylát odpovídá 1,55. Kopolymer se nerozpouští v organických rozpouštědlech, pouze v nich botná.

Příklad 4

Ve stejném dilatometru a za stejných podmínek jako v příkladu 1 se polymeruje roztok 6,44 g 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátu a 0,140 g 2,2-azobis(isobutyronitrilu) ve 45,59 g chloroformu po dobu 670 minut. Objemová kontrakce polymeračního roztoku odpovídá 0,4266 cm³. Polymerační roztok se potom zředí 300 cm³ hexanu, od vysráženého plastického polymeru se odlijí rozpouštědla a polymer se prohněte v 50 cm³ čistého hexanu. Po předsušení ve vakuu vodní vývěvy se bezbarvý pevný polymer rozdrtí na prášek a dosuší do konstantní *hmotnosti* - 2,90 g (45 % konverse).

Specifická objemová kontrakce při homopolymerizaci je $0,1471 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a n_D^{20} homopolymeru je 1,4240. Rozpustnost polymeru je stejná jako poly(1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátu) (v příkladu 1). ^1H NMR spektrum byl identifikován jako poly(1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylát). Analýsou v něm bylo stanoveno 45,44 % C a 5,32 % H (teorie 45,29 % C, 5,23 % H).

Příklad 5

Roztok 0,0039 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 1,449 g 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátu se polymeruje za stejných podmínek jako v příkladu 2. Po rozbití ampule se získá pevný čirý bloček, jehož rozpustnost je stejná jako u polymeru připraveného v roztoku (příklad 4).

Příklad 6

Stejným postupem jako v příkladu 5 se polymeruje směs 0,0046 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu), 0,584 g styrenu a 0,788 g 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátu. Po rozbití ampule se získá pevný, bezbarvý, poněkud zakalený bloček. Je rozpustný v etheru, acetonu, v aromatických a chlorovaných alifatických uhlovodících, nerozpustný v alkoholech a alifatických uhlovodících.

Příklad 7

Stejně jako v příkladu 5 se zpolymeruje směs 0,0042 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu), 0,576 g methylmethakrylátu a 0,754 g 1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátu. Výsledný bloček je pevný, čirý a bezbarvý. Jeho rozpustnost je stejná jako kopolymeru v příkladu 6.

Poly(1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-akryláty) a poly(1-ethoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakryláty) s počtem atomů uhlíku v molekule sedm či šest, se v plameni plynového kahanu spalují, ale vně plamene zhasínají. Lze jich proto využít na polymerní výrobky s poža-

dovanou sníženou hořlavostí. Poly(1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-akryláty) a poly(1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakryláty) mohou s ohledem na jejich relativně nízký index lomu světla plnit funkci krycích vrstev skleněných světlovodů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Homopolymery 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-akrylátů a 1-alkoxy-2,2,2-trifluorethyl-methakrylátů obecného vzorce I,



v němž R je CH_3 nebo C_2H_5 a X je H či CH_3 a kopolymery látek obecného vzorce I s vinylovými nebo dienovými monomery vybranými ze skupiny sestávající z esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoholickém zbytku, 2-chlor-1,3-butadienu a styrenu, přičemž se molární poměr látky obecného vzorce I ke komonomerům může měnit od 0,02 do 50.

2. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že se na monomer obecného vzorce I nebo na jeho směs s vinylovými nebo dienovými monomery vybranými ze skupiny esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 2 atomy uhlíku v alkoholickém zbytku, 2-chlor-1,3-butadienu a styrenu, působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se místo čistých monomerů užije jejich roztoku, vodné emulse nebo suspense.