

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

120673

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.06.80 (P. 225111)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.81

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1983

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego PRL
Warszawa, Al. Niepodległości 100

Int. Cl.³
C08G 63/62

Twórcy wynalazku: Witold Kuran, Piotr Górecki

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

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych poliwęglanów alifatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych poliwęglanów alifatycznych na drodze kopolimeryzacji związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla.

Z japońskich opisów patentowych nr nr 7368695, 75123195, 75123196, 76140994, 7649297 oraz z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3706713 znane są sposoby wytwarzania poliwęglanów alifatycznych przez kopolimeryzację związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla w obecności związków metaloorganicznych jako katalizatorów, ewentualnie z kokatalizatorem.

Jako związki metaloorganiczne stosowano pochodne alkilowe lub kompleksy izoprenowe metali II i III grupy układu okresowego pierwiastków, jako kokatalizator – wodę, rezorcynę lub aminę.

Poliwęglany wytworzone tym sposobem mają masę cząsteczkową $M < 100\,000$ i powstają z wydajnością poniżej 30% w przeliczeniu na komonomer epoksydowy. Poprawę wydajności i średniej masy cząsteczkowej uzyskano stosując katalizator modyfikowany dwutlenkiem węgla lub dodatkowo dwuetylocynkiem (japońskie opisy patentowe nr nr 75124994, 7735192, 7938397).

Z polskich opisów patentowych nr nr 96 280 i 98 211 znany jest sposób kopolimeryzacji związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla w obecności związku metaloorganicznego metali I, II i III grupy układu okresowego pierwiastków jako katalizatora, ewentualnie w mieszaninie z kokatalizatorem, który stanowi np. rezorcyna, fluoroglucyna, kwas izoftalowy, kwas m-hydroksybenzoesowy, pirogallol, przy czym katalizator przed reakcją aktywowano dwutlenkiem węgla, bądź też dodatkowo modyfikowano dwuetylocynkiem.

Zastosowanie takich modyfikacji zwiększyło jednak ilość operacji oraz zużycie kosztownego dwuetylocynku. Niezależnie od modyfikacji zastosowanie powyższych katalizatorów powodowało powstawanie znacznych ilości monomerycznego, cyklicznego węglanu alkilenu jako produktu ubocznego.

Sposób według wynalazku polega na kopolimeryzacji związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla w obecności produktów reakcji dwualkilocynku i chlorowcopirogallolu w stosunku wagowym 2:1 jako katalizatora, w zasadowym rozpuszczalniku organicznym zawierającym atom tlenu, w zakresie temperatur od -78°C do 200°C , pod ciśnieniem dwutlenku węgla od $1 \cdot 10^{-3}$ hPa do $1 \cdot 10^5$ hPa.

Związki epoksydowe, które poddaje się kopolimeryzacji sposobem według wynalazku, stanowią tlenki olefin ewentualnie podstawionych oraz cykloolefin.

Jako katalizator korzystnie stosuje się produkty reakcji dwuetylocynku z pochodnymi pirogallolu zawierającymi 1-3 atomów chlorowca w cząsteczce, zwłaszcza z 4-bromopirogallolem, 4-chloropirogallolem, 4,6-dwuchloropirogallolem.

Jako rozpuszczalniki korzystnie stosuje się etery cykliczne, zwłaszcza 1,4-dioksan.

Reakcję korzystnie prowadzi się pod ciśnieniem $1 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^4$ hPa, w temperaturze $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$.

Proces prowadzony sposobem według wynalazku cechuje mała ilość operacji i niskie zużycie kosztownego dwuetylocynku.

W wyniku reakcji uzyskuje się jako produkt poliwęglan alifatyczny z bardzo wysoką wydajnością, rzędu 70% i o bardzo dużej średniej masie cząsteczkowej, rzędu 250 000, przy czym wydajność powstającego ubocznie, monomerycznego cyklicznego węglanu alkilenu jest bardzo mała. Wytworzone sposobem według wynalazku poliwęglany alifatyczne są tworzywami nietoksycznymi o korzystnych właściwościach termicznych, mechanicznych, elektrycznych i optycznych. Duża zawartość łatwo dostępnego i taniego dwutlenku węgla w kopolimerze (od kilkunastu do 50% wag. w zależności od zastosowanego komonomeru epoksydowego) oraz prostota prowadzenia procesu kopolimeryzacji sposobem według wynalazku powodują, że poliwęglany alifatyczne są tworzywami tanimi. Łatwość utylizacji odpadów poliwęglanowych predysponuje je do masowego zastosowania, a możliwość biodegradacji – do zastosowań specjalnych np. w medycynie.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. W autoklawie o pojemności 70 cm^3 umieszczono w atmosferze azotu roztwór produktów reakcji 0,48 g (4 mmole) dwuetylocynku z 0,41 g (2 mmole) 4-bromopirogallolu w 16 cm^3 1,4-dioksanu. Dodano 5,8 g (100 mmoli) tlenku propylenu i dwutlenek węgla z butli pod ciśnieniem $6 \cdot 10^4$ hPa. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 35°C przez 70 h, po czym rozpuszczono w 200 cm^3 chlorku metylenu. Po przemyciu 50 cm^3 10% roztworu kwasu solnego oraz kilkakrotnym przemyciu wodą roztwór organiczny suszono i zatężono, po czym przelano do 500 cm^3 metanolu. Otrzymano 6,8 g naprzemiennego kopolimeru tlenku propylenu i dwutlenku węgla – poliwęglanu propylenu, o średniej masie cząsteczkowej 250 000, co stanowi wydajność 68%.

Przykład II. Sposobem według przykładu I stosując jako katalizator produkt reakcji 0,48 g (4 mmole) dwuetylocynku z 0,32 g (2 mmole) 4-chloropirogallolu. Otrzymano 5,9 g poliwęglanu propylenu o średniej masie cząsteczkowej 250 000, co stanowi wydajność 59%.

Przykład III. Sposobem według przykładu I poddano kopolimeryzacji 9,8 g (100 mmoli) tlenku cykloheksenu i dwutlenek węgla, w ciągu 44 h. Otrzymano 10,4 g poliwęglanu cykloheksenu, co stanowi wydajność 73%.

Przykład IV. Sposobem według przykładu I poddano kopolimeryzacji 15,0 g (100 mmoli) eteru fenyloowo-glicydowego w czasie 44 h. Otrzymano 9 g poliwęglanu 3-fenoksypropylenu, co stanowi wydajność 47%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych poliwęglanów alifatycznych polegający na kopolimeryzacji związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla w obecności związków metaloorganicznych jako katalizatorów, w zasadowym rozpuszczalniku organicznym zawierającym atom tlenu w cząsteczce, w zakresie temperatur od -78°C do 200°C pod ciśnieniem $1 \cdot 10^3$ hPa do $1 \cdot 10^5$ hPa, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się produkty reakcji dwuetylocynku i chlorowcopirogallolu w stosunku molowym 2 : 1.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się produkty reakcji dwuetylocynku i 4-bromopirogallolu w stosunku molowym 2 : 1.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się produkty reakcji dwuetylocynku i 4,6-dwuchloropirogallolu w stosunku molowym 2 : 1.