



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 807

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 03 80
(21) PV 2010-80

(51) Int. Cl.³

CO 8F 4/08

// CO 8F 20/12

CO 8F 20/42

CO 8F 16/46

16/36 opr.

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu BÁČA JIŘÍ ing.CSc., PRAH

(54) Způsob přípravy vysokomolekulárních polymerů methylesterů, butylesterů, nitrilů kyseliny akrylové, methakrylové a methylvinylketonu aniontovou polymerizací

Vynález se týká způsobu přípravy aniontových polymerů methylesterů, butylesterů, nitrilů kyseliny akrylové a methakrylové a methylvinylketonu. Způsob výroby je založen na iniciaci polymerizačního systému methanoláty alkalických kovů v hexamethylfosfortriamidu. Tento iniciační systém je velmi účinný, polymerizační systém je homogenní a vznikající polymery jsou vždy vysokomolekulární.

Podstatou vynálezu je způsob aniontové polymerizace vinylických monomerů, tj. methyl-esterů, butylesterů a nitrilů kyseliny akrylové a methakrylové a dále methylvinylketonu za iniciace roztokem methanolátů alkalických kovů v hexamethylsfortriamidu.

K iniciaci aniontové polymerizace vinylových monomerů se využívá celé řady sloučenin alkalických kovů v různé formě. Forma použitého iniciátoru má významný vliv na technologii polymerizačního procesu a vlastnosti vzniklého polymeru. Jednou z možných forem iniciátorů jsou methanoláty alkalických kovů, které jsou velmi atraktivní pro jejich jednoduchou a levnou přípravu, relativně malou citlivost k vlhkosti, kyslíku, kyslíčnicku uhlíčitému, relativně velkou požární bezpečnost a vysokou iniciační aktivitu. Proto byly methanoláty alkalických kovů použity např. při polymerizaci methylmethakrylátu a methakrylonitrilu (např. G.Teichmann, A.Zilkha Eur.Polym. J. 3, 283 (1967)) za vzniku oligomerů a nízkomolekulárních polymerů. Methanoláty alkalických kovů byly použity pro přípravu i jiných vinylových polymerů a to buď v roztoku methanolu, nebo jiných nižších alifatických alkoholech anebo ve formě pevných methanolátů.

Tyto způsoby přípravy mají značné nevýhody, neboť v případě použití roztoků iniciátorů v alkoholech se získávají pouze nízkomolekulární polymery a oligomery. V případě použití pevného methanolátu je iniciátor v polymerizačním systému rozptýlen heterogenně a celá technologie je obtížnější a složitější.

Tyto nevýhody lze odstranit podle vynálezu tím, že se k iniciaci polymerizace použijí roztoky methanolátů alkalických kovů v hexamethylsfortriamidu. Výhody tohoto způsobu oproti dosavadním spočívají v tom, že použité rozpustidlo methanolátů alkalických kovů ne-terminuje polymerní řetězce a celý proces probíhá v homogenním systému. Tím se plně využívají dříve zmíněné výhodné vlastnosti methanolátů alkalických kovů a kromě toho jsou vznikající polymery vždy vysokomolekulární. Z praktických důvodů provádění polymerizace je výhodné pracovat s koncentracemi methanolátů v rozmezí 1×10^{-4} až 1×10^{-2} mol/l a při teplotách od -25°C až do teplot omezených teplotou užitých monomerů, resp. teplotou varu polymerizačních směsí při práci za normálního tlaku. Za těchto podmínek se během několika stovek minut dosáhne stupně konverze vyššího než 50 %. Volba rozpustidla, za předpokladu, že vyhovuje suchostí a ne-terminuje, je určována pouze technologickými požadavky. Použít lze rozpustidlo ze široké škály uhlovodíků, eterů nebo jiných, jako např. benzen, toluen, benzin, hexan, heptan, eter, tetrahydrofuran, dimethylformamid aj. Vlastností výše uvedených polymerizačních systému je také to, že umožňují snadné provedení polymerizace i bez přítomnosti rozpustidla monomeru, což je u některých aplikačních případů podmínkou. Molekulové hmotnosti polymerů leží mezi 1×10^4 až 1×10^6 s obvyklou šířkou distribuce. Mikrostruktura získaných polymethylmethakrylátů obsahovala v průměru 15 % iso, 55 % hetero a 30 % syndio-struktury.

Příklad 1

Do polymerizační nádoby s magnetickým míchadlem v inertní atmosféře argonu bylo navedeno 100 dílů methylmethakrylátu v 94 dílech toluenu. Po promíchání a vytemperování v termostatu na 0°C bylo přidáno 0,11 dílu methanolátu sodného ve 27 dílech hexamethylsfortriamidu a polymerizováno 300 min. Polymerizace byla zastavena 0,1 dílu (dále d.)

112 807

seliny octové a získaný polymer izolován srážením do methanolu. Po vysušení do konstantní hmotnosti, ve vakuu činil výtěžek polymeru 96 % a stanovený hmotnostní střed molekulové hmotnosti 141 500.

Příklad 2

Do polymerizační nádoby se nadávkovaly v atmosféře argonu: 100 d. methylmethakrylátu, 101 d. toluenu a po vytemperování na 25 °C se za míchání přidalo 0,045 d. methanolátu litného ve 106 d. hexamethylfosfortriamidu. Po 600 min. byla polymerizace zastavena 0,1 d. kyseliny octové a polymer izolován. Výtěžek polymeru byl 7 % a hmotnostní střed molekulové hmotnosti byl stanoven 817 000.

Příklad 3

Do polymerizační nádoby se v obvyklém uspořádání nadávkovalo 100. methylmethakrylátu spolu s 921 d. toluenu, promíchalo a vytemperovalo na -25 °C. Potom se za míchání přidalo 0,48 d. methanolátu draselného v 5 d. hexamethylfosfortriamidu. Po 120 min. se polymerizace zastavila. Bylo získáno 87 % polymeru s hmotnostním středem molekulové hmotnosti 63 000.

Příklad 4

Ke 100 d. methylmethakrylátu a 924 d. toluenu se při 25 °C za míchání přidalo 0,24 d. methanolátu draselného ve 2,5 d. hexamethylfosfortriamidu. Po 24 hod. se přidalo další 100 d. methylmethakrylátu a za 24 hod. se polymerizace zastavila. Konverze pro první polymerizaci činila 85 %, celková konverze byla 80 %. Hmotnostní střed molekulové hmotnosti byl po skončení druhé části polymerizace 103 000.

Příklad 5

Ke 100 d. methylmethakrylátu se míchání v inertní atmosféře přidalo 0,024 d. methanolátu draselného v 6,5 d. hexamethylfosfortriamidu při 25 °C. Po 24 hod. vytvořil methylmethakrylát v baňce pevnou čirou čočku.

Příklad 6

Ke 100 d. akrylonitrilu v 66 d. toluenu se při 25 °C za míchání v inertní atmosféře přidalo 0,058 d. methanolátu litného v 19,5 d. hexamethylfosfortriamidu. Po 120 min. se polymerizace zastavila. Konverze činila 38,5 %.

Příklad 7

Ke 100 d. methakrylonitrilu ve 206 d. toluenu se při 25 °C za míchání přidalo 0,006 d. methanolátu draselného v 67 d. hexamethylfosfortriamidu. Po 30 min. polymerizace byla konverze 46 %.

Příklad 8

Polymerizace 100 d. methylvinylketonu v 80 d. toluenu iniciovaná 0,8 d. methanolátu draselného ve 23 d. hexamethylfosfortriamidu dala po 30 min. při 25 °C konverzi 32 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy vysokomolekulárních polymerů methylesterů, butylesterů a nitrilů kyseliny akrylové a methakrylové a methylvinylketonu aniontovou polymerizací, vyznačený tím, že jako iniciátory se používají roztoky methanolátu litného, sodného nebo draselného v hexamethylfosfortriamidu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se koncentrace iniciačního roztoku pohybuje v rozmezí 0,005 až 0,03 mol/l methanolátu v hexamethylfosfortriamidu.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že množství methanolátu v polymerizační směsi se pohybuje v rozmezí 0,006 až 0,8 % mol.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se polymerizace provádí v bezvodých rozpouštědlech jako benzen, toluen, benzin, hexan, heptan, eter, tetrahydrofuran, dimethylformamid nebo bez rozpouštědla.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se polymerizace provádí v rozmezí teplot -25 °C až 80 °C.