



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29. XII. 1966 (P 118 216)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31. X. 1970

Kl. 39 b⁵, 11/00

MKP C 08 g, 11/00

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Irena Penczek, Stanisław Penczek, Marian Legocki, Przemysław Kubisa, Jerzy Olejnik, Adela Krysztośiak, Tadeusz Rowicki

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania poli-[3,3-bis(chlorometylo)oksetanu]

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poli-[3,3-bis(chlorometylo)oksetanu] wobec katalizatora metaloorganicznego.

Znane są dotychczas dwie metody wytwarzania poli-[3,3-bis(chlorometylo)oksetanu] tzw. chlorowanego polieteru przez polimeryzację 3,3-bis(chlorometylo)oksetanu wobec metaloorganicznych katalizatorów. Pierwsza z nich polega na polimeryzacji w stopie w temperaturze 180—250°C według brytyjskiego opisu patentowego nr 858789. W procesie tym regulowanie ciężaru cząsteczkowego oraz uzyskanie polimerów o wielkich ciężarach cząsteczkowych pożądanых do produkcji wyrobów, od których wymaga się szczególnie dobrych własności mechanicznych jest praktycznie niemożliwe. Wynikająca ze względów technologicznych konieczność prowadzenia procesu polimeryzacji w temperaturze powyżej 190°C powoduje, że procesy ograniczające wzrost ciężaru cząsteczkowego mają w tej temperaturze tak dużą szybkość, że uniemożliwiają uzyskanie polimerów o $[\eta] > 1,4 \text{ dl.g}^{-1}$. Wadą tej metody są również dość niskie konwersje monomeru w granicach 75 — 85%.

Druga spośród znanych metod — metoda strąceniowa np. polski opis patentowy nr 52709, polega na zastosowaniu w procesie polimeryzacji takich związków organicznych, które są rozpuszczalnikiem monomeru, będąc jednocześnie nierozpuszczalnikiem polimeru. Powstający polimer wytrąca się z układu w postaci proszku lub dużych aggre-

2

gatów przywierających silnie do ścianek naczyń i utrudniających mieszanie, co bardzo utrudnia techniczną realizację procesu. Wymieszanie masy reakcyjnej wymaga zastosowania bardzo sprawnych mieszadeł o specjalnym kształcie oraz urządzeń napędzających o wielkiej mocy. Stężenie monomeru w tej metodzie jest stosunkowo niewielkie i na ogół nie przekracza 25% w stosunku do ilości użytego rozpuszczalnika, a proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 40—150°C.

Chlorowany polieter jest tworzywem krystalicznym, trudno rozpuszczalnym. Znanych jest kilka rozpuszczalników na ogół rozpuszczających tworzywo w podwyższonych temperaturach cykloheksanon, sześciometylofosforoamid. W niektórych patentach podkreśla się konieczność prowadzenia procesu w stopie ze względu na trudności w uzyskaniu wystarczająco mało lepkich stężonych roztworów chlorowanego polieteru.

Nieoczekiwanie okazało się, że jednorodne roztwory można uzyskać w niektórych rozpuszczalnikach, z tym, że charakterystyczną cechą tych roztworów jest bardzo duża zależność ich lepkości od temperatury. Tak na przykład 50%-owy roztwór chlorowanego polieteru ($[\eta] = 1,0 \text{ dl.g}^{-1}$) w chlorobenzenie ma lepkość poniżej 50 000 cP w 130°C, natomiast w 100°C roztwór jest ciałem stałym, w którym polimer wytrąca się, a chlorobenzen oddziela się, tworząc obcą fazę. W pokojowej temperaturze roztwór jest dwufazowy i zestala się,

składając się z niespęcnionych cząsteczek chlorowanego polieteru pomiędzy którymi znajduje się chlorobenzen, nie rozpuszczający polimeru w tej temperaturze.

W taki sposób zachowują się rozpuszczalniki, takie jak węglowodory aromatyczne, lub chlorowcowęgłowodory alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne, nie zawierające w cząsteczkach atomów donorów elektronów (N, O, P, S). Spośród aromatycznych chlorowcowęgłowodorów korzystne jest stosowanie związków zawierających jeden do dwóch atomów chlorowca. Wspólną cechą tych rozpuszczalników jest to, że nie rozpuszczają one w pokojowej temperaturze chlorowanego polieteru.

Tak więc sposobem według wynalazku polimeryzację prowadzi się w bardzo stężonych roztworach, przy stężeniu monomeru w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej w granicach 20—70%, używając jako rozpuszczalników substancji należących do wymienionych klas związków organicznych w temperaturze, w której roztwór jest całkowicie jednorodny. Dodatkową korzyścią sposobu według wynalazku jest możliwość prowadzenia procesu w temperaturze wrzenia użytego rozpuszczalnika, dzięki czemu zapewnia się równomierny odbiór ciepła polimeryzacji i zapobiega się lokalnym przegrzaniom masy polimerizacyjnej.

W procesie łatwo reguluje się ciężary cząsteczkowe za pomocą modyfikatorów (por. tablica 1, patent polski 52709). Jako katalizatory stosuje się związki metaloorganiczne, głównie glikoorganiczne np. trójetyloglin lub trójizobutyloglin. Reakcję kończy się wówczas, kiedy według danych analizy monomer zostaje wyczerpany. Proces można prowadzić zarówno jako periodyczny jak i ciągły. W pierwszym przypadku stosuje się typowe mieszalniki, a w drugim aparaty rurowe.

Do polimerizatora można wprowadzać zarówno gotowy roztwór wszystkich składników, przygotowany w oddzielnym mieszalniku, jak również można strumieniem poszczególnych składników mieszać bezpośrednio przed ich wprowadzeniem do strefy reakcji. W zależności od użytego rozpuszczalnika polimerizację prowadzi się w temperaturze 80—200°C, a stężenie monomeru w wyjściowej masie reakcyjnej stosuje się w granicach 20—70%. Proces

Tablica

Lp.	Ilość katalizatora %	Modyfikatory		Wydajność polimeru, %	dl.g ⁻¹
		Eter n-butylo- % (na monomer)	Woda dodana % (na monomer)		
1	0,27	0,12	0,004	93	1,7
2	0,23	0,23	0,004	97,5	1,3
3	0,225	0,25	0,004	95	1,6
4	0,25	0,25	0,004	93	1,5
5	0,27	0,39	0,005	89	1,18
6	0,20	0,39	0,006	94	0,95
7	0,27	0,40	0,008	86	1,05

może być prowadzony pod atmosferycznym lub podwyższonym ciśnieniem, może być również prowadzony w temperaturze wrzenia użytego rozpusz-

czalnika. Dane obrazujące możliwości regulowania ciężarów cząsteczkowych w procesie są zestawione w tablicy. Wymagany do celów praktycznych ciężar cząsteczkowy odpowiada

$$[\eta] \geq 1,0$$

Tablica 1: Wyniki polimeryzacji w stężonym eterze chlorobenzenu wobec różnych ilości regulatorów ciężaru cząsteczkowego. Temperatura polimeryzacji: 125.—135°C; katalizator: trójizobutyloglin.

Eter n-butyloowy i woda są wygodnymi, ale nie jedynymi modyfikatorami.

Otrzymane polimery są bezbarwne, w odróżnieniu od produktów zabarwionych na żółto, które otrzymuje się w procesie stopowym.

Przykład I. Do mieszalnika wprowadza się 100 części (wagowe) chlorobenzenu, 100 części monomeru oraz 0,2 części trójizobutyloglinu. Po wymieszaniu roztwór wprowadza się stopniowo do polimerizatora ogrzanego do temperatury 125°C z taką szybkością, aby szybkość polimerizacji była w przybliżeniu równa szybkości wkraplania. Po wprowadzeniu całości roztworu masę reakcyjną wygrzewa się 2 godziny aż do zaniku monomeru. Po tym czasie gorącą masę polimerizacyjną tworzącą jednorodny klarowny roztwór usuwa się z polimerizatora, ochładza aż do stanu zestalenia się, rozdrabnia mechanicznie i poddaje ekstrakcji w celu usunięcia chlorobenzenu, a następnie suszy. Otrzymuje się 96 g polimeru o wielkim ciężarze cząsteczkowym, nierozpuszczalnego w cykloheksanionie.

Przykład II. Do polimerizacji używa się: 100 części chlorobenzenu, 100 części monomeru, 0,25 części trójizobutyloglinu, 0,25 części eteru n-butyloвого, 0,005 części wody.

Po wykonaniu polimerizacji w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się 95 g polimeru o $[\eta] = 1,6 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład III. Proces prowadzi się przy takich samych proporcjach i w sposób jak podaje przykład I, z tym, że stosuje się jako modyfikatory:

a) 4-metylo-2,6-dwu-III-butylofenol — 0,35 części (Topanol CA). Otrzymuje się 38,5 g polimeru o $[\eta] = 1,2 \text{ dl.g}^{-1}$.

b) eter β -chloroetylowy — 0,37 części. Otrzymuje się 67,0 g polimeru o $[\eta] = 1,4 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład IV. Do polimerizacji używa się: 143 części orto-dwuchlorobenzenu, 143 części monomeru, 0,42 części trójizobutyloglinu, 0,50 części eteru n-butyloвого, 0,0117 części wody. Polimerizację przeprowadza się w temperaturze 180°C, w sposób opisany w przykładzie V.

Otrzymuje się 141,0 g polimeru o $[\eta] = 0,90 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład V. Do polimerizacji używa się 70 części orto-dwuchlorobenzenu, 140 części monomeru, 0,21 części trójizobutyloglinu, 0,35 części eteru n-butyloвого, 0,007 części wody. Polimerizację

przeprowadza się w temperaturze 200°C, w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymuje się 131,0 g polimeru o $[\eta] = 1,40 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład VI. Do polimeryzacji używa się: 65,0 części ksylenu, 65,0 części monomeru, 0,325 części trójizobutyloglinu, 0,003 części wody. Polimeryzację przeprowadza się w temperaturze 125°C, w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymano 57,2 g polimeru o $[\eta] = 1,41 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład VII. Do polimeryzacji używa się: 65,0 części toluenu, 65,0 części monometru, 0,325 części trójizobutyloglinu, 0,003 części wody. Polimeryzację przeprowadza się w temperaturze 110°C, w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymuje się 58,5 g polimeru o $[\eta] = 1,93 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład VIII. Do polimeryzacji używa się: 65,0 części czterochloroetanu, 65,0 części monomeru, 0,325 części trójizobutyloglinu, 0,003 części wody. Polimeryzację wykonuje się w temperaturze 125°C. Otrzymuje się 57,4 g polimeru o $[\eta] = 1,72 \text{ dl.g}^{-1}$.

Przykład IX. Do polimeryzacji używa się: 65,0 części dwuchloroetanu, 32,5 g części monomeru, 0,325 części trójizobutyloglinu, 0,003 części wody. Polimeryzację wykonuje się w temperaturze 80°C, w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymano 22,5 g polimeru o $[\eta] = 1,69 \text{ dl.g}^{-1}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poli-[3,3-bis(chlorometylo)oksetanu] wobec metaloorganicznego katalizatora i dodatków modyfikujących, **znamienny** tym, że proces prowadzi się w temperaturach 80—200°C w jednorodnym stężonym roztworze, w rozpuszczalniku będącym aromatycznym węglowodorem, lub alifatycznym lub cykloalifatycznym aromatycznym chlorowco-węglowodorem, nie zawierającym atomów donorów elektronów w cząsteczce zwłaszcza takich jak: N, O, P, S i przy stężeniu monomeru w wyjściowym roztworze w granicach 20 — 70%.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako aromatyczny chlorowco-węglowódor stosuje się związek zawierający jeden do dwóch atomów-chlorowca.

Dokonano dwóch poprawek