



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.09.74 (P. 173902)

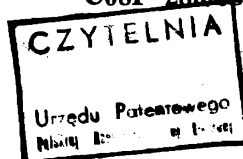
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.²

C08F 283/08



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Asahi-Dow Limited, Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych, to jest sposób wytwarzania szczepionych kopolimerów polieteru fenylenowego z polimerami typu styrenu z udziałem inicjatora rodnikowego. Wynalazek dotyczy wytwarzania szczepionych kopolimerów niezawierających w zasadzie homopolimerów polieteru fenylenowego.

Polieter fenylenowy są żywicami o doskonałych właściwościach mechanicznych, elektrycznych, wytrzymałości chemicznej i cieplnej, małej absorpcji wody i dużej trwałości wymiarowej. Dlatego też cieszą się ostatnio dużym zainteresowaniem. Polieter fenylenowy charakteryzuje jednak zbyt duża wartość drugiego punktu przemiany, aby można je było łatwo zmiękczać, a zatem wadą ich jest mała zdolność do formowania. Zaproponowano dotychczas wiele sposobów w celu usunięcia tej wady polieterów fenylenowych i w praktyce przyjęto proces, w którym polieter fenylenowy miesza się z pochodną polistyrenu w celu polepszenia właściwości płynięcia w stanie stopionym lub zdolności do formowania z zachowaniem ich doskonałych właściwości. Istnieje ponadto wiele procesów, w których polieter fenylenowy miesza się z innymi polimerami.

Opisano wiele metod polimeryzacji pochodnych styrenu w obecności polieterów fenylenowych np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr nr 3 350 761, 3 384 682, 3 487 127,

2

3 557 045 i 3 664 997. We wszystkich wymienionych opisach patentowych wykazano, że można otrzymać doskonale mieszanki lub kompozycje termoutwardzalne zawierające polieter fenylenowy i polistyreny. Ponadto znane są metody dotyczące szczepionej polimeryzacji pochodnych styrenu z polieterami fenylenowymi, np. z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej 3 522 326 i 3 700 630.

5 Jest faktem dobrze znanym, że polieter fenylenowy i pochodne polistyrenu odznaczają się bardzo znaczną wzajemną rozpuszczalnością i mają bardzo podobną rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach. Wydzielenie polieteru fenylenowego z mieszaniny zawierającej polieter fenylenowy i polistyren nie udawało się długo, lecz obecnie daje się łatwo przeprowadzić metodą opisaną najpierw przez A. Factor'a i in. w Journal of Polymer Science, 7B 205/1969/ i opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej 3 644 277. W tej metodzie wykorzystano łącznie zjawisko tworzenia kompleksu polieteru fenylenowego z chlorkiem metylenu, który nie rozpuszcza się w chlorku metylenu oraz łatwego rozpadania się tego kompleksu pod wpływem ogrzewania z uwolnieniem chlorku metylenu i odzyskaniem polieteru fenylenowego. Konkretnie, metoda ta opiera się na opisanym poniżej odkryciu.

20 Mieszaninę zawierającą polieter fenylenowy i polistyren wprowadza się do chlorku metylenu. Po

nieważ chlorek metylenu jest dobrym rozpuszczalnikiem obu tych polimerów cała mieszanina rozpuszcza się dając jednorodny roztwór chlorku metylenu. Z upływem czasu polietier fenyleneowy tworzy jednak kompleks z chlorkiem metylenu wytrącający się w postaci osadu. Ciecz pozostawia się na noc, osad odsącza się i suszy w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C, wydzielając tym samym tylko polietier fenyleneowy. W ten sposób polistyren w ogóle nie wchodzi do wydzielonego polietieru fenyleneowego.

Z drugiej strony, przeprowadzono dotychczas wiele prób wydzielania polistyrenu z mieszaniny zawierającej polistyren i polietier fenyleneowy. Obecnie stosuje się proces ekstrakcji heksanem (opis patentowy japoński nr 41 383/71) i proces ekstrakcji gorącym acetonem zawierającym 15% wagowych cykloheksanu (opis patentowy japoński nr 1 782/72 i 23 187/72). W tych procesach ekstrakcji wykorzystuje się fakt, że pochodne polistyrenu mają trochę większą rozpuszczalność niż polietery. Metodami tymi trudno jest jednak wyekstrahować i usunąć całą ilość polistyrenu znajdującego się w mieszaninie.

W stanie techniki występują próby wytworzenia szczepionych kopolimerów w środowisku wodnym drogą polimeryzacji zawieszinowej lub emulsyjnej jak to ujawniono w patencie Stanów Zjednoczonych A.P. 3 700 630 (Hamada).

Patent PRL Nr 66 156 ujawnia polimeryzację styrenu w obecności eteru polifenyleneowego. Różnica pomiędzy sposobem według wynalazku i według patentu PRL Nr 66 156 polega na tym, że sposobem według wynalazku uzyskuje się szczepiony kopolimer nie zawierający homopolimeru eteru polifenyleneowego, podczas gdy sposobem wg Patentu PRL nie uzyskuje się takiego szczepionego polimeru. Dla uzyskania takiego szczepionego kopolimeru zasadniczym wymogiem jest aby polimeryzację prowadzić w warunkach bezwodnych stosując mieszanie.

W patencie PRL 66 156 kol. 3 w 47-62 wspomina się o polimeryzacji w obecności wody, a mianowicie w przykładzie III i V polimeryzacja prowadzona jest w obecności wody.

Jak wykazano w przykładzie porównawczym opisu niniejszego wynalazku, szczepiony kopolimer nie może być wytworzony w obecności wody.

Inną specyficzną cechą jest to, że sposobem według wynalazku polimeryzację prowadzi się przy mieszaniu, przy czym jest to cecha zasadnicza o czym wspomniano we wszystkich przykładach.

Wyniki porównawcze uzyskane sposobem według wynalazku i według patentu PRL 66 156 wskazują, że znaczna ilość homopolimeru eteru polifenyleneowego pozostaje nieszczepiona w sposóbie według patentu PRL.

1. Metoda polimeryzacji. Powtórzono przykład XV według wynalazku. Dla porównania przeprowadzono postępowanie (A) w oparciu o przykład I według patentu PRL.

500 g polieteru 2,6-dwumetylofenyleneowego-1,4/ o lepkości istotnej $[\eta] = 0,38$, 75 g monomeru styrenu oraz 0,3 g nadtlenu benzoilu starannie zmieszano w mieszalniku w temperaturze pokojowej.

Mieszaninę umieszczono w szklanym tyglu i ogrzewano w temperaturze 80-90°C w ciągu 30 godzin. Uzyskano twardą masę.

Polimer wytworzony był całkowicie rozpuszczalny w chloroformie. Do roztworu dodano metanol w celu wytrącenia polimeru. Wytrącony polimer miał skład eter polifenyleneowy/styren jak 91/9 (wagowo).

Polimer wytworzony sposobem w postępowaniu (A) porównano z przykładem XV sposobu według wynalazku.

Oba postępowania, zarówno według przykładu XV, gdzie szczepioną polimeryzację uzyskano przy mieszaniu, jak też według postępowania (A), gdzie ogrzewanie odbywało się bez mieszania lecz w warunkach stacjonarnych, wywołały polimeryzację styrenu z wytworzeniem żywcowatych kompozycji zawierających eter polifenyleneowy i polistyren.

2. Porównanie wytworzonych polimerów. (A) 2,0 g polimeru wytworzonego wg przykładu XV rozpuszczono w 40 ml chlorku metylenu i pozostawiono roztwór w 30°C. Nie wytrącił się żaden osad nawet po 24 godzinach. Jest to zgodne z przykładem XV.

Polimer wytworzony sposobem (A) (wg patentu PRL) dał zmętnienie natychmiast po rozpuszczeniu w taki sam sposób jak opisano wyżej, a po trzech godzinach uzyskano 1,5 g osadu. W osadzie stwierdzono jedynie 0,5% polistyrenu.

(B) Sposobem strącania — zwykle polimery najpierw rozpuszcza się w rozpuszczalniku dobrze je rozpuszczającym a następnie wytrąca się osad przez dodanie do roztworu rozpuszczalnika, w którym polimer źle się rozpuszcza w celu oddzielenia obecnych polimerów.

Jako dobry rozpuszczalnik zastosowano benzen, a jako zły rozpuszczalnik — n-heptan.

Tą metodą utworzony osad w początkowym etapie analizowano w celu ustalenia obecności lub nieobecności homopolimeru eteru polifenyleneowego.

1 g polimeru wytworzonego wg przykładu XV rozpuszczono w 50 ml benzenu, a następnie przy mieszaniu w pokojowej temperaturze wkroplono n-heptan. Osad wytworzony po dodaniu 34,8 ml n-heptanu odsączono i wysuszono. Uzyskano 0,010 g (1,0%) osadu zawierającego eter polifenyleneowy i styren w stosunku jak 87/13 wag.

Postępowanie to powtórzono w stosunku do polimeru wytworzonego sposobem (A) patentu PRL, z tą różnicą, że dodano jedynie 33,7 ml n-heptanu. Uzyskano 0,025 g osadu (2,5%) zawierającego eter polifenyleneowy i styren w stosunku jak 99,5/0,5 wag.

Z postępowania testowego (A) i (B) widać, że polimer wytworzony według przykładu XV niniejszego zgłoszenia nie zawiera homopolimeru eteru polifenyleneowego, podczas, gdy polimer wytworzony według postępowania (A) (patent PRL) zawiera dużą ilość homopolimeru eteru polifenyleneowego (według metody strącania), a ponadto, bazując na badaniu według A. Faktora zawiera co najmniej 80% eteru polifenyleneowego w postaci homopolimeru.

3. Porównanie właściwości polimerów zastosowanych do praktycznego użycia. 66,5 części (części po-

dano jako wagowe, chyba że określi się to inaczej) polimeru wytworzonego według przykładu XV niniejszego zgłoszenia 23,5 części polistyrenu (o marce handlowej „Stylon 683” wytwarzany przez ASAHI-DOW LIMITED o średnim ciężarze cząsteczkowym 105 000) oraz części szczepionego styrenem polibutadienu, zawierającym 50% polibutadienu wytworzonego drogą polimeryzacji emulsyjnej zmieszano i formowano w wyroby przez wytłaczanie wtryskowe.

56 części polimeru wytworzonego w postępowaniu (A) (patent PRL), 34 części polistyrenu takiego jak opisano wyżej i 10 części takiego samego jak wyżej polibutadienu szczepionego styrenem zmieszano i formowano w wyroby przez wytłaczanie wtryskowe. Właściwości fizyczne kształtek opartych o powyższe mieszanki zestawiono w następującej tabeli.

	Produkt oparty na polimerze wg przykl. XV	Produkt oparty na polimerze wg patentu PRL
Warunki formowania — temperatura °C	240	240
— ciśnienie kg/cm ²	550	550
Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ² (ASTM D 638)	620	580
Udarność — młot Izoda kg/cm (ASTM D 256)	18,5	5,8
Temperatura odkształcenia cieplnego °C (ASTM D 648)	116	115
Deformacja pęczaniem % (ASTM D 674) po 1000 godz. w 23°C pod obciążeniem 210 kg	0,91	4,12
Jak wyżej po 600 godz. w 60°C pod obciążeniem 105 kg	0,55	2,33

Z powyższej tablicy widać, że wyroby formowane wtryskowo z materiału opartego na metodzie wg patentu PRL są gorsze od wyrobów z materiału wytworzonego według przykładu XV według wynalazku pod względem wytrzymałości i odporności na pęczanie.

Sposób według wynalazku po raz pierwszy umożliwił wytworzenie szczepionych kopolimerów poliestrów fenyleneowych z pochodnymi polistyrenu nie zawierających homopolimerów polieteru fenyleneowego. Znanych jest dotychczas wiele sposobów ulepszenia właściwości polimerów na drodze reakcji polimeryzacji mieszanej lub szczepionej, jak również wiadomo, że szczepione polimery mają lepsze właściwości mechaniczne. Zgodnie z typową metodą polimeryzacji pochodnych styrenu w obecności polieterów fenyleneowych lub typowej polimeryzacji szczepionej pochodnych styrenu do polieterów fenyleneowych, otrzymuje się czasem kopolimery szczepione lecz w zasa-

dzie cały polieter fenyleneowy występuje w formie homopolimerów. Ten fakt opisano już we wcześniejszych patentach oraz potwierdziły doświadczenia przeprowadzone przez współtwórców tego wynalazku, co wskazano w podanych później przykładach porównawczych.

Szczepione kopolimery nie zawierające w zasadzie homopolimerów polieteru fenyleneowego, otrzymywane sposobem według niniejszego wynalazku są substancjami zupełnie nowego typu, znajdującymi szerokie zastosowanie do wytwarzania na przykład materiałów do formowania folii, arkuszy, włókien itp.,

Sposób według wynalazku polega na tym, że w bezwodnych warunkach, stosując mieszanie ewentualnie w środowisku organicznego rozpuszczalnika polimeryzuje się 20—200 części związku typu styrenu takiego jak styren niższa alkilowa pochodna styrenu lub chlorostyrenu w temperaturze 130—200°C w obecności 100 części wagowych polieteru fenyleneowego o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R₁ i R₂ każdy oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub atom chlorowca, n oznacza stopień polimeryzacji o wartości średniej 50—300, w obecności 0,1—15 części wagowych inicjatora rodnikowego o przeliczeniu na polieter fenyleneowy.

Dokładniej proces ten przeprowadza się w sposób opisany poniżej.

Do 100 części wagowych polieteru fenyleneowego dodaje się 0,1—15 części wagowych inicjatora rodnikowego i 20—200 części wagowych związku typu styrenu jako takiego lub po ogrzaniu w okresie czasu odpowiadającym okresowi półtrwania inicjatora rodnikowego. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 130—200°C (w celu polimeryzacji pochodnej styrenu) w okresie czasu wystarczającym do zaniku pochodnej styrenu w mieszaninie i otrzymuje się szczepiony kopolimer nie zawierający w zasadzie homopolimeru polieteru fenyleneowego. W czasie polimeryzacji pochodnej styrenu można dodać pewną ilość organicznego rozpuszczalnika w celu ułatwienia obróbki uzyskanego kopolimeru szczepionego.

W szczepionej kopolimeryzacji sposobem według wynalazku można stosować dowolny rozpuszczalnik organiczny, który daje homogeniczny roztwór polieteru fenyleneowego w czasie polimeryzacji rodnikowej oraz zachowuje się obojętnie w czasie polimeryzacji rodnikowej. Przykładami organicznych rozpuszczalników, które można stosować pojedynczo są aromatyczne węglowodory, takie jak benzen, toluen, ksylen, etylobenzen lub styren, schlorowane węglowodory aromatyczne takie jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen, trójdchlorobenzen lub bromobenzen itd. Można również stosować słabszy rozpuszczalnik w mieszaninie z takimi rozpuszczalnikami w ilości nie wywołującej wytrącenia polimerów podczas polimeryzacji rodnikowej.

Ilość słabszego rozpuszczalnika powinna wynosić 0 do 25% korzystnie 0 do 15% w przeliczeniu na sumaryczną ilość rozpuszczalnika. Przykładami słabszych rozpuszczalników są alkany, takie jak n-heksan, heptan lub n-oktan, cykloalkany, takie

jak cykloheksan lub cyklopentan, alkohole, takie jak izopropanol, n-butanol, n-heksanol, 2-etyloheksanol itp.

Ewentualnie, proces można przeprowadzać jako polimeryzację w masie.

Doświadczalnie stwierdzono, że inicjator rodnikowy stosowany w sposobie według wynalazku jest promotorem reakcji szczyptenia związku typu styrenu do łańcucha polieteryu fenyleneowego w czasie polimeryzacji. Gdy nie występuje inicjator rodnikowy to homopolimer polieteryu fenyleneowego zawsze pozostaje w uzyskanym kopolimerze szczyptionym. Przykładami konkretnych związków stosowanych jako inicjator rodnikowy są nadtlenuk dwu-III-n-butyłowy, nadtlenuk benzoylu, nadtlenuk laurylu, nadtlenuk dwukumylowy, nadsiarczany potasowy, nadsiarczany amonowy i nadboran sodowy. Ponadto również można stosować inne typowe inicjatory rodnikowe.

Zmieniając temperaturę polimeryzacji lub podobne parametry można stosować mieszaninę dwóch lub więcej inicjatorów rodnikowych. Inicjator rodnikowy stosuje się w ilości 0,1 do 15 części wagowych, korzystnie 0,3 do 10 części wagowych, na 100 części wagowych polieteryu fenyleneowego. Jeśli stosuje się mniej niż 0,1 części wagowych inicjatora rodnikowego to powstaje niepożądany homopolimer polieteryu fenyleneowego. Jeśli ilość inicjatora rodnikowego przekracza 15 części wagowych, długości łańcucha polimeru pochodnej styrenu, która ma być szczyptona w trakcie polimeryzacji, jest zbyt krótka i ciężar cząsteczkowy homopolimeru pochodnej styrenu powstającego ubocznie w trakcie szczyptonej polimeryzacji jest zbyt mały. W efekcie, wyroby otrzymywane z tańszości fizyczne.

Omawiany w niniejszym wynalazku polietery fenyleneowy jest związkiem o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 każdy oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub atom chlorowca, a n oznacza stopień polimeryzacji. Konkretnymi przykładami polieteryów fenyleneowych są: poli(2,6-dwumetylofenyleneoeter-1,4/), poli(2,6-dwuetylofenyleneoeter-1,4/), poli(2-metylo-6-etylofenyleneoeter-1,4/), poli(2-metylo-6-chlorofenyleneoeter-1,4/), poli(2,6-dwuchlorofenyleneoeter-1,4/), poli(2,6-dwu-n-propylofenyleneoeter-1,4/), poli(2-metylo-6-n-butylofenyleneoeter-1,4/ i poli(2-metylo-6-bromofenyleneoeter-1,4/.

Omawiany w tym opisie związek typu styrenu oznacza styren lub alkilową albo chlorowcową pochodną styrenu. Konkretnymi przykładami związków typu styrenu są: styren, α -metylostyren, 2,4-dwumetylostyren, mono-chlorostyren, dwuchlorostyren, p-metylostyren, p-III-n-butylostyren i p-etylostyren.

Związek typu styrenu można stosować łącznie ze zdolnym do kopolimeryzacji związkiem winylowym. Można na przykład stosować estry kwasu metakrylowego, takie jak metakrylan metylowy lub metakrylan etylowy, estry kwasu akrylowego, takie jak akrylan butylowy lub akrylan 2-etyloheksylowy albo nienasycone nityle, takie jak akrylonitryl lub metakrylonitryl. Takie zdolne do kopolimeryzacji monomery winylowe stosuje się

w ilości 0 do 100 części wagowych, korzystnie 0 do 70 części wagowych na 100 części wagowych pochodnej styrenu. Ponadto można stosować dwa lub więcej związków typu styrenu.

Związek typu styrenu stosuje się w ilości od 20 do 200 części wagowych, korzystnie od 25 do 170 części wagowych, na 100 części wagowych polieteryu fenyleneowego. Jeżeli ilość związku typu styrenu jest mniejsza niż 20 części wagowych to polietery fenyleneowy pozostaje jako taki bez związania z tym związkiem. Przeciwnie, jeżeli ilość związku typu styrenu przekracza 200 części wagowych to powstają homopolistyreny o małym ciężarze cząsteczkowym w większych ilościach i uzyskany produkt nie nadaje się jako materiał do formowania wyrobów. Zgodnie z powyższym ilość pochodnej styrenu można dobrać w wymienionym zakresie zależnie od pożądanego stosunku polieteryu fenyleneowego do polimeru związku typu styrenu w otrzymywanym kopolimerze szczyptionym. Możliwe jest oczywiście uzyskanie pożądanego stosunku w mieszaninie przez późniejsze dodawanie homopolimeru związku typu styrenu.

W sposobie według wynalazku temperatura polimeryzacji związku typu styrenu, który poddaje się kopolimeryzacji szczyptonej, wynosi 130 do 200°C, korzystnie 135 do 190°C. Jeśli pochodną styrenu polimeryzuje się w temperaturze poniżej 130°C to wprowadzenie łańcucha tego związku do łańcucha polieteryu fenyleneowego jest trudne i prowadzi w efekcie do niepożądanego powstawania homopolimeru polieteryu fenyleneowego. Z drugiej strony, zastosowanie temperatury powyżej 200°C nie jest pożyteczne dla sposobu według wynalazku z uwagi na zdolność działania inicjatora rodnikowego w tej temperaturze, to jest nie otrzymuje się inicjatora rodnikowego mającego wysoką temperaturę rozkładu i jednocześnie bardzo przyspieszona jest polimeryzacja termiczna i rodnikowe przenoszenie łańcucha związku typu styrenu, co prowadzi do uzyskania polimeru pochodnej styrenu o zbyt krótkim łańcuchu.

Liczbowy średni stopień polimeryzacji (n) polieteryu fenyleneowego stosowanego w sposobie według wynalazku wynosi od 50 do 300, korzystnie od 60 do 280, zwłaszcza od 70 do 250. Jeśli liczbowy średni stopień polimeryzacji tego polimeru jest mniejszy od 50 to liczba cząsteczek polieteryu fenyleneowego na jednostkę masy staje się duża. W efekcie, homopolimer polieteryu fenyleneowego pozostaje dopóki ilość związku typu styrenu nie stanie się bardzo duża. Tendencja ta jest szczególnie wyraźna w przypadku gdy homopolimer polieteryu fenyleneowego ma mały ciężar cząsteczkowy. Wyroby uzyskiwane z takiego kopolimeru szczyptonego mają pogorszone właściwości fizyczne. Z drugiej strony, jeśli liczbowy średni stopień polimeryzacji polieteryu fenyleneowego przekracza 300 to z nieznanych powodów, w pewnych przypadkach przebiega niepożądana reakcja żelowania i otrzymuje się produkt nie nadający się do formowania. Z uwagi na łatwość operowania w trakcie przebiegu reakcji szczyptenia i polepszenia właściwości fizycznych dzięki reakcji szczyptenia, najkorzystniejsze jest zastosowanie polieteryu feny-

lenowego o liczbowym średnim stopniu polimeryzacji 70 do 250.

Dla przykładu gdy polieterem fenyleneowym jest poli/2,6-dwumetylofenyleneoeter-1,4/ przebadano związek pomiędzy liczbowym średnim ciężarem cząsteczkowym (określonym przy użyciu osmomietru ciśnienia par) i (η) i określono związek korelacyjny wyrażony następującym równaniem:

$$(\eta) = 1,47 \times 10^{-4} M_n^{-0,85}$$

W tym przypadku, powtarzalna polimeryczna jednostką ma ciężar cząsteczkowy 122 i dlatego łatwo jest obliczyć zależność pomiędzy liczbowym średnim stopniem polimeryzacji n i (η) . Dla wygody, w następujących przykładach ciężar cząsteczkowy polieteru fenyleneowego wyrażono przeważnie poprzez w w sensie (η) , którą określa się doświadczalnie.

Wydajność reakcji wszczepienia związku typu styrenu sposobem według wynalazku jest czasem zwiększona gdy polieter fenyleneowy podda się uprzednio działaniu inicjatora rodnikowego. Takie wstępne działanie nie jest jednak podstawowym warunkiem prowadzenia procesu sposobem według wynalazku.

Fakt, że kopolimer szczepiony wytworzony sposobem według wynalazku nie zawiera homopolimeru polieteru fenyleneowego można potwierdzić badając kopolimer metodą opisaną przez A. Factor'a i in. służącą do określania czy wydzielił się kompleks chlorku metylenu z polieterem fenyleneowym. Po prostu kompozycja otrzymywana sposobem według wynalazku jednorodnie rozpuszcza się w chlorku metylenu bez tworzenia jakiegokolwiek osadu. Nawet jeśli wytrąca się osad nierozpuszczalny w chlorku metylenu po pozostawieniu roztworu chlorku metylenu na dłuższy okres czasu, polimer uzyskany po wystarczającym przemyciu i wysuszeniu osadu zawiera nieoddzielony polimer związku typu styrenu. W przypadku gdy co najmniej 5% homopolimeru polieteru fenyleneowego występuje w składniku polieteru fenyleneowego w mieszance to homopolimer ten można łatwo wykryć metodą A. Factor'a i in., co jest oczywiste dla specjalistów.

Fakt, że kopolimery szczepione wytworzone dotychczasowymi metodami zawierają znaczne ilości homopolimeru polieteru fenyleneowego potwierdzają następujące przykłady porównawcze. O ile nie zaznaczono tego odrębnie, wszystkie części i procenty podano wagowo.

Przykład porównawczy I. 8 części wagowych polibutadienu i 1 część wagową oleju mineralnego rozpuszcza się w 55 części wagowych monomeru styrenu i uzyskany roztwór polimeryzuje się mieszając w temperaturze 120°C w celu uzyskania cieczy o ogólnej zawartości części stałych 34% wagowych. Tę ciecz dodaje się do mieszaniny zawierającej 6,7 części wagowych poli/2,6-dwumetylofenyleneoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej η_{sp}/c 0,65, 0,15 części wagowych nadbenzoesanu t-butylu, 0,15 części wagowych nadtlenku t-butylu i 29 części wagowych monomeru styrenu, uzyskując homo-

geniczną mieszaninę. Tę mieszaninę dodaje się do kąpieli zawierającej zawieszinę 0,3 części wagowych hydroksyetylocelulozy w 100 częściach wagowych wody mieszając aż do uzyskania homogenicznej zawiesziny.

Naczynie przepłukuje się azotem i zawieszinę polimeryzuje się w ciągu 3 godzin w temperaturze 110°C, w ciągu 1 godziny w temperaturze 120°C, w ciągu 1 godziny w temperaturze 130°C i w ciągu 1 godziny w temperaturze 140°C (we wskazanej kolejności), co prowadzi do całkowitego w zasadzie zakończenia polimeryzacji. Uzyskany, granulowany polimer oddziela się, przemywa wodą i suszy się. Widmo absorpcyjne polimeru w podczerwieni wskazuje, że zawiera on 6,7% wagowych polieteru fenyleneowego. 2,0 g tego polimeru poddaje się wydzielaniu polieteru fenyleneowego metodą A. Factor'a i in. Wydziela się 0,105 g polieteru fenyleneowego co odpowiada 78% polieteru fenyleneowego występującego w polimerze. W tym polieterze fenyleneowym nie występuje polistyren w ilości zauważalnej w widmie absorpcyjnym w podczerwieni.

Przykład porównawczy II. Do roztworu 64 g przemysłowego ksylenu zawierającego 16 g poli/2,6-dwumetylofenyleneoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,62 dodaje się 16 g styrenu, 200 g wody destylowanej, 5 g stearynianu sodowego, 0,2 g nadtlenku benzoilu, 0,5 g glikozy i 0,5 g pirofosforanu sodowego. W celu wypłukania tlenu z układu mieszaninę reakcyjną przepłukuje się azotem mieszając z szybkością 620 obrotów na minutę. Mieszaninę poddaje się następnie reakcji w ciągu 10 godzin w temperaturze 80°C, po czym wysala się dodając 8 cm³ stężonego kwasu solnego i 2 g chlorku magnezu.

Organiczną warstwę wylewa się do 500 ml metanolu w celu utworzenia osadu, który następnie odsąca się, przemywa wodą i suszy uzyskując biały polimer. Widmo absorpcyjne polimeru w podczerwieni wskazuje, że zawartość polieteru fenyleneowego w tym polimerze wynosi 56% wagowych. 2 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C aż do wytrącenia osadu. Osad odsąca się, przemywa chlorkiem metylenu, metyloetyloketonem i metanolem we wskazanej kolejności, po czym suszy się. Wytrąca się 0,64 g osadu, co odpowiada 32% wagowych polimeru i 57% wagowych polieteru fenyleneowego występującego w polimerze. Widmo absorpcyjne w podczerwieni tego osadu wskazuje na nieobecność polistyrenu.

Przykład porównawczy III. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie porównawczym II z zastosowaniem 0,2 g nadsiarczuanu potasowego i 0,3 g wodorosiarczynu sodowego jako katalizatorów. Otrzymuje się biały polimer zawierający 53% wagowe polieteru fenyleneowego. Na 2 g tego polimeru działa się chlorkiem metylenu w sposób opisany w przykładzie porównawczym II i otrzymuje się 0,56 g osadu, co odpowiada 53% wagowych polieteru fenyleneowego

w polimerze. Widmo absorpcyjne w podczerwieni tego osadu wskazuje na nieobecność styrenu.

Przykład porównawczy IV. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie porównawczym II przy użyciu 0,2 g nadtlenu potasu jako katalizatora oraz 2,5 g monoolefinianu polioksyetylenowego i 2,5 g laurynianu sodowego jako środków powierzchniowo-czynnych. Na ten polimer działa się chlorkiem metylenu w sposób opisany w przykładzie porównawczym II i otrzymuje się osad w ilości odpowiadającej 46% wagowych polieteryu fenylenowego w polimerze, w którym metodą IR nie stwierdza się obecności polistyrenu.

Przykład porównawczy V. Do dokładnie mieszanej mieszaniny zawierającej 16 g poli(2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,62, 48 g styrenu, 0,168 g nadtlenu laurilu, 0,072 g nadtlenu dwukumylu i 1,0 g szczepionego kopolimeru polibutadienu ze styrenem (styren : butadien = 4 : 6) dodaje się roztwór 0,144 g polialkoholu winylowego (stopień polimeryzacji 2000, stopień zmydlenia 87% molowych) w 144 g wody oraz 0,015 g dodecylobenzenosulfonianu sodowego. Mieszaninę reakcyjną przepłukuje się azotem mieszając z szybkością 620 obrotów na minutę w celu wystarczającego wypłukania tlenu z układu.

Mieszaninę poddaje się reakcji w ciągu 1 godziny w temperaturze 90°C, a następnie destylacji z parą w temperaturze 94°C w celu azeotropowego usunięcia 33 g styrenu. Reakcję przeprowadza się następnie w ciągu 10 godzin w temperaturze 130°C. Po zakończeniu reakcji produkt odsąca się, przemyma wodą i suszy się uzyskując biały polimer. 5 g tego polimeru rozpuszcza się w 100 ml benzenu i uzyskany roztwór odwirowuje się w ciągu 1 godziny z szybkością 10000 obrotów na minutę. Sklarowaną ciecz z nad osadu wprowadza się do 500 ml metanolu w celu ponownego wytrącenia osadu, który wówczas odsąca się, przemyma wodą i suszy się.

Uzyskany przez ponowne wytrącenie polimer zawiera 60% wagowych polieteryu fenylenowego. 2 g tego polimeru poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie porównawczym II i otrzymuje się osad odpowiadający 65% wagowych polieteryu fenylenowego. W osadzie tym nie stwierdza się występowania wykrywalnej ilości polistyrenu.

Przykład porównawczy VI. Dwukrotnie wytrącony osad otrzymuje się sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie porównawczym V z tym, że stosuje się 0,144 g nadtlenu 2,4-dwuchlorobenzolu i 0,144 g nadbenzoesanu t-butylu jako katalizatorów, reakcję prowadzi się w ciągu 30 minut w temperaturze 90°C i azeotropowo usuwa się 35 g styrenu. W osadzie tym znajduje się 64% polieteryu fenylenowego. Na 2 g tego polimeru działa się chlorkiem metylenu tak jak to opisano w przykładzie porównawczym II i otrzymuje się osad w ilości odpowiadającej 70% wagowych polieteryu fenylenowego w polimerze. Widmo absorpcyjne w podczerwieni tego osadu wskazuje niewielką ilość polistyrenu.

Wszystkie przedstawione powyżej przykłady przeprowadzono zgodnie z przykładami dotychczasowych metod szczepionej polimeryzacji styrenu do polieteryów fenylenowych. Te przykłady porównawcze potwierdzają, że polimery otrzymywane dotychczasowymi metodami zawierają znaczne ilości polieteryu fenylenowego, który nie bierze udziału w polimeryzacji szczepionej.

Sposób niniejszego wynalazku szczegółowo ilustrują następujące przykłady łącznie z przykładami porównawczymi. O ile nie zaznaczono tego odrębnie wszystkie części i procenty podano wagowo.

Przykład I. Mieszaninę zawierającą 50 g etylobenzenu i 50 g poli(2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,62 (zmierzonoj w roztworze w chloroformie w temperaturze 30°C, ten sam stosuje się dalej) wprowadza się do kolby o objętości 500 ml wyposażonej w termometr, rurkę doprowadzającą azot i chłodnicę, po czym miesza się w temperaturze 120°C w celu uzyskania roztworu. Przepuszczając azot wypłukuje się tlen z układu i do roztworu dodaje się 4 g nadtlenu dwu-t-butylu, po czym uzyskaną mieszaninę miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C. Z kolei do kolby dodaje się 80 g styrenu i polimeryzację przeprowadza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 130°C.

Mieszaninę reakcyjną wylewa się z kolby i suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia etylobenzenu i nieprzereagowanego styrenu. Otrzymuje się polimer, który zawiera 52% wagowych polistyrenu. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Wytrącania osadu nie obserwuje się nawet po upływie 6 godzin.

Przykład II. Sposobem podanym w przykładzie I otrzymuje się roztwór polieteryu fenylenowego w etylobenzenu i przepłukuje się azotem. Do roztworu dodaje się 1,5 g nadtlenu dwu-t-butylu i uzyskaną mieszaninę miesza się w ciągu 20 minut w temperaturze 135°C. Następnie dodaje się 50 g styrenu i mieszaninę polimeryzuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 135°C. Mieszaninę reakcyjną poddaje się następnie obróbce opisanej w przykładzie I i otrzymuje się polimer zawierający 40% wagowych polistyrenu. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C.

Po upływie 3 godzin w roztworze nie obserwuje się w ogóle osadu lecz nieznaczna jego ilość wytrąca się po upływie 6 godzin. Osad odsąca się, przemyma, i po wysuszeniu otrzymuje się 76 mg osadu. Widmo absorpcyjne w podczerwieni wskazuje, że osad zawiera 34% wagowych polistyrenu.

Przykład III. Polimer otrzymuje się na drodze polimeryzacji opisanej w przykładzie I z tym, że inicjator rodnikowy zastępuje się 2,0 g nadtlenu dwukumylu i czas ogrzewania wynosi 20 minut. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia

się w temperaturze 30°C. W ciągu 3 godzin nie wytrąca się osad lecz powstaje po upływie 6 godzin. Osad oddziela się, przemywa i po wysuszeniu otrzymuje się 0,088 g osadu, który zawiera 32% polistyrenu.

Przykład IV. Polimer otrzymuje się na drodze polimeryzacji opisanej w przykładzie I z tym, że zamiast styrenu stosuje się roztwór styrenu zawierający 6,2% wagowych kopolimeru styrenu z butadienem (nazwa handlowa „Tufdene”, produkcji Asahi Kasei Co.). 5,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 100 ml benzenu i uzyskany roztwór odwirowuje się w ciągu 1 godziny z szybkością 10000 obrotów na minutę. Ciecz sklarowaną nad osadem wprowadza się do 500 ml metanolu w celu ponownego wytrącenia osadu, który odsącza się, przemywa wodą i suszy. 2,0 g tego osadu rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Po upływie 3 godzin nie wytrąca się osad lecz po upływie 6 godzin otrzymuje się 0,08 g osadu zawierającego 30% polistyrenu.

Przykład V. Polimer otrzymuje się na drodze polimeryzacji opisanej w przykładzie I z tym, że zamiast styrenu stosuje się roztwór styrenu zawierający 7,0% wagowych kopolimeru etylenu, propylenu i cis-1,4-heksadienu. Polimer poddaje się obróbce opisanej w przykładzie IV i otrzymuje się wtórnie wytrącony osad niezawierający części nierozpuszczalnych w benzenie. W 2,0 g tego wtórnie wytrąconego osadu rozpuszcza się 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Po upływie 3 godzin nie obserwuje się osadu lecz po upływie 6 godzin powstaje 0,096 g osadu. Widmo absorpcyjne tego osadu w podczerwieni wskazuje, że zawiera on 20% polistyrenu.

Przykład VI. Polimer otrzymuje się na drodze polimeryzacji według przykładu I z tym, że zamiast styrenu stosuje się styren zawierający (rozpuszczony) 6,5% wagowych polibutadienu (nazwa handlowa „Dłene NF-55”, produkcji Asahi Kasei Co.). Polimer poddaje się obróbce opisanej w przykładzie IV uzyskując wtórny osad rozpuszczalny w benzenie. 2,0 g tego osadu rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Z roztworu nie wytrąca się w ogóle osad nawet po upływie 6 godzin.

Przykład VII. Polimer otrzymuje się na drodze polimeryzacji według przykładu I z tym, że zamiast polieteru fenylenowego stosuje się 50 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru — 1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,35. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Po upływie 3 godzin w ogóle nie obserwuje się osadu lecz po upływie 10 godzin tworzy się 0,070 g osadu zawierającego 30% polistyrenu i 70% polieteru fenylenowego.

Przykład VIII. Polimer otrzymuje się na drodze polimeryzacji według przykładu I z tym,

że zamiast polieteru fenylenowego stosuje się 50 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,28. Polimer zawiera 54% polistyrenu. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Z roztworu nie wytrąca się osad w ciągu 3 godzin natomiast po upływie 10 godzin wytrąca się 0,045 g osadu zawierającego 32% polistyrenu i 68% polieteru fenylenowego.

Przykład IX. Mieszaninę zawierającą 50 g etylbenzenu, 50 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,34, 80 g styrenu i 2,0 g nadtlenu dwukumylu wprowadza się do kolby o objętości 500 ml wyposażonej w termometr, rurkę doprowadzającą azot i chłodnicę, po czym miesza się w temperaturze 60°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Przez układ przepuszcza się azot w celu wypłukania tlenu, po czym roztwór polimeryzuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 137°C.

Mieszaninę reakcyjną wylewa się z kolby i suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia etylbenzenu i nieprzereagowanego styrenu. Otrzymuje się polimer zawierający 47% polistyrenu. Ten polimer rozpuszcza się w chlorku metylenu w warunkach opisanych w przykładzie I. Nawet po upływie 6 godzin z roztworu w ogóle nie wytrąca się osad.

Przykład X. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie IX z tym, że ilość styrenu zmniejsza się z 80 g do 50 g. Uzyskany polimer zawiera 41% polistyrenu. Ten polimer rozpuszcza się w warunkach opisanych w przykładzie I. Z roztworu nie wytrąca się osad w ciągu 3 godzin lecz po upływie 6 godzin wytrąca się 84 mg osadu. Osad ten zawiera 26% polistyrenu i 74% polieteru fenylenowego.

Przykład XI. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie IX z tym, że inicjator rodnikowy zastępuje się 2,0 g nadtlenu lauroilu i czas polimeryzacji wynosi 1,0 godziny. Uzyskany polimer zawiera 25% polistyrenu. Polimer ten rozpuszcza się w warunkach opisanych w przykładzie I. W ciągu 3 godzin z roztworu nie wytrąca się osad lecz po upływie 6 godzin powstaje 76 mg osadu zawierającego 14% polistyrenu i 86% polieteru fenylenowego.

Przykład XII. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie IX przy użyciu mieszaniny zawierającej 80 g etylbenzenu, 80 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,31, 40 g styrenu i 1,5 g nadtlenu dwu-t-butylu. Uzyskany polimer zawiera 21% polistyrenu. Polimer ten rozpuszcza się w chlorku metylenu w warunkach opisanych w przykładzie I. W ciągu 3 godzin z roztworu nie wytrąca się osad lecz po upływie 6 godzin otrzymuje się 108 mg wagowych osadu. Zgodnie z widmem ab-

sorpcyjnym w podczerwieni osad składa się z 13% polistyrenu i 87% polieteru fenylenowego.

Przykład XIII. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie IX z tym, że czas polimeryzacji wynosi 4,0 godzin. Uzyskany polimer zawiera 32% polistyrenu. Z roztworu polimeru w chlorku metylenu nie wytrąca się osad nawet po upływie 6 godzin.

Przykład XIV. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie IX z tym, że nie stosuje się etylobenzenu i czas polimeryzacji wynosi 45 minut. Uzyskany polimer zawiera 42% polistyrenu. Polimer rozpuszcza się w chlorku metylenu w warunkach opisanych w przykładzie I. Z roztworu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 6 godzin.

Przykład XV. Mieszaninę zawierającą 100 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,38 i 80 g etylobenzenu wprowadza się do kolby o objętości 500 ml i ogrzewa się w temperaturze 120°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Do tego roztworu dodaje się 4,0 g nadtlenu dwu-t-butylu w 40 g styrenu i uzyskaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury 155°C w ciągu 30 minut, a następnie miesza się w ciągu 2,5 godziny w temperaturze 155°C. Mieszaninę reakcyjną wylewa się z kolby i suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w suszarce próżniowej w celu usunięcia części lotnych.

Otrzymuje się polimer zawierający 72,5% polieteru fenylenowego. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Z roztworu nawet w ciągu 24 godzin nie wytrąca się osad.

Przykład XVI. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że polimeryzację prowadzi się w ciągu 1 godziny w temperaturze 180°C. Uzyskany polimer zawiera 73% wagowych polieteru fenylenowego. Roztwór 2,0 g tego polimeru w 40 ml chlorku metylenu nie daje osadu nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XVII. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że ilość styrenu zmniejsza się do 25 g. Uzyskany polimer zawiera 81,5% polieteru fenylenowego. Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XVIII. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że zamiast polieteru fenylenowego stosuje się 100 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej 0,33. Reakcję prowadzi się w ciągu 30 minut w temperaturze 155°C, połowę mieszaniny reakcyjnej odbiera się w celu uzyskania polimeru A, a drugą część mieszaniny reakcyjnej polimeryzuje się w tej temperaturze jeszcze w ciągu 2,5 godziny w celu uzyskania polimeru B.

Zawartość polieteru fenylenowego w polimerach A i B wynosi odpowiednio 75,8% wagowych i 72,0% wagowych. 2,0 g każdego z polimerów A i B rozpuszcza się w 40 ml chlorku metylenu i uzyskany roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Uzyskane wyniki przedstawiono w następującej tablicy:

Ilość osadu (mg) i zawartość polistyrenu (%)

Czas (godziny)	3	6	24
Polimer A	0	210 (4,0%)	620 (13%)
Polimer B	0	0	0

Przykład XIX. Mieszaninę zawierającą 100 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,36 i 80 g etylobenzenu wprowadza się do kolby o objętości 500 ml i ogrzewa się w temperaturze 120°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Do tego roztworu dodaje się 6 g nadtlenu dwukumylu i 60 g styrenu oraz uzyskaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo w ciągu 1 godziny do temperatury 170°C, a następnie miesza się w ciągu 2,0 godziny w tej temperaturze.

Mieszaninę reakcyjną wylewa się następnie z kolby i suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w suszarce próżniowej w celu usunięcia lotnych części. Otrzymuje się polimer zawierający 62,9% polieteru fenylenowego. Roztwór 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu nie daje osadu nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XX. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XIX z tym, że ilość styrenu wynosi 150 g. Uzyskany kopolimer szczepiony zawiera 40,3% wagowych polieteru fenylenowego. Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XXI. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XIX z tym, że ilość styrenu wynosi 30 g i temperatura polimeryzacji wynosi 190°C. Uzyskany polimer zawiera 77,2% polieteru fenylenowego. Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu nie wytrąca się osad w ciągu 3 godzin lecz po upływie 6 godzin otrzymuje się 0,35 g osadu. Osad ten składa się z 83% wagowych polieteru fenylenowego i 17% polistyrenu.

Przykład XXII. Mieszaninę zawierającą 150 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,65 i 150 g etylobenzenu wprowadza się do kolby o objętości 1000 ml i ogrzewa się w temperaturze 120°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Do tego roztworu dodaje się 1,4 g nadtlenu dwu-t-butylu i 150 g styrenu. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo w ciągu 30 minut do temperatury 140°C, a następnie polimeryzuje się w ciągu 8 godzin w tej temperaturze.

Mieszaninę wylewa się następnie z kolby i suszy

się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w suszarce próżniowej w celu usunięcia lotnych części. Otrzymuje się polimer zawierający 52,5% polieteru fenyleneowego. Z roztworu 2—0 g w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XXIII. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XXII z tym, że ilość nadtlenu dwu-t-butylu wynosi 2,5 g i polimeryzację przeprowadza się w ciągu 5 godzin w temperaturze 145°C. Uzyskany kopolimer szczepiony zawiera 50,5% polieteru fenyleneowego. Z roztworu 2,0 g tego polimeru w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XXIV. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XXII z tym, że ilość styrenu wynosi 250 g i nadtlenu dwu-t-butylu 2,0 g. Uzyskany kopolimer szczepiony zawiera 37,8% polieteru fenyleneowego. Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 24 godzin.

Przykład XXV. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie IX z tym, że zamiast styrenu stosuje się 80 g monochlorostyrenu. Uzyskany polimer zawiera 58% wagowych polimonochlorostyrenu. Polimer ten rozpuszcza się w chlorku metylenu w warunkach opisanych w przykładzie I i w ciągu 6 godzin nie obserwuje się wytrącania osadu.

Przykład XXVI. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XXII z tym, że zamiast styrenu stosuje się 150 g 2,4-dwumetylostyrenu. Uzyskany polimer zawiera 48% poli (2,4-dwumetylostyrenu). Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet w ciągu 24 godzin.

Przykład XXVII. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że zamiast styrenu stosuje się 40 g p-t-butylostyrenu. Uzyskany polimer zawiera 28,5% wagowych poli(p-t-butylostyrenu). Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chlorku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet w ciągu 24 godzin.

Przykład XXVIII. Mieszaninę zawierającą 1,5 kg poli(2,6-dwumetylofenyleneoeteru-1,4/), 0,2 kg metakrylanu metylu, 0,2 kg styrenu, 5,0 kg etylobenzenu i 28 g nadtlenu dwukumylu wprowadza się do autoklawu o pojemności 10 litrów i ogrzewa się w temperaturze 80°C aż do uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie, regulując temperaturę wewnątrz autoklawu w granicach 145—150°C w ciągu 3,5 godziny przeprowadza się polimeryzację szczepioną. Produkt reakcji usuwa się z autoklawu i suszy się w ciągu 4 godzin w temperaturze 150°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Kopolimer szczepiony zawiera 78,9% polieteru fenyleneowego, 10,5% metakrylanu metylu i 11,0% styrenu.

Roztwór 2,0 g tego szczepionego kopolimeru w 40 ml chlorku metylenu nie daje osadu nawet w ciągu 24 godzin.

Przykład XXIX. W autoklawie o pojemności 10 litrów umieszcza się mieszaninę 1,0 kg etylobenzenu, 1,5 kg poli(2,6-dwumetylofenyleneoeteru-1,4/), 1,4 kg styrenu, 0,6 kg akrylonitrylu i 30 g nadtlenu dwu-t-butylu. Mieszaninę miesza się w temperaturze 60°C aż do uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie przez autoklaw przepuszcza się azot w celu wymycia tlenu z układu reakcyjnego. Polimeryzację przeprowadza się w ciągu 2,5 godziny regulując temperaturę wewnątrz autoklawu w zakresie 135—140°C. Produkt reakcji usuwa się z autoklawu i suszy się w temperaturze 215°C w suszarce próżniowej w celu usunięcia etylobenzenu i nieprzereagowanego styrenu. Otrzymuje się szczepiony kopolimer którego widmo absorpcyjne w podczerwieni wskazuje na zawartość 40% styrenu z akrylonitrylem a wyliczony stąd stopień wszczepienia wynosi 67%. Kopolimer styrenu z akrylonitrylem zawiera 28% akrylonitrylu.

Z roztworu 2,0 g tego szczepionego kopolimeru w 40 ml chlorku metylenu nie wytrąca się osad nawet w ciągu 24 godzin.

Przykład XXX. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że stosuje się 10 g poli(2,6-dwumetylofenyleneoeteru-1,4/ o liczbowym średnim stopniu polimeryzacji 85. Uzyskany polimer zawiera 73,5% polieteru fenyleneowego. 1,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 50 ml benzenu i do tego roztworu stopniowo dodaje się n-heksanu aż do wytrącenia minimalnej ilości osadu. Osad odsącza się, przemywa i suszy się, a następnie metodą IR określa się skład. Operację tę powtarza się dwukrotnie. Za pierwszym razem uzyskuje się 8,2% osadu zawierającego 11,5% polistyrenu, podczas gdy za drugim razem otrzymuje się 0,2% osadu zawierającego 12,0% polistyrenu.

W doświadczeniu kontrolnym mieszaninę polistyrenu i poli(2,6-dwumetylofenyleneoeteru-1,4/ w stosunku 1:3 rozdziela się tak jak to powyżej opisano. Nie obserwuje się polistyrenu z chwilą wytrącenia 40% lub więcej osadu.

Powyższy wynik wskazuje, że w polimerze uzyskanym według tego przykładu nie występuje homopolimer polieteru fenyleneowego.

Przykład XXXI. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że stosuje się 100 g poli(2-metylo-6-chlorofenyleneoeteru-1,4/ o liczbowym średnim stopniu polimeryzacji 120. Uzyskany polimer zawiera 72,0% wagowych polieteru fenyleneowego. 1,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 50 ml benzenu i przeprowadza się wytrącanie tak samo jak w przykładzie XXX zbierając wstępny osad. Za pierwszym razem otrzymuje się 11,5% osadu zawierającego 13% polistyrenu, a za drugim razem otrzymuje się 5,5% osadu zawierającego 13% polistyrenu. Potwierdza się również, że mieszaninę homopolimerów stosowaną jako próbka kontrolna można łatwo rozdzielić powyższym sposobem.

Przykład kontrolny I. Mieszaninę zawierającą 100 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ o liczbie lepkościowej (η) 0,38 i 100 g etylobenzenu wprowadza się do kolby o objętości 500 ml i ogrzewa się do temperatury 120°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Do tego roztworu dodaje się 3,0 g nadtlenku dwu-t-butyli i 10 g styrenu. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo w ciągu 30 minut do temperatury 150°C, a następnie miesza się w ciągu 3 godzin w tej temperaturze.

Mieszaninę reakcyjną wylewa się z kolby i suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w suszarce próżniowej w celu usunięcia lotnych części. Otrzymuje się polimer zawierający 90,9% polieteru fenylenowego. Z roztworu 2,0 g polimeru w 40 ml chloroku metylenu po upływie 3 godzin wytrąca się 1,2 g osadu. Osad nie zawiera wykrywalnych ilości polistyrenu. Ponadto, po upływie 6 godzin w roztworze powstaje 1,8 g osadu. Osad ten składa się z 92% polieteru fenylenowego i 8% polistyrenu.

Przykład kontrolny II. 100 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/ i 80 g etylobenzenu wprowadza się do kolby o objętości 1 litra i mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 120°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Do tego roztworu wprowadza się roztwór 4,0 g nadtlenku dwu-t-butyli w 300 g styrenu i mieszaninę ogrzewa się stopniowo w ciągu 30 minut do temperatury 155°C.

Następnie miesza się ją w ciągu 3 godzin w temperaturze 155°C i produkt reakcji usuwa się z kolby. Produkt ten suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia lotnych części. Uzyskany polimer zawiera 25,5% polieteru fenylenowego. 2,0 g tego polimeru rozpuszcza się w 40 ml chloroku metylenu i roztwór pozostawia się w temperaturze 30°C. Nawet po upływie 24 godzin nie wytrąca się osad. Polimer ten wykazuje η sp/C 0,22 w 0,5%-owym chloroformie i wytwarzana z niego błona nie ma właściwości samokonserwujących. Z mieszanek tego polimeru z żywicą wzmocnionym polistyrenem (1:1) otrzymuje się tylko popękane wyroby formowane, dla których nie można oznaczyć właściwości fizycznych.

Przykład kontrolny III. W kolbie o objętości 1 litra umieszcza się 40 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru-1,4/, 360 g styrenu i 0,8 g nadtlenku benzoilu i ogrzewa się w temperaturze 100°C aż do uzyskania homogenicznego roztworu. Roztwór ten miesza się w ciągu 10 godzin w temperaturze 100°C aż do spolimeryzowania około 11% styrenu. Uzyskana żywica składa się (IR) z 52% polieteru fenylenowego i 48% polistyrenu. Gdy 2,0 g tej żywicy rozpuszcza się w 40 ml chloroku metylenu roztwór od razu mętnieje i polimer odsadza się po upływie 3 godzin.

Przykład kontrolny IV. W autoklawie o objętości 3 litry umieszcza się 400 g etylobenzenu i 500 g poli/2,6-dwumetylofenylenoeteru 1,4/ i mie-

szaninę ogrzewa się do temperatury 120°C w celu uzyskania homogenicznego roztworu. Dodaje się roztwór 20 g nadtlenku dwu-t-butyli w 200 g styrenu i mieszaninę ogrzewa się stopniowo w ciągu 30 minut do temperatury 240°C. Miesza się w ciągu 1 godziny w tej temperaturze, następnie ochłodzi się i produkt reakcji usuwa się z autoklawu. Produkt suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 215°C pod zmniejszonym ciśnieniem w suszarce próżniowej w celu usunięcia lotnych części.

Uzyskany kopolimer szczepiony zawiera około 100 g homopolistyrenu o małym ciężarze cząsteczkowym. Z roztworu 2,0 g tego kopolimeru w 40 ml chloroku metylenu po upływie 3 godzin wytrąca się 0,25 g osadu. Osad zawiera poniżej 3% polistyrenu.

Przykład kontrolny V. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XV z tym, że stosuje się 0,05 g nadtlenku dwu-t-butyli. Uzyskany polimer zawiera 86% polieteru fenylenowego. Z roztworu 2,0 g tego polimeru w 40 ml chloroku metylenu po upływie 3 godzin wytrąca się 1,44 g osadu. Osad ten zawiera niewiele polistyrenu.

Przykład kontrolny VI. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I z tym, że stosuje się 8 g nadtlenku dwu-t-butyli. Uzyskany polimer zawiera 40% polieteru fenylenowego. Z roztworu 2,0 g tego polimeru w 40 ml chloroku metylenu w ogóle nie wytrąca się osad nawet po upływie 24 godzin. Jednak błona wytwarzana z tego polimeru nie ma właściwości samokonserwujących i z mieszanek tego polimeru ze wzmocnionym żywicą polistyrenem (1:1) otrzymuje się tylko popękane wyroby formowane, dla których nie można oznaczyć właściwości fizycznych.

Niniejszego wynalazku dokonano na podstawie stwierdzenia, że w specyficznych warunkach polimeryzacji związku typu styrenu w obecności polieterów fenylenowych można otrzymywać kopolimery szczepione w zupełności pozbawione homopolimerów polieteru fenylenowego, a zatem według sposobu tego wynalazku otrzymuje się nowe materiały dla wielu zastosowań.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych praktycznie nie zawierających homopolimerów polegający na polimeryzacji w podwyższonej temperaturze w środowisku rozpuszczalnika organicznego związków typu styrenu w obecności polieteru fenylenowego ewentualnie wobec inicjatora rodnikowego, znamienny tym, że w bezwodnym środowisku przy zastosowaniu mieszania w temperaturze 130–200°C polimeryzuje się 20–200 części związku typu styrenu, takiego jak styren niższa alkilowa pochodna styrenu lub chlorowcystyreny w obecności 100 części wagowych polieteru fenylenowego o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 każdy niezależnie oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla lub atom

chlorkowca, n oznacza stopień polimeryzacji o wartości średniej 50—300 w obecności 0,1—15 części wagowych inicjatora rodnikowego w przeliczeniu na polieter fenylenowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze 135—190°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek typu styrenu stosuje się w ilości 25—170 części na 100 części polieteru fenylenowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się polieter fenylenowy o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 każdy oznacza grupę metylową.

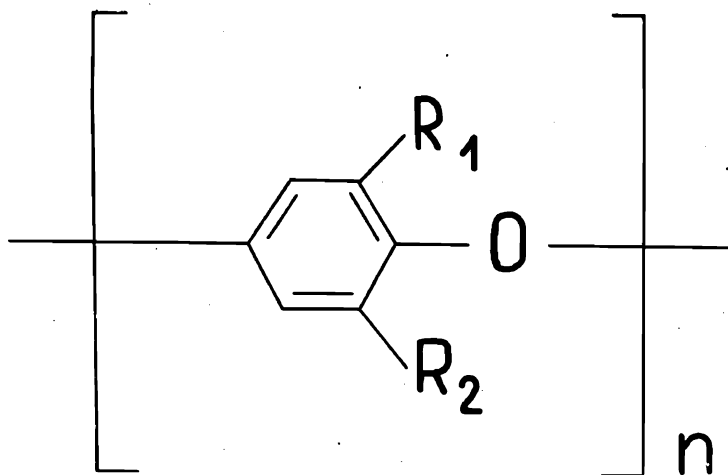
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się polieter fenylenowy o wzorze przedsta-

wionym na rysunku, w którym liczbowy średni stopień polimeryzacji polieteru fenylenowego n ma wartość 60—280, korzystnie 70—250.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w organicznym rozpuszczalniku neutralnym w warunkach reakcji.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór, zwłaszcza ewentualnie podstawiony węglowodór aromatyczny, taki jak alkilobenzen albo chlorowcowany węglowodór aromatyczny.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że inicjator rodnikowy stosuje się w ilości 0,3—10 części wagowych w przeliczeniu na polieter fenylenowy.



ERRATA

łam 7, wiersz 35.

jest: wyroby otrzymywane z ta-
powinno być: wyroby otrzymywane z takiego kopolimeru szczepionego mają gorsze
właściwości