



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

**219853**  
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 05 03 81

(21) [PV 1609-81]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 03 80  
[20351 A/80] Itálie

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 09 85

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 69/96  
C 08 G 63/62  
//C 08 L 69/00

(72)  
Autor vynálezu

ROMANO UGO, VIMERCATE, IORI GIUSEPPE, SAN DONATO MILANESE  
(Itálie)

(73)  
Majitel patentu

ANIC S. p. A., PALERMO (Itálie)

## (54) Způsob přípravy allylkarbonátů diethylenglykolu

1

2

Přihláška se týká způsobu přípravy allylkarbonátů diethylenglykolu, při kterém se glykol nechá reagovat s diallylkarbonátem v přítomnosti bazického katalyzátoru, který může být vybrán z hydroxidu sodného, uhličitanu sodného, alkoholátu sodného, organických bází nebo bazických ionexů.

Získané konečné produkty se liší podle poměru složek ve výchozí směsi. Je-li poměr diallylkarbonát/glykol rovný nebo větší než 10, je výsledný produkt tvořen bisallylkarbonátem glykolu spolu s množstvím oligomerů, představovaných hlavně dimery, které je rovné nebo menší než 10 %. Je-li poměr menší než 10, procento oligomerů v konečném produktu vzrůstá, až v případě přibližně stechiometrickém poměru dosahuje hodnoty blízké 70 %.

Látky podle vynálezu jsou vhodné pro použití jako suroviny pro výrobu organických náhrad skla pro optické účely.

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se diethylen glykol a allylkarbonát nechají reagovat při teplotě 50 až 150 °C a za tlaku v rozmezí od atmosférického tlaku do 1,3 kPa. Výchozí látky se uvádějí do styku v přítomnosti bazického katalyzátoru, který se přivádí v množství 0,1 ppm až 1 % hmotnostní, vztaženo na glykol. Molární poměr

Jako příklad se uvádí některé charakteristiky produktu, získaného z diallylkarbonátu (DAC) a diethylen glykolu (DEG) pro různé molární poměry:

| Molární<br>poměr<br>DAC/DEG | % mon. | % olig. | hustota<br>g/cm <sup>3</sup> | Viskozita<br>10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s<br>(25 °C) |
|-----------------------------|--------|---------|------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 12                          | 94     | 6       | 1,148                        | 12                                                         |
| 8                           | 81     | 19      | 1,151                        | 17                                                         |
| 5                           | 60     | 40      | —                            | 19                                                         |
| 3,5                         | 52     | 48      | —                            | 32                                                         |
| 2,5                         | 40     | 60      | —                            | 64                                                         |

| nm         | 300 | 350  | 400 | 450 | 600 | 700 |
|------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| absorbance | 0.2 | 0.04 | 0   | 0   | 0   | 0   |

| nm         | 300 | 350  | 400 | 450 | 600 | 700 |
|------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| absorbance | 0.2 | 0.04 | 0   | 0   | 0   | 0   |

Jedinými těkavými nečistotami (teplota varu  $<150^{\circ}\text{C}$  při 665 Pa), které mohou být přítomny, jsou stopy diallylkarbonátu ( $<1$  procento).

Jedním z možných provedení způsobu podle vynálezu je, že se reakce diallylkarbonátu s polyfunkčním alkoholem provádí v nádobě opatřené míchadlem a destilační kolonou pro odstraňování allylalkoholu, uvolněného transesterifikační reakcí. Karbonát a alkohol se přivádějí v požadovaném molárním poměru a před uvedením katalyzátoru se reakční prostředí zbaví vzduchu. U diethylen glykolu se například katalyzátor přidává ve formě disperze pevné látky nebo výhodně v alkoholickém roztoku v množství 0,5 až 10 ppm hmotnostních sodíku, vztaženo na použitý diethylen glykol.

Potom se za zbytkového tlaku 19,9 až 26,6 kPa počne zahřívat, přičemž je třeba pečlivě sledovat, aby nedošlo k infiltraci vzduchu. Allylalkohol, který se uvolňuje v množství 2 mol na 1 mol přiváděného glykolu, rychle oddestilovává a reakce je skončena asi za dobu 1 h. Zbytkové vakuum se poté postupně zvýší pro odstranění přebytečného diallylkarbonátu. Množství diallylkarbonátu, které zbývá v produktu, je funkcí velikosti vakua, při kterém se odstraňuje. Konkrétně, jestliže se pracuje při 1,3 kPa, zůstává v produktu méně 1 % diallylkarbonátu.

Získaný produkt po filtraci a případném promytí a dehydrataci, je dokonale čirý, bezbarvý a vhodný pro zamýšlené použití. Takto získané estery mohou být například přímo použity při radikálové polymeraci v bloku za vzniku produktů vysoké technologické hodnoty.

Pokud jde o polymeraci, provádí se v přítomnosti iniciátorů nebo volných radikálů peroxidového nebo peroxykarbonátového typu v množství 1 až 12 %, vztaženo na monomer, při teplotě 30 až  $120^{\circ}\text{C}$ , po dobu několika hodin až několika desítek hodin.

Formy požadovaného tvaru, které jsou obvykle z přesně opracovaného skla nebo oceli a jsou opatřeny elastickým těsněním, sledujícím objemovou kontrakci produktu během polymerace, se zcela naplní monomermem, ke kterému je přidán filtrovaný katalyzátor, zbavený vzduchu.

Formy se potom umístí do vzduchové nebo vodní pece a nechají se polymerovat po dobu a při teplotě, která závisí na rozměrech formy, na tloušťce, na typu a množství katalyzátoru. Obvykle se vzrůstající teplota  $40$  až  $100^{\circ}\text{C}$  udržuje po dobu několika hodin až několika desítek hodin.

Na konci stanoveného cyklu může být produkt, který je nyní v konečné fázi zesíťování, vyjmut z formy a podroben konečnému vytvrzení tepelným působením ve vzduchových pecích při teplotě asi  $90$  až  $110^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 h až několik hodin. Takto zpracované produkty dosahují velmi vysoké a konstantní úrovně kvality.

Měření chemických a fyzikálních cha-

rakteristik různých produktů je demonstrován úplný a správně provedený polymerační cyklus.

S použitím popsané polymerační metody byla získána zkušební tělíska jednotného tvaru a rozměrů a byla podrobena měření opticko-mechanických vlastností, významných pro základní použití, pro které jsou tyto polymery určeny, tj. jako náhrady skla.

Například polymerace různých vzorků allylkarbonátů diethylen glykolu se vždy řídila předepsanými cykly z hlediska teploty a doby trvání a nikdy nedošlo k potížím při zesíťování nebo při otevírání forem, jako je například lámání nebo obtížné oddělování.

Hodnota propustnosti pro světlo od 350 do 700 nm je konstantně nad 89 %. Rockwellova tvrdost vzorků odvozených od destilovaného esteru se udržuje na průměrné hodnotě M 100, zatímco u vzorků odvozených od esteru obsahujícího 70 % monomeru a 30 % oligomeru klesá na M 85 a u vzorků odvozených od esteru obsahujícího 60 % oligomerních karbonátů má hodnotu M 50.

Odolnost vůči vrypu je pro všechny vzorky vysoká a zdá se, že je v podstatě nezávislá na procentu oligomeru v původním allylkarbonátu.

Avšak rázová odolnost s tímto procentem značně stoupá. Ohybový modul je v určitých mezích konstantní a je nižší u vzorků, odvozených od esterů obsahujícího 60 % oligomerů.

#### Příklad 1

12 mol diallylkarbonátu a 1 mol diethylen glykolu se smísí při teplotě místnosti v inertní atmosféře v 3hrdlé baňce, opatřené teploměrem, míchadlem a destilační kolonou. Po skončení mísení se přidá 0,05 mmol práškového hydroxidu sodného a započne se za zahřívání při zbytkovém tlaku 19,9 kPa.

Potom co se 2 mol uvolněného allylalkoholu odtáhnou jako hlavový produkt, sníží se zbytkový tlak na 266 Pa pro odstranění přebytečného diallylkarbonátu. Jako spodní podíl se získá dokonale bezbarvý produkt (Sayboltovo zbarvení  $> +30$ ), složený z

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| diallylkarbonátu      | 0,5 % hmot.   |
| diethylen glykol-bis- |               |
| -allylkarbonátu       | 89,85 % hmot. |
| oligomerů             | 9,65 hmot.    |

Produkt se promyje vodou do neutrální reakce, vysuší a zfiltruje. Výtěžek, vztaženo na přiváděný diethylen glykol, je absolutní.

#### Příklad 2

Reakce se provádí jako v příkladu 1, ale použije se 0,005 mol methyllátu sodného jako katalyzátoru. Methyllát sodný se přivádí ve formě 30% methanolového roztoku, opět v inertní atmosféře.

Po skončení reakce se bezbarvá kapalina ze spodku promyje, vysuší a zfiltruje.

Výtěžek, vztaženo na diethylen glykol, je absolutní.

Složení produktu:

|                       |      |
|-----------------------|------|
| diallylkarbonát       | 0,5  |
| diethylen glykol-bis- |      |
| -allylkarbonát        | 91,5 |
| oligomery             | 8,0  |

#### Příklad 3

Reakce se provádí jako v příkladu 2, avšak katalyzátor se přidává v pevné formě a po odstranění přebytku diallylkarbonátu se dokonale bezbarvý spodní produkt pouze zfiltruje. Výtěžek a složení produktu je stejné jako v příkladu 2.

#### Příklad 4

Reakce se provádí jako v příkladu 2, avšak molární poměr diallylkarbonát: diethylen glykol je 10:1. Dokonale bezbarvý spodní produkt se promyje, dehydratuje, zfiltruje a analyzuje. Výtěžek, vztaženo na diethylen glykol, je absolutní.

Složení produktu:

|                       |      |
|-----------------------|------|
| diallylkarbonát       | 0,5  |
| diethylen glykol-bis- |      |
| -allylkarbonát        | 85,3 |
| oligomery             | 14,2 |

Viskozita při 25 °C =  $15,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

#### Příklady 5 až 8

Reakce popsaná v příkladu 4 se provádí s těmito poměry diallylkarbonát/diethylen glykol:

| Příklad | Poměr diallylkarbonát/diethylen glykol | Složení monomer | oligomery | Viskozita $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ při 25 °C |
|---------|----------------------------------------|-----------------|-----------|----------------------------------------------------|
| 5       | 8:1                                    | 81              | 19        | 0,17                                               |
| 6       | 5:1                                    | 60              | 40        | 19                                                 |
| 7       | 3,5:1                                  | 52              | 48        | 32                                                 |
| 8       | 2,5:1                                  | 40              | 60        | 64                                                 |

#### Příklad 9

Reakce se provádí jako v příkladu 2, avšak jako katalyzátor se použije 0,01 mmol kovového sodíku na 1 mol diethylen glykolu.

Po odstranění přebytku diallylkarbonátu se získá lehce nažloutlý spodní produkt stejného složení jako v příkladu 2. Čištění se provádí destilací při zbytkovém tlaku 266 Pa a za teploty 160 °C. Získá se dokonale bezbarvý diethylen glykol-bis-alkylkarbonát s výtěžkem 80 %, vztaženo na diethylen glykol.

Na dně zůstává velmi viskózní žlutý pro-

dukt, tvořený hlavně oligomerními karbonáty s allylovým zakončením.

#### Příklady 10 až 13

K esterům získaným v předcházejících příkladech se přidá iniciátor na bázi peroxidu a vzorky se polymerují ve skleněných formách s flexibilním těsněním ve vzduchové peci nebo ve vodní lázni při teplotě rostoucí v rozmezí 40 až 90 °C po dobu 1 až 24 h v závislosti na typu a koncentraci iniciátoru. Získají se zkušební tělíska, u nichž se měří optické a fyzikálně mechanické vlastnosti.

| Allylkarbonát              | Optické vlastnosti propustnost viditelného světla [%] (1) | Rockwellova tvrdost M (2) | Vrubová rázová houževnatost IZOD J/m (3) | Rázová houževnatost IZOD kJ/m <sup>2</sup> (4) | Elastický modul MPa (5) | Odolnost vůči vrypu (6) | Taberova abraze % zákalu (7) |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| příklad 9                  | 90,5                                                      | M 97                      | 28                                       | 170                                            | 2 200                   | 32                      | 35                           |
| příklad 2                  | 90,0                                                      | M 90                      | 35                                       | 230                                            | 2 100                   | 32                      | 33,5                         |
| příklad 5                  | 91,0                                                      | M 83                      | 50                                       | 230                                            | 2 100                   | 29                      | —                            |
| příklad 8                  | 90,8                                                      | M 50                      | 40                                       | 320                                            | 700                     | 24                      | —                            |
| polykarbonát z bisfenolu A | —                                                         | —                         | —                                        | —                                              | —                       | 6                       | —                            |
| polystyren                 | —                                                         | —                         | —                                        | —                                              | —                       | 6                       | —                            |

(1) tloušťka 2,7 mm při 400 až 700 nm

(2) ASTM D 785

(3) ASTM D 256

(4) ASTM D 256 modif.

(5) ASTM D 790

(6) Interní metoda

(7) abrasivní kolečko CS10, zátěž 0,5 kg

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy allylkarbonátů diethylen glykolu, vyznačující se tím, že se nechá reagovat 2 až 20 mol diallylkarbonátu s 1 mol diethylen glykolu v přítomnosti bazického katalyzátoru při teplotě 50 až 150 °C a za tlaku od 1,3 kPa do atmosférického tlaku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti 1

ppm až 1 % hmotnostních katalyzátoru, vztaženo na alkohol.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti bazického katalyzátoru typu hydroxidu sodného, uhličitanu sodného, alkoholátu sodného, organických bází nebo bazických ionexů.