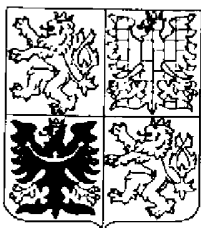


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 3808-91.M

(13) A3

5(51)

C 08 F 32/08

C 08 F 4/22

(22) 16.12.91

(40) 14.07.93

(71) Chemopetrol Litvínov - Výzkumný
ústav makromolekulární chemie, Brno, CZ;

(72) Štohandl Jiří ing. CSc., Bobrová, CZ;
Vozka Pavel ing. CSc., Brno, CZ;
Vařeková Irena ing., Brno, CZ;
Karafiát Miroslav, Střelice, CZ;
Ondrůj Jiří ing. CSc., Brno, CZ;
Mejzlík Jiří ing. CSc., Brno, CZ;
Balear Hynek RNDr. CSc., Praha, CZ;
Štěpánek Kamil RNDr., Most, CZ;
Heller Gerhardt ing. CSc., Litvínov, CZ;
Lederer Jaromír ing. CSc., Teplice, CZ;

(54) Způsob výroby polymerů a kopolymerů
cykloalkenů norbornenového typu

(57) Způsob metathetické polymerace a kopolymerace cykloalkenů norbornenového typu v přítomnosti katalytického systému a) obsahujícího katalytický prekursor připravený reakcí sloučeniny wolframu obsahující alespoň jeden atom chloru, bromu a/nebo jodu se stericky bráněnými aminy, přičemž koncentrace wolframu je 0,01 až 50 milimolů na mol monomeru a molární poměr wolfram/amin je 0,01 až 1:5, b) kokatalyzátor vybraný ze skupiny organických sloučenin cínu, olova, křemíku, lithia, hořčíku, boru, zinku nebo germania, přičemž molární poměr wolfram/kokatalyzátor je 1:1 až 1:20 a případně c) moderátor polymerační reakce vybraný ze skupiny etherů, esterů, ketonů nebo nitrilů v molárním poměru kokatalyzátor/moderátor 1:1 až 1:10.

Způsob výroby polymerů a kopolymerů cykloalkenů norbornenového typu

Oblast techniky

Vynález se týká metathetické polymerace cykloalkenů norbornenového typu katalyzátory na bázi wolframových sloučenin při injekčním vstřikování metodou RIM (Reaction Injection Molding).

Dosavadní stav techniky

V patentech US 4,400.340 a US 4,426.502 je popsána metathetická polymerace cykloalkenů otevřením kruhu působením katalytického systému obsahujícího přechodný kov. Smícháním dvou proudů, z nichž první obsahuje katalyzátor a druhý kokatalyzátor, vzniká zesíťovaný polymer obsahující dvojně vazby v řetězci. Jako katalytické komponenty metatheticky polymerujícího systému se užívají látky typu halogenidů a oxyhalogenidů wolframu, molybdenu, tantalu nebo rhenia a tetraalkylamoniové soli wolframu a molybdenu. Preferovány jsou soli wolframu a molybdenu, zejména WCl_6 a $WOCl_4$. Tyto halogenidy přechodných kovů, pokud jsou přidány do směsi metatheticky polymerovatelných monomerů, však iniciují velmi rychlou kationtovou polymeraci. Musí být tedy předem suspendovány v inertním rozpouštědle a solubilizovány přidávkem alkoholické nebo fenolické sloučeniny (nazývané též modifikátory), čímž se zmírní jejich aktivita. Jako rozpouštědlo se používá benzen, toluen, chlorbenzen, dichlorbenzen apod.

Vhodnými fenolickými sloučeninami jsou fenol, halogenované fenoly a alkylfenoly, především terc-butylfenol, terc-oktyl-fenol a nonylfenol. Molární poměr [sloučenina wolframu]/[fenolická sloučenina] se pohybuje v rozmezí od 1:1 do 1:3. Fenolická komponenta se přidává k suspenzi wolframové sloučeniny v organickém rozpouštědle. Reakce probíhá za míchání a probublávání proudem inertního plynu, aby se odstranil vznikající HCl. Případně může být použita i fenolická sůl, např. fenoxid Li nebo Na a vznikající anorganická sloučenina se odfiltruje nebo od-

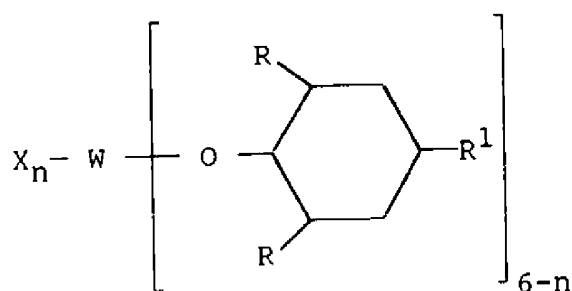
středi. Všechny tyto operace musí být prováděny za nepřístupu vzduchu a vlhkosti, aby se zabránilo deaktivaci katalyzátoru (US 4,507.453, US 4,469.809).

V patentu EP 304 900 je popsáno použití 2,6-dihalo-4-alkylfenolu, kde alkylskupina obsahuje 1-18 uhlíkových atomů; zvláště vhodný je 2,6-dibromo-4-alkylfenol s alkylem obsahujícím 1-12 uhlíkových atomů. Katalytická směs WCl_6 a $WOCl_4$ má vysokou aktivitu a polymerace probíhá velmi rychle. Používá se poměr WCl_6 k $WOCl_4$ v rozmezí 9:1 až 1:3.

Aby se zabránilo předčasné reakci katalytického prekursoru s monomerem, který tvoří první složku polymeračního systému, je nutno použít inhibitoru. Jsou to chelatující činidla nebo Lewisovy báze, jako např. acetylaceton, alkylestery, tetrahydrofuran, benzonitril apod. v množství 1-5 mol/mol wolframové sloučeniny. Jako kokatalyzátory metathetické polymerace se používají organokovové sloučeniny - alkyly kovů I.-III. skupiny periodického systému, především alkylsloučeniny hliníku, cínu, křemíku a zinku. Kokatalyzátor je rozpuštěn v norbornenovém uhlovodíku a tvoří druhý reakční roztok.

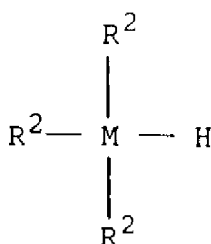
V patentech EP 222 432 a EP 336 486 je popsána polymerace dicyklopentadienu pomocí katalytického systému obsahujícího:

a) wolframovou sloučeninu obecného vzorce



kde X je chlor, R je alkylskupina nebo vodík, R^1 je alkylskupina s 1-10 uhlíkovými atomy nebo vodík,

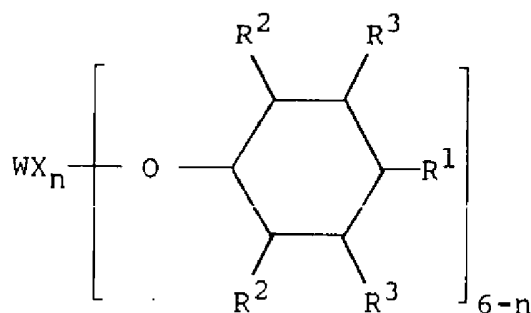
b) sloučeninu obecného vzorce



kde M je cín nebo křemík, R² je alkylskupina obsahující 1-10 uhlíkových atomů nebo fenyl. Na rozdíl od organohlinitých sloučenin je tato látka mnohem méně citlivá na přítomnost kyslíku, to znamená, že není nutné s ní pracovat v inertní atmosféře.

Polymer vzniká smícháním dvou reakčních roztoků; v prvním je obsažen monomer, katalytický prekursor a inhibitor, ve druhém monomer a kokatalyzátor. Protože smícháním obou roztoků dochází okamžitě k polymeraci, což v případě aplikace na zařízení RIM je nežádoucí, přidává se ke druhému roztoku tzv. moderátor. Běžně se používají Lewisovy báze, např. ethery, estery, nitrily apod. (EP 280 247). V patentu EP 259 215 je např. popsána polymerace bez použití moderátoru. Indukční perioda tohoto katalytického systému se může pohybovat v rozmezí 1-20 minut, což je z hlediska technologického procesu optimální.

V patentu EP 385 274 se jako katalyzátor uvádí sloučenina wolframu typu



kde X je chlor nebo brom, n=2 nebo 3, R¹ je alkylskupina mající 1-10 uhlíkových atomů, alkoxy skupina mající 1-8 uhlíkových atomů nebo fenyl, vodík nebo chlor; R² alkylskupina mající 1-10 uhlíkových atomů nebo -vodík a R³ alkylskupina mající 1-10 uhlíkových atomů nebo vodík. Ze směsi sloučenin wolframu zre-

agovaných do různého stupně se izoluje ta, která je stabilní na vzduchu. Tato operace však představuje komplikaci a vede navíc ke ztrátám wolframové sloučeniny. Jako organokovové sloučeniny se v tomto případě používá tributylcinhydrid.

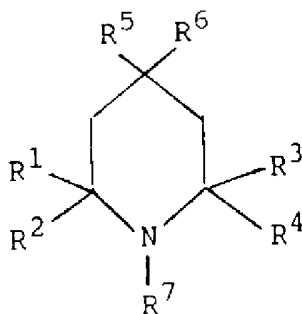
Dosud známé fenolické modifikátory jsou dobře použitelné k polymeraci monomerů norbornenového typu, avšak vzhledem k malým rozdílům v chemické struktuře nedovolují větší změnu vlastnosti katalytického systému.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob metathetické polymerace cycloolefinů norbornenového typu za použití stericky bráněných aminů jako modifikátorů katalytických sloučenin wolframu.

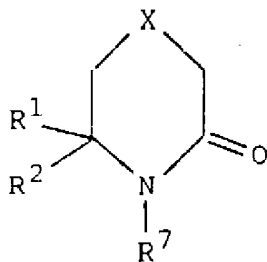
Katalyzátory na bázi nemodifikovaných wolframových sloučenin polymerují monomer vysokou rychlostí, která je technologicky nevýhodná. Modifikované katalyzátory na bázi WCl_6 , kde je chlor substituován fenolickou sloučeninou do nízkého stupně, jsou dostatečně polymeračně aktivní, tvoří však málo stabilní roztoky s monomerem a snadno reagují i se vzdušným kyslíkem za současné deaktivace. Vede-li se reakce s fenolickým derivátem do vyššího stupně použitím vyššího poměru fenolické sloučeniny vůči WCl_6 , zvyšuje se stabilita katalyzátoru, současně se však snižuje i jeho aktivita. V extrémním případě, kdy je WCl_6 zreagovaný do takového stupně, že vzniklý produkt je prakticky inertní vůči atmosferickému kyslíku, je pokles aktivity natolik výrazný, že se projeví i podstatným zhoršením vlastností polymerního materiálu. Nyní bylo překvapivě zjištěno, že stericky bráněné aminy, které tvoří nitroxilové radikály a jsou označovány zkratkou HALS (Hindered Amine Light Stabilizer), obecného vzorce

1)



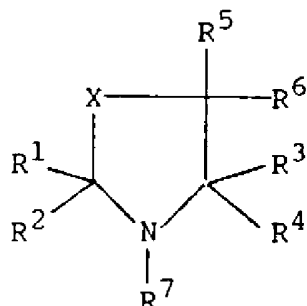
kde R^{1-4} jsou stejné nebo různé alkylové skupiny s 1-6 uhlíkovými atomy; R^5 je skupina OH, COOH, CN, NHR, NR R'' , CONHR' (kde R a R'' jsou alkyly s 1-18 atomy uhlíku) nebo heterocyklus s N, O nebo S v kruhu; R^6 může být vodík nebo chemická vazba spojená s R^5 v heterocyklus; R^7 je vodík, alkylskupina s 1-18 atomy uhlíku nebo monoethylsukcinyl,

2)



kde X je O, S, NR nebo CO; R^{1-2} jsou stejné nebo různé alkylové skupiny s 1-6 atomy uhlíku; R^7 je vodík, alkylskupina s 1 až 18 atomy uhlíku, nebo monoethylsukcinyl,

3)



kde X je O, S, NR nebo CO; R^{1-4} jsou stejné nebo různé alkylové skupiny s 1-6 atomy uhlíku; $R^{5,6}$ jsou atomy vodíku, skupiny COOR, NHR, NRR, CN, OH, CONHR (kde R a R jsou alkyly 1-18 atomy uhlíku) nebo heterocykly s O, S, N v kruhu a R^7 je vodík, alkylskupina s 1 až 18 atomy uhlíku nebo monoethylsukcinyl jsou velmi výhodnými modifikátory, neboť odstraňují řadu dosavadních technologických problémů.

Jak již bylo uvedeno, je ve většině případů nutné k roztočce wolframové sloučeniny přidat chelatující činidla nebo Lewisovy báze, aby se zabránilo předčasné polymeraci monomeru. Stinné aminy použité podle tohoto vynálezu jsou však samy Lewis-

vými bázemi. Reakční roztok obsahující monomer a katalytickou komponentu modifikovanou stíněným aminem podle tohoto vynálezu je dostatečně stabilní a samovolně nepolymeruje. I po 48 hodinové expozici atmosférickému kyslíku a vlhkosti si polymerační roztok zachovává vysokou aktivitu a po zahřátí na 80°C polymeruje (viz příklady č. 15 a 17).

Závažným nedostatkem bývá nepříjemný zápach polymerů, jehož příčinou je nezreagovaný monomer. Ukázalo se, že některé typy katalyzátorů připravených pomocí modifikátorů podle tohoto vynálezu poskytují polymery s výrazně menším zápachem. Navíc i zabarvení polymeru je nepatrné, což je výhodné pro výrobky se světlym barevným odstínem, nebo pro některé speciální aplikace, např. v optice. V neposlední řadě se otevírají také nové možnosti regulace poměru gelační doba/reakční doba, který u fenolových modifikátorů dosahuje hodnotu kolem 0,1 a je pro technologii RIM nevýhodný.

Nejvýhodnějšími sloučeninami wolframu pro přípravu katalytických prekursorů v kombinaci s výše uvedenými látkami jsou WCl_6 a $WOCl_4$, případně jejich směs.

Při přípravě katalytického roztoku se vychází ze suspence wolframové sloučeniny v malém množství vhodného rozpouštědla. Rozpouštědlo nesmí se sloučeninou wolframu reagovat; používá se např. benzen, toluen, chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen, hexan apod. Koncentrace wolframové sloučeniny se pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,7 mol/l rozpouštědla. Modifikace wolframové sloučeniny se provádí přidávkou roztoku stíněného aminu ve stejném rozpouštědle jakého bylo použito k přípravě suspence.

Zvláště vhodnými aminosloučeninami jsou:

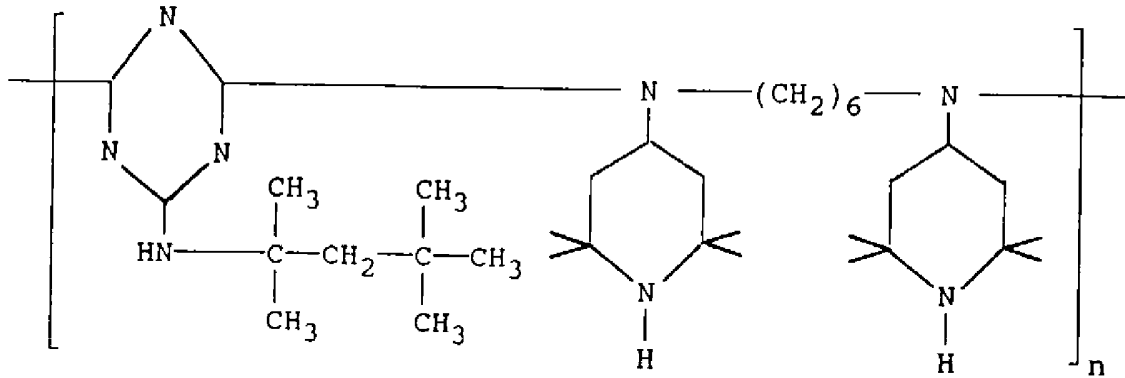
2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxy-4-kyanopiperidin

2,2,6,6-tetrametyl-4-stearoylpiperidin

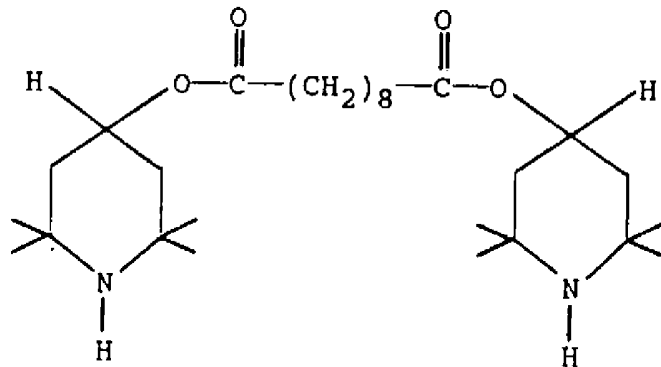
2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxy-4-aminokarbonylpiperidin

2,2,6,6-tetrametyl-4-oximinopiperidin

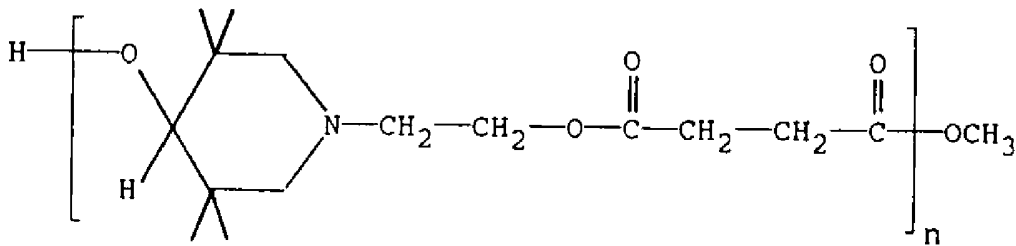
poly-[2-(N,N'-di(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexanediamino)-4-(amino-1,1,3,3-tetramethylbutyl)sym-triazin] :



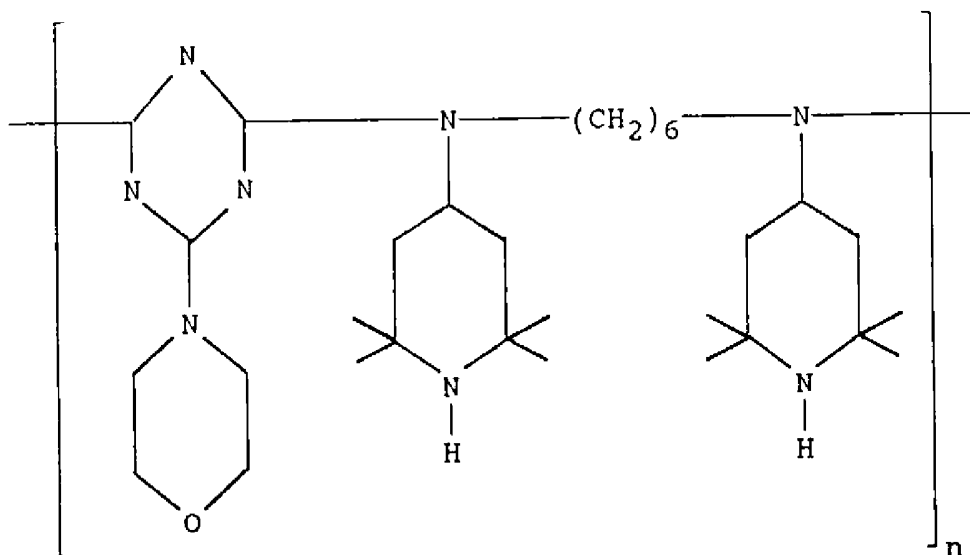
bis-(2,2,6,6-tetramethyl)-4-piperidylsebakát



poly-(N-β-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidyl-sukcinát



o-4-[morfolin-4-yl] sym-triazin



v molárním poměru [wolframová sloučenina]/[stíněný amin] přibližně 1:0,015 až 1:5.

Druhá část polymeračního systému obsahuje směs monomeru s iniciátorem. Jako iniciátor je vhodné trialkylaluminium, dialkylaluminiumhalogenid, alkylaluminiumdihalogenid nebo jejich směsi (přičemž alkyl obsahuje 1-12 atomů uhlíku), případně organické sloučeniny cínu obecného vzorce R_3SnH (kde R je alkylskupina s 1-10 atomy uhlíku nebo fenyl). Nejvýhodnější je diethylaluminiumchlorid v molárním poměru k monomeru 1:100 až 1:2000. Molární poměr wolframové sloučeniny k iniciátoru se pohybuje v rozmezí 1:2 až 1:20.

Pro nastavení požadované iniciační periody se do tohoto roztoku přidávají moderátory. Jsou to ethery, estery, ketony nebo nitrily v molárním poměru [organohlinitá sloučenina]/[moderátor] 1:1 až 1:5. Průběh polymerace a vlastnosti polymeru mohou být ovlivňovány také přidávkem vhodných aktivátorů (např. alkoholů, epichlorhydrinu, tetrahydrofuranu apod.) a aditiv jako např. plniv (skelná vlákna, slída, wolastonit, saze, mastek, uhličitan vápenatý apod.) elastomerů (přírodní kaučuk, butylkaučuk, polyizopren, ethylen-propylenový kopolymer apod.) pig-

mentů, plastifikátorů, zpěňovadel, retarderů hoření, světelných stabilizátorů a antioxidantů. Tato aditiva se přidávají do jednoho nebo do obou roztoků. Vynález je blíže objasněn na příkladech provedení.

Provedení vynálezu

Zkratky použité v popisu vynálezu:

CPD	cyklopentadien
DCPD	dicyklopentadien
DEAC	diethylaluminiumchlorid

Příklad 1

Do suspenze WCl_6 v 50 ml toluenu obsahující $6,163 \cdot 10^{-3}$ molů wolframu byl injekční stříkačkou pozvolna přidán roztok 1,23 g 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-4-aminokarbonylpiperidinu v 300 ml toluenu. Molární poměr obou komponent při reakci byl tedy 1:1. Toluén použitý jako rozpouštědlo byl po vystripování suchým dusíkem vakuově predestilován nad sodíkem. Vzniklý roztok byl několik hodin probubláván inertním plynem, aby se odstranil uvolněný HCl. Koncentrace wolframové komponenty v takto připraveném roztoku katalytického prekursoru byla přibližně 0,1 M.

Příklad 2

Do 50 ml suspenze WCl_6 v toluenu obsahující $6,163 \cdot 10^{-3}$ molů wolframu byl způsobem podle příkladu 1 přidán roztok 0,28 g 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-4-kyanopiperidinu v 35 ml toluenu. Molární poměr obou komponent byl 1:0,25. Koncentrace wolframové komponenty v takto připraveném roztoku katalytického prekursoru byla 0,1 M. Způsob sušení toluenu a odstranění HCl z reakční směsi byl shodný s příkladem 1.

Příklad 3

Do 50 ml suspence WCl_6 v toluenu obsahující $6,163 \cdot 10^{-3}$ molů wolframu byl způsobem podle příkladu 1 přidán roztok 5,21 g 2,2,6,6-tetramethyl-4-stearoyloxypiperidinu v 20 ml toluenu. Molární poměr wolframu k modifikátoru byl 1:2. Koncentrace wolframové komponenty v roztoku katalytického prekursoru byla přibližně 0,1 M. Způsob sušení toluenu a odstranění HCl z reakční směsi byl shodný s příkladem 1.

Příklad 4

Do 50 ml suspence WCl_6 v toluenu obsahující $6,163 \cdot 10^{-3}$ molů wolframu byl způsobem podle příkladu 1 přidán roztok 1,30 g 2,2,6,6-tetramethyl-4-stearoyloxypiperidinu v 5 ml toluenu. Molární poměr obou komponent byl 1:0,5. Koncentrace wolframové komponenty v roztoku katalytického prekursoru byla přibližně 0,1 M. Způsob sušení toluenu a odstranění HCl z reakční směsi byl shodný s příkladem 1.

Příklad 5

Do 50 ml suspence WCl_6 v toluenu obsahující $6,163 \cdot 10^{-3}$ molů wolframu byl způsobem podle příkladu 1 přidán roztok 0,244 g 2,2,6,6-tetramethyl-4-oximinopiperidinu v 75 ml toluenu. Molární poměr obou komponent byl 1:0,2. Koncentrace wolframové komponenty v roztoku katalytického prekursoru byla přibližně 0,1 M. Způsob sušení toluenu a odstranění HCl z reakční směsi byl shodný s příkladem 1.

Příklad 6

Do suspence WCl_6 v 50 ml toluenu obsahující $6,163 \cdot 10^{-3}$ molů wolframu byl injekční stříkačkou pozvolna přidán roztok 0,25g bis-[1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidin-4-yl]sebakátu v 67 ml toluenu. Molární poměr obou komponent při reakci byl tedy 1:0,1. Vzniklý roztok byl několik hodin probubláván inertním plynem, aby se odstranil uvolněný HCl. Koncentrace wolframové komponenty v takto připraveném roztoku katalytickém prekursoru byla

přibližně 0,1 M. Způsob sušení toluenu a odstranění HCl z reakční směsi byl shodný s příkladem 1.

Příklad 7

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 1. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC v DCPD a 0,105 ml di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Přesné nadávkování moderátoru bylo provedeno dávkovací mikrostřičkou. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor po smísení obou roztoků byl 2000:1:8:20. Směs byla ihned krátce, avšak intenzivně protřepána. Při laboratorní teplotě nedošlo k zahájení polymerace (vzniku gelu) ani po 10 minutách. Po vložení do lázně vyhřáté na 60°C se reakce rychle rozběhla; maximální teplota polymerující směsi, která byla indikována termočlánkem, byla dosažena během 50 s. Vznikl tvrdý, nerozpustný polymer a konverze stanovená gravimetricky (15 minut při 175°C) byla 97,8 %.

Příklad 8

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 2. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,105 ml di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Polymerací při laboratorní teplotě vznikl tvrdý, nerozpustný polymer. Maximální teplota polymerující směsi byla dosažena za 50 s od smíchání roztoků.

Příklad 9

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 3. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,105 ml di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Polymerace byla provedena při 60°C. Maximální teplota byla dosažena

po 50 s od smíchání roztoků. Byla dosažena konverze 99,5% a teplota skelného přechodu (měřená metodou DSC) 110°C.

Příklad 10

K 10 ml směsi DCPD obsahující 8% pentaerythritol-tris-(bicyklo[2,2,1]hept-2-en)-5-karboxylátu, komonomeru připraveného reakcí pentaerythritolakrylátu s CPD, který byl generován disociací DCPD při jeho bodu varu, tj. 175°C, bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku prekursoru připraveného podle příkladu 4. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,105 ml di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Při laboratorní teplotě polymerace neprobíhá. Při teplotě 80°C proběhne polymerace za dobu kratší než 120 s.

Příklad 11 (srovnávací experiment k příkladu 10)

V tomto příkladu byl jako katalytický prekursor použit WCl_6 modifikovaný p-terc-butylefenolem v molárním poměru 1:1 podle patentu US 4,400.340. Koncentrace wolframu v katalytickém prekursoru i složení monomeru je shodné s příkladem 10. Při laboratorní teplotě a při 80°C polymerace neprobíhá.

Příklad 12 (srovnávací experiment)

Za podmínek uvedených v příkladu 11, ale zvýšení koncentrace katalytického prekursoru i kokatalyzátoru o 1/3 vznikne po 15 minutách polymerace při 80°C pouze řídký gel.

Příklad 13 (srovnávací experiment)

Za podmínek uvedených v příkladu 11, avšak s obsahem komonomeru sníženým na 1/2 (tj. na 4% hm.), polymerace při 80°C probíhá a maximální teploty polymerační směsi bylo dosaženo po 450 s.

Příklad 14 (srovnávací experiment)

Za podmínek uvedených v příkladu 13, avšak s množstvím

katalytického prekursoru a kokatalyzátoru zvýšeným o 1/3 bylo dosaženo maximální teploty po 140 s.

Příklad 15

Prekursor připravený podle příkladu 3 byl ponechán 48 hodin ve zkumavce za přístupu vzduchu. 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,105 ml roztoku di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor byl 2000:1:8:20. Polymerace za laboratorní teploty v rozumné době neprobíhá, při 70°C bylo maximální teploty polymerace dosaženo po 70 s od vložení reaktoru do temperační lázně. Byla dosažena konverze 99,67%.

Příklad 16

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 4. 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,105 ml roztoku di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor byl 2000:1:8:20. Při polymeraci za laboratorní teploty došlo ke gelaci po 60 s a maximální teplota byla dosažena za 220 s.

Příklad 17

Katalytický prekursor připravený podle příkladu 4 byl ponechán 48 hodin ve zkumavce za přístupu atmosférického vzduchu a poté použit k přípravě reakčního roztoku. Molární poměry DCPD:W:DEAC:moderátor při polymeračním testu byly 3000:1:5:5. Při polymeraci za laboratorní teploty došlo ke gelaci za 100 s a maximální teplota byla dosažena za 460 s. Konverze byla 98,4%.

Příklad 18

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 5. Při polymeraci za la-

boratorní teploty bylo dosaženo maximální teploty polymerace za 60 s. Byl získán světlý, měkký polymer.

Příklad 19 (srovnávací experiment)

Za podmínek uvedených v příkladu 18, avšak při polymerační teplotě 80°C bylo dosaženo maximální teploty za 10 s. Byl získán velmi světlý a tvrdý polymer. Konverse byla 99,53%.

Příklad 20

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 6. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,105 ml roztoku di-n-butyletheru jako moderátoru, v DCPD. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor po smísení obou roztoků byl 2000:1:8:20. Směs byla ihned krátce, avšak intenzivně protřepána. Při laboratorní teplotě vznikl gel po 50 s. Po vložení do lázně vyhřáté na 60°C se reakce rychle rozběhla; maximální teplota polymerující směsi, která byla indikována termočlánkem, byla dosažena po 140 s.

Příklad 21

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 6. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,088 ml diisopropyletheru jako moderátoru, v DCPD. Dávkování moderátoru bylo provedeno dávkovací mikrostríkačkou. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor po smísení obou roztoků byl 2000:1:8:20. Směs byla ihned krátce, avšak intenzivně protřepána a zkumavka vložena do lázně 60°C teplé. Polymerace byla provedena při 60°C. Maximální teplota byla dosažena za 130 s od vložení reaktoru do temperační lázně.

Příklad 22

K 10 ml dicyklopentadienu (DCPD) bylo ve speciální zkumavce pod inertní atmosférou přidáno 0,73 ml roztoku katalytického prekursoru připraveného podle příkladu 6. 4 ml této směsi bylo přidáno k 4 ml roztoku obsahujícího 0,13 ml 1,888 M roztoku DEAC a 0,087 ml diisopropylketonu jako moderátoru, v DCPD. Dávkování moderátoru bylo provedeno dávkovací mikrostřičkou. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor po smísení obou roztoků byl 2000:1:8:20. Směs byla ihned krátce, avšak intenzivně protřepána a zkumavka vložena do lázně 60°C teplé. Polymerace byla provedena při 60°C. Maximální teplota byla dosažena za 270 s od vložení reaktoru do temperační lázně.

Příklad 23

Za podmínek uvedených v příkladu 8, s tím rozdílem, že k přípravě roztoku kokatalyzátoru bylo použito hexanu. Průběh polymerace a vlastnosti polyméru byly prakticky shodné s příkladem 8.

Příklad 24

Polymerační test simulující techniku RIM byl proveden s katalytickým systémem podle příkladu 3 takto:

Do dvou temperovaných zásobníků o objemu 1000 ml bylo nadržováno 600 ml roztoku katalytického prekursoru dle příkladu 3 a 600 ml roztoku kokatalyzátoru, který obsahoval 19,5 ml 1,888 M roztoku DEAC a 13,2 ml diglymu (diethylenglykoldimethyletheru) jako moderátoru, v DCPD. Molární poměr DCPD:W:DEAC:moderátor byl 2000:1:8:20. Ze zásobníků byly roztoky čerpány do směšovací hlavy a odtud vstříkovány do skleněných forem, které byly před použitím vysušeny v exikátoru. Rozměry desek byly 180x160x4 mm. Teplota polymeračních roztoků před smísením byla 26°C, polymerační teplota 60°C, doba reakce 30 s. U destiček byly zjištěny tyto vlastnosti:

pevnost v tahu.....46,2 MPa
tažnost..... 3,8 %

modul pružnosti v tahu.....1910,0 MPa
teplota při průhybu (1,80 MPa).....78,0°C
(0,45 MPa).....82,0°C
tvrdost.....81,3 Sh D

Průmyslová využitelnost

Metathetická polymerace a kopolymerace cykloalkenů norbornenového typu, případně ve směsi s vinylovými monomery a dalšími přísadami se používá při výrobě tenkostěnných, tvarově náročných výrobků nebo polotovarů, u kterých se vyžaduje vyšší tepelná stálost reaktivním injekčním vstříkáváním (Reaction Injection Molding - RIM). Hlavní oblasti aplikace jsou výroba karosářských dílců u kterých se předpokládá povrchová úprava vypalovacími emaily, členité, tepelně namáhané díly pro elektrotechniku, desky pro tištěné spoje apod.

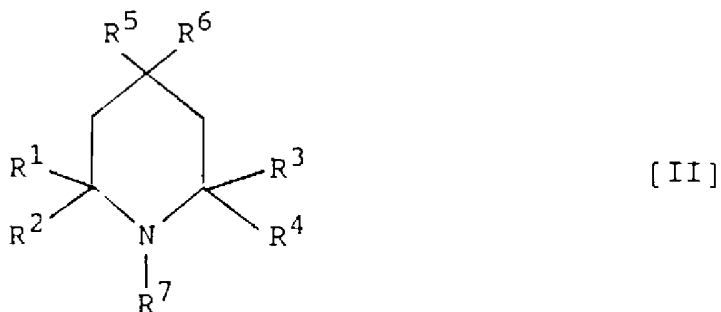
Patentové nároky

1. Způsob výroby polymerů a kopolymerů cykloalkenů norbornenového typu metathetickou polymerací v přítomnosti katalyzátorů na bázi sloučenin wolframu vyznačený tím, že alespoň jeden monomer obsahující nejméně jednu norbornenovou skupinu se polymeruje v přítomnosti katalytického prekursoru připraveného reakcí alespoň jedné wolframové sloučeniny obsahující chlor, brom a/nebo jod s alespoň jednou sloučeninou obsahující stericky bráněnou aminoskupinu, kokatalyzátorem vybraným ze skupiny organických sloučenin hliníku, cínu, olova, křemíku, lithia, hořčíku, boru, zinku a/nebo germania.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že k přípravě katalytického prekursoru se použije nejméně jedna sloučenina wolframu obecného vzorce [I]



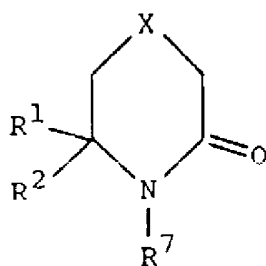
kde O je kyslík; X je chlor, brom nebo jod; a je číslo 0 nebo 1; b je číslo 4 nebo 6, přičemž její koncentrace je 0,01 až 50 milimolů na mol monomeru.

3. Způsob podle bodu 1 až 2 vyznačený tím, že při přípravě katalytického prekursoru se jako sloučenina obsahující stericky bráněnou aminoskupinu použije
a) alespoň jedna sloučenina obecného vzorce [II]



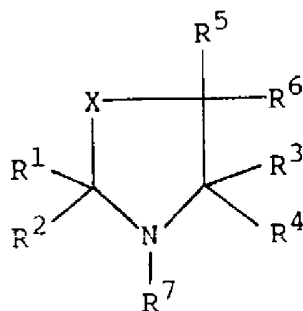
kde R^{1-4} jsou stejné nebo různé alkylové skupiny s 1-6 uhlíkovými atomy; R^5 je skupina OH, COOH, CN, NHR, NR R'' , CONHR' (kde R a R'' jsou alkyly s 1-18 atomy uhlíku) nebo heterocyklus s N, O nebo S v kruhu; R^6 může být vodík nebo chemická vazba spojená s R^5 v heterocyklus; R^7 je atom I.a skupiny periodického systému prvků, alkyl nebo alkoxy skupina s 1 až 18 atomy uhlíku, případně monoethylsukcinyl; a/nebo

b) sloučenina obecného vzorce [III]



kde X je O, S, NR nebo CO; R^{1-2} jsou stejné nebo různé alkylové skupiny s 1-6 atomy uhlíku; R^7 je atom I.a skupiny periodického systému prvků, alkyl nebo alkoxy skupina s 1 až 18 atomy uhlíku, případně monoethylsukcinyl; a/nebo

c) sloučenina obecného vzorce [IV]



kde X je O, S, NR nebo CO; R^{1-4} jsou stejné nebo různé alkylové skupiny s 1-6 atomy uhlíku; $R^{5,6}$ jsou atomy vodíku, skupiny COOR, NHR, NRR, CN, OH, CONHR (kde R a R' jsou alkyly 1-18 atomy uhlíku) nebo heterocykly s O, S, N v kruhu

a R⁷ je atom I.a skupiny periodického systému prvků, alkyl nebo alkoxykupina s 1 až 18 atomy uhlíku, případně monoethylsukcinyl, přičemž molární poměr [wolfram]/[amin] je 0,010 až 1:5.

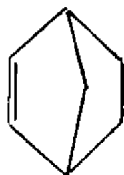
4. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 3 vyznačený tím, že jako kokatalyzátor se použije organokovová sloučenina obecného vzorce [V]



kde R jsou shodné nebo rozdílné alkyl, alkenyl, alkoxy, aryl, aryloxy, a alkarylskupiny, nasycené nebo nenasycené cyklické skupiny s 1 až 14 atomy uhlíku; M je cín, olovo, křemík, lithium, hořčík, bor, zinek, germanium, případně směs těchto prvků; H je vodík, X je chlor, brom a/nebo jod; m je 1 až 6, n je 1 nebo 2, p je 0 až 3, q je 0 nebo 1, přičemž molární poměr [sloučenina wolframu]/[kokatalyzátor] je v rozmezí 1:1 až 1:20.

5. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 4 vyznačený tím, že roztok kokatalyzátoru obsahuje jako moderátor alespoň jednu sloučeninu vybranou ze skupiny etherů, esterů, ketonů nebo nitrilů v molárním poměru [kokatalyzátor]/[moderátor] 1:1 až 1:10, s výhodou n-butylether, diisopropylether, diisopropylketon a/nebo diglym.

6. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 5 vyznačený tím, že monomer obsahující nejméně jednu norbornenovou skupinu obecného vzorce [VI]

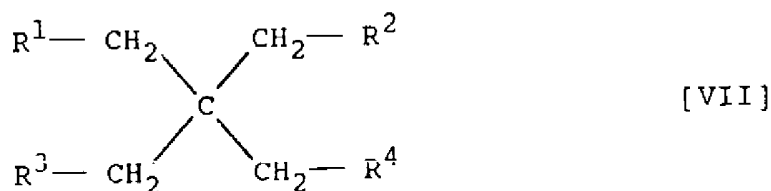


[VI]

je vybrán ze skupiny substituovaných a nesubstituovaných norbornenů, dicyklopentadienů, dihydrodicyklopentadienů, trimerů dicyklopentadienů, tetramerů cyklopentadienů,

tetracyklododecenů, hexacyklododecenů, ethylidennorbornenů, vinylnorbornenů nebo jejich směsi, přičemž substituenty těchto monomerů jsou alkyly s jedním nebo dvěma uhlíky.

7. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 6 vyznačený tím, že monomerní směs obsahuje až 20 % hmotnostních vinylového monomeru, který neobsahuje norbornenovou skupinu.
8. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 7 vyznačený tím, že monomerní směs obsahuje 0.1 až 20 % hmotnostních monomeru obecného vzorce [VII]



kde $R^{1,2}$ je norbornenkarboxyl; R^3 je norbornenkarboxyl, vodík nebo OH; R^4 je vodík nebo OH.

9. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 8 vyznačený tím, že roztoky katalytického prekursoru, kokatalyzátoru a monomeru jsou vedeny jako oddělené proudy a jejich vzájemné smísení se provede před naplněním formy mající požadovaný tvar polotovaru nebo výrobku.
10. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 9 vyznačený tím, že kokatalyzátor je dávkován společně s monomerem jako jeden proud.
11. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 10 vyznačený tím, že při přípravě katalytického prekursoru a ředění kokatalyzátoru se jako rozpouštědla použije cykloolefinický monomer norbornenového typu, případně ve směsi s vinylovým monomerem.
12. Způsob podle bodu 1 až 10 vyznačený tím, že při přípravě katalytického prekursoru a ředění kokatalyzátoru se použije

inertní rozpouštědlo, vybrané ze skupiny benzen, toluen, xylen, chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen, pentan, hexan, heptan, oktan, nebo jejich směsí.

13. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 12 vyznačený tím, že do kteréhokoli proudu se přimísí 0,01 až 2% hm. světelných stabilizátorů a/nebo antioxidantů, 2 až 30% hm. nadouvadel, 0,01 až 8% hm. dispergátorů, 0,01 až 20% hm. pigmentů, 1 až 75% hm. plniv, 0,1 až 5% hm. elastomerů nebo jejich směs.
14. Způsob podle bodu 13 vyznačený tím, že se jako plniva použije mletý uhličitán vápenatý, mletý dolomit, mletá břidlice, kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, mletý mastek, kaolin, osinek, slída, skleněná vlákna, přírodní nebo syntetická vlákna, saze, kysličník železitý, dřevná moučka nebo jejich směs.
15. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 14 vyznačený tím, že se v kterémkoli proudu rozpustí 0,1 až 5% hm. přísady ze skupiny elastomerů polyisoprenu, polybutadienu, polychloroprenu, styren-butadienového kopolymeru, butadien-akrylonitrilového kopolymeru, ethylen-propylenového kopolymeru, butylkaučuku nebo jejich směs.
16. Způsob podle kteréhokoli bodu 1 až 15 vyznačený tím, že se polymer ve tvaru požadovaného výrobku tepelně stabilizuje při teplotě 50 až 350⁰C po dobu 5 až 120 minut.