

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 120447

Int. Cl. C 08 g 1/00 Kl. 39b⁵-1/00

Patentsøknad nr. 159.495 Inngitt 26.VIII 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 19.X 1970

Prioritet begjært fra: 1.IX-64 Storbritannia,
nr. 35.826/64

British Industrial Plastics Limited,
Asbestos House, 77/79 Fountain Street, Manchester 2, England.

Oppfinnere: Herbert May, 9 Vicarage Road, Langley, Oldbury,
near Birmingham, Brian John Kendall-Smith,
31 Meadow Brook Road, Northfield, Birmingham 31 og
Susannah Burr, "Camargue", Welland, Worcestershire,
England.

Fullmektig: Siv.ing. Helge P. Halvorsen.

Fremgangsmåte for polymerisering av en cyklisk eter eller
et cyklisk acetal.

Tillegg til patent nr. 116.446

Foreliggende oppfinnelse angår polymerisering av cykliske etere,
det vil si forbindelser med et ringsystem inneholdende minst en
 >C-O-C< -gruppe, og cykliske acetaler, det vil si forbindelser
med et ringsystem inneholdende minst en -O-C-O- -gruppe.

Hovedpatentet nr. 116.446 omhandler polymerisering av en cyklisk
eter eller et cyklisk acetal ved at polymeriseringen utføres i
nærvær av en fluorantimonforbindelse i form av et salt inneholdende
heksafluorantimonat-ionet og et kation valgt fra en nærmere
definert gruppe (karbonium, karboksonium, oksonium, aryldiazonium,
jodonium, nitryl og nitrosyl).

120447

2

Uttrykket "polymerisering" som her brukt, er ment å omfatte homopolymerisering av de cykliske etere eller cykliske acetal, og sam-polymerisering av de cykliske etere eller cykliske acetal med en eller flere andre sampolymeriserbare forbindelser.

Foreliggende oppfinnelse angår en videreutvikling av fremgangsmåten i henhold til hovedpatentet, under anvendelse av en fluor-antimonforbindelse som katalysator, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at polymerisasjonen utføres i nærvær av antimonpentafluorid eller en ionisk eller koordinativ kompleksforbindelse derav som katalysator.

Andre trekk ved fremgangsmåten fremgår av patentkravene.

Typiske cykliske etere og acetal som kan polymeriseres ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen omfatter trioksan, tetroksan, 1,3-dioksolan, tetrahydrofuran, 3,3-bis(klorometyl)-oksasyklobutan, styrenoksyd, propylenoksyd, 1,3,5-trioksepan, 1,3-dioksepan og etylenoksyd. De kan sampolymeriseres med hverandre og med slike andre polymeriserbare forbindelser som styren og styrenderivater, aldehyder, allylforbindelser, cykliske estere, umettede alifatiske hydrokarboner, vinyletere og -estere samt N-vinyl- og C-vinyl-heterocykliske forbindelser. Egnede slike sampolymeriserbare forbindelser omfatter styren, α -metylstyren, o-, m- og p-metylstyrener, anethol, 1-vinylnaftalen, 2-vinylnaftalen, stilben, inden, cumaron, acenaftilen; kloral, benzaldehyd, anisaldehyd, cinnamaldehyd, piperonal, butyraldehyd; allylacetat, allyletyleter, allylbromid, allylmetacrylat, allyl"cellosolv", allylcyanid, allylbenzen, allylglycidyleter, allylalkohol, allyl- β -cykloheksylpropionat, allylfenyleter, diallylfenylfosfat; β -propiolakton, Δ -valerolakton, ξ -caprolakton, trikloretylidenlactat, metylenglycollat, lactid, etylenoksalat, dioksanon, isobuten, butadien, isopren, pentadien-1,3, cykloheksan, β -pinen, metylvinyleter, etylvinyleter, n-butylvinyleter, iso-butylvinyleter, vinyl-2-etylheksyleter, fenylvinyleter; vinylacetat; N-vinylkarbazol, 2-vinylpyridin og 2-vinyl-1,3-dioksan. Normalt vil disse andre sammonomere utgjøre mellom 0,01 og 50% av forbindelsene i den polymere og fortrinnsvis mellom 0,1 og 20%.

Egnede katalysatorer for anvendelse ved fremgangsmåten er som nevnt antimonpentafluorid og dets koordinasjons- og ioniske kompleksforbindelser. Eksempler på egnede katalysatorer er de kompleksforbindelser med organiske forbindelser hvori donor-atomet er oksygen eller svovel. Eksempler på slike er kompleksforbindelser med alkoholer, fenoler, syrer, etere, syreanhydrider, ketoner, estere, aldehyder, dialkylsulfider og merkaptaner.

Mer spesielt kan nevnes kompleksforbindelser av antimonpentafluorid med metanol, etanol, propanol, butanol, trifenylmetylalkohol, metylacetat, butylacetat, fenylacetat, benzosyre, eddiksyre, eddiksyreanhydrid, aceton, metyletylketon, dimetyleter, dietyleter, metylfenyleter, fenol, acetaldehyd, dimetylsulfid, dietylsulfid, og etylmerkaptan. Kompleksforbindelser av antimonpentafluorid med alkylcyanider som f.eks. metylcyanid og etylcyanid er også egnede katalysatorer, likeså de ioniske kompleksforbindelser av antimonpentafluorid med alkyl-aralkyl-, aryl- og acylhalogenider. Det er videre funnet at hvis antimonpentafluorid oppløses i visse halogenerte parafiner, slik som 1, 1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan, og tillates å henstå, vil det dannes en solvatisert kompleksforbindelse som kan anvendes som polymeriseringskatalysator.

Fremgangsmåten utføres fortrinnsvis i nærvær av et minimum av fuktighet og spesielt under vannfrie forhold. Den kan utføres i selve massen eller det kan være fordelaktig å utføre polymeriseringen i et inert flytende medium som kan være et oppløsningsmiddel eller ikke-oppløsningsmiddel for de monomere under polymerisasjonsbetingelsene. Egnede oppløsningsmidler omfatter mettede alifatiske og cykloalifatiske hydrokarboner. Cykloheksan er spesielt egnet. Det er ofte ønskelig å blande monomeren, eller i tilfelle av sampolymerisasjon de sammonomere, med et inert flytende medium og så tilsette katalysatoren i oppløsning i det samme eller et annet inert medium. F.eks. er antimonpentafluorid oppløselig i de fluorerte hydrokarboner "Arcton" og "Freon" og en typisk måte å utføre fremgangsmåten på er å tilsette oppløsningen av antimonpentafluorid i et eller annet av disse oppløsningsmidler til den eller de monomere i blanding med eller i oppløsning i cykloheksan. Mange av antimonpentafluoridkompleksforbindelsene er oppløselige i nitroparafiner og tilførsel av en oppløsning av

120447

4

kompleksforbindelsen i foreks. nitroetan eller nitropropan til en oppløsning eller suspensjon av monomeren (de monomere) i cykloheksan representerer således en annen enkel måte for utførelse av fremgangsmåten.

Noen av kompleksforbindelsene av antimonpentafluorid, f.eks. dietylateratet kan ikke være oppløselig i det inerte flytende medium anvendt ved polymerisasjonen, og kan således danne dråper deri. Det er funnet at polymeren dannes på utsiden av disse dråper slik at bare utsiden av dråpene er effektiv katalytisk siden det dannes en hud av polymeren. Følgelig behøves det et større kvantum slike katalysatorer enn hva som er nødvendig når den anvendte katalysator er oppløselig i det inerte flytende medium. Omrøring er også meget viktig når disse uoppløselige katalysatorer anvendes, idet små katalysatordråper er åpenbart mer effektive enn store dråper. De her nevnte vanskeligheter blir betraktelig redusert hvis den kompleksforbindelse som anvendes, er oppløselig i nitroetan eller nitropropan og blir tilsatt blandingen av monomeren og det inerte medium i oppløsning i nitroetan eller nitropropan.

Reaksjonstemperaturen er fortrinnsvis mellom 0°C og 100°C, avhengig av reaksjonskomponentene, det anvendte oppløsningsmiddel og så videre og omsetningen kan, hvis ønsket, utføres i en tørr inert atmosfære som nitrogen eller karbondioksyd. I noen tilfeller er det fordelaktig å anvende overatmosfærisk trykk.

Katalysatorene kan lett fjernes ved passende fremgangsmåter, slik som vasking, blanding eller omrøring av polymeren med oppløsningsmidler eller nøytraliserende midler for katalysatorene. Det er spesielt effektivt å fjerne katalysatoren ved behandling med et basisk middel slik som f.eks. et amin eller ammoniak. Polymeren blir så grundig vasket etter slik behandling for å fjerne alle residuer og derpå tørket.

Der kan være i polymeren innført stabilisatorer, antioksydanter, pigmenter, absorbenter for ultrafiolett lys, og lignende materialer som vanlig anvendes som tilsetningsmidler til polymere forbindelser. De polymere kan også, hvis ønsket, være stabilisert

ved behandling med forbindelser som reagerer med frie endegrupper. De kan f.eks. være acetyllert i endegruppene ved omsetning med eddiksyre eller eddiksyreanhydrid.

Det er allerede kjent å polymerisere trioksan både med og uten en sampolymeriserbar monomer, og å polymerisere visse andre cykliske etere og cykliske acetaler i nærvær av en elektrofili katalysator, slik som bortrifluorid, visse av dets kompleksforbindelser, stanniklorid, ferriklorid, visse andre uorganiske fluorider og oksoniumsalter. Det er funnet at de her omhandlede katalysatorer, når de anvendes til polymerisasjon av cykliske etere og cykliske acetaler, har visse fordeler fremfor de hittil anvendte, f.eks. ved polymerisasjon av trioksan, idet polymerisasjonshastigheten er meget større og en lavere katalysatorkonsentrasjon kan anvendes for å oppnå det samme prosentvise utbytte av polymer. Videre er det ved hjelp av de foreliggende katalysatorer mulig å fremstille en trioksanhomopolymer med vesentlig større molekylvekt enn den som oppnås ved anvendelse av kjente katalysatorer, jfr. følgende sammenligningseksempler:

Anvendelse av de foreliggende katalysatorer ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen byr på en dobbelt fordel i sammenligning med anvendelse av tidligere kjente elektrofili katalysatorer. De er for det første meget reaktive slik at det kan oppnås hurtig polymerisering med små katalysatorkonsentrasjoner. Dette er en vesentlig fordel, da det rent bortsett fra utgiftssiden, er lettere å fjerne små mengder katalysatorer enn å fjerne store mengder, idet fjernelse av katalysatorene er en nødvendighet da det ellers vil opptre katalysert spalting av polymeren ved oppvarming. For det annet gir de foreliggende katalysatorer polymerer med meget høy molekylvekt.

I det etterfølgende eksempel 1 oppløses trioksan i den dobbelte vektmengde cykloheksan og homopolymeriseres under anvendelse av 0,012 vekt% antimonpentaklorid som katalysator. Polymerproduktet har en egenviskositet på 2,22 tilsvarende en molekylvekt i området 36000-55000. Dette eksempel bør f.eks. sammenlignes med eksempel 10 i britisk patentskrift 877.820. I dette sammenlignings-eksempel oppløses 1500 g trioksan i en like stor vektmengde cyklo-

heksan (en slik oppløsning vil være mere konsentrert enn den oppløsning som anvendes i det foreliggende eksempel 1 og vil derfor kreve mindre katalysator og gi et produkt med høyere molekyllvekt enn den oppløsning som anvendes i det foreliggende eksempel 1), og hvor bor-trifluoridkatalysatoren anvendes i en mengde av 0,023 vekt%. Egenviskositeten av polymerproduktet i sammenligningseksemplet er 1,20, hvilket tilsvarer en molekyllvekt innenfor området 18000-30000. Det kan således sees at selvom de katalysatorer som anvendes ved den foreliggende oppfinnelse anvendes i mer fortynnet oppløsning og også i mindre mengdeforhold enn katalysatoren som anvendes i sammenligningseksemplet, har ikke desto mindre den polymer som frembringes i henhold til foreliggende oppfinnelse en meget høyere molekyllvekt enn tilsvarende for den polymer som frembringes i henhold til sammenligningseksemplet.

For ytterligere sammenligning er det utført følgende forsøk hvor den i henhold til foreliggende oppfinnelse anvendte antimonpentafluoridmetylcyanid-kompleks-katalysator sammenlignes med den tidligere kjente trietyloksoniumtetrafluorboratkatalysator.

100 vektdeler trioksan ble sampolymerisert med 1,5 vektdeler norbornadien under anvendelse av 100 vektdeler cykloheksan som inert fortynningsmiddel og en reaksjonstemperatur på 60°C. Ved anvendelse av antimonpentafluorid-metylcyanid-komplexskatalysatoren hadde den fremstilte sampolymer en grenseviskositet på 1,07 og utbyttet etter alkalisk nedbygging i løsning var 82%. På den annen side, ved anvendelse av oksoniumsalatkatalysatoren ble det oppnådd en sampolymer med en grenseviskositet på 0,65 som ved alkalisk nedbryting ga et endelig utbytte på 53%. Den sampolymer som ble fremstilt ved anvendelse av den foreliggende katalysator hadde en mye høyere molekyllvekt og var mer stabil overfor alkalisk nedbryting (fremviste bedre inkorporering av sammonomeren) enn den sampolymer som var fremstilt ved hjelp av den tidligere kjente katalysator.

De polymerer som oppnås er spesielt anvendbare ved press-, trykk- eller ekstruderingsstøpning.

De følgende eksempler er gitt for å illustrere fremgangsmåten. I disse eksempler er egenviskositeten bestemt ved 60°C i en 0,5% oppløsning av polymeren i p-klorfenol inneholdende 2 % α -pinen som stabilisator.

Eksempel 1

28 g trioksan, frisk destillert fra stearylamin og kalsiumhydrid, og 56 g tørr cykloheksan ble rørt sammen i en flaske forsynt med kjøler og holdt på 60°C i vannbad. 0,00336 g antimonpentafluorid ble tilsatt som en 1% oppløsning i 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluor-etan og en polymer oppsto etter 10 sek. Etter 1 time ble produktet filtrert fra og vasket med 200 ml aceton og derpå med 200 ml vann. Det ble så opphetet til 85°C i tilnærmet 250 ml 3%-ig ammoniak i 5 min. og påny filtrert. Det ble så grundig vasket i vann og aceton og tørket i en vakuumovn. Utbyttet var 10 g hvitt polymert produkt med egenviskositet 2,22.

Eksempel 2

27 g trioksan, frisk destillert fra stearylamin og kalsiumhydrid, ble omrørt med ^{54 g tørr}cykloheksan og 0,81 g styren i en flaske forsynt med kjøler og holdt på 60°C i vannbad. 0,5 g antimonpentafluorid-dietyleterat ble tilsatt og en polymer oppsto etter 5 sek. Etter en time ble produktet filtrert fra og behandlet som beskrevet i eksempel 1. Utbyttet var 19 g hvitt polymert produkt med egenviskositet 0,78.

Eksempel 3

Et reaksjonskar ble tilsatt 50 g trioksan (frisk destillert over stearylamin og kalsiumhydrid), 100 g cykloheksan og 1,5 g dioksolan (destillert fra kalsiumhydrid). Blandingen ble holdt på 60°C og omrørt kraftig. 0,0075 g antimonpentafluorid-dietyleterat ble innført i blandingen som en 25%-ig oppløsning i nitroetan, og polymerisasjonen begynte hurtig. Etter 1½ time ble omsetningen avsluttet ved tilsetning av en liten mengde aceton og produktet ble oppslemmet og homogenisert med høy omrøringshastighet i en større mengde aceton og filtrert. Filterkaken ble oppslemmet og omrørt med 1%-ig vandig ammoniak ved omkring 85°C i en kvart time, homogenisert med vann og aceton og tørket i en vakuumovn ved 50°C.

Produktets egenviskositet var 121. Den termiske stabilitet, uttrykt som det prosentvise tap W_x^{222} , ble målt ved opphetning av en tynn film, trykkstöp ved smeltepunktet, i luft ved 222°C i x min. Den termiske stabilitet av produktet ved opphetning i 10, 30 og 60 min. var henhv. $W_{10}^{222} = 2,1$; $W_{30}^{222} = 2,1$; $W_{30}^{222} = 3,0$; $W_{60}^{222} = 3,8$.

Eksempel 4

Et reaksjonskar ble tilført 50 g frisk destillert trioksan, 100 g cykloheksan og 1,5 g styren. Blandingen ble holdt på 60°C og omrørt kraftig. 0,01 antimonpentafluorid-1,1,2,-triklor-1,2,2-trifluoretankompleks-forbindelse ble innført i blandingen som en 25%-ig oppløsning i nitroetan og polymerisasjonen begynte hurtig. Etter to timer var omsetningen avsluttet og produktet behandlet som i eksempel 3. Produktets egenviskositet var 1,08.

Eksempel 5

Eksempel 4 ble gjentatt under anvendelse av 1,5 g β -propiolacton i stedet for styren og med antimonpentafluorid-etylsulfid-kompleksforbindelse som katalysator. Omsetningen ble opprettholdt i fire timer. Den termiske stabilitet uttrykt som i eksempel 3 var $W_{10}^{222} = 1,3$; $W_{30}^{222} = 4,0$.

Eksempel 6

Et reaksjonskar ble tilført 30 g dioksolan (destillert fra pulverisert kalsiumhydrid) som ble omrørt hurtig. 0,0006 g antimonpentafluorid oppløst i 0,2 ml 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan ble tilført under utelukkelse av kontakt med atmosfæren. Polymerisasjonen begynte, hvilket viste seg ved økning i viskositeten, og etter omkring en time begynte en del polymert produkt å skille seg ut. Omsetningen ble opprettholdt i 16 timer. Det polymere produkt ble da brudt i stykker og blandet med aceton. Det dannede slam ble filtrert og produktet homogenisert med aceton, filtrert og tørket i vakuum ved romtemperatur. Et utbytte på 75% polymer med smeltepunkt 60°C ble oppnådd.

Eksempel 7

Et reaksjonskar ble tilført 30 g frisk destillert dioksolan og 0,9 g inden og blandingen ble omrørt hurtig ved romtemperatur. 0,003 g antimonpentafluorid-dietyleterat, som en 25%-ig oppløsning i nitroetan ble tilsatt og kontakt med atmosfæren ble utelukket. Polymerisasjonen fikk fortsette i to timer og det polymere produkt isolert som i eksempel 6. Utbyttet var 95% polymer med smeltepunkt ved 57-58°C.

Eksempel 8

Eksempel 7 ble gjentatt under anvendelse av 0,9 g trioksan i stedet for inden og med 0,15 g antimonpentafluorid-dietylsulfid (som 25%-ig oppløsning i nitroetan) som katalysator. Polymeren krystalliserte langsomt og omsetningen fikk fortsette i 7 dager før polymeren ble isolert som ovenfor. Utbyttet var 62% av en polymer med smeltepunkt ved 54-55°C.

Eksempel 9

Et reaksjonskar ble tilført 115 g trioksan (renset som i eksempel 3), 115 g cykloheksan og 3,45 g kloral og blandingen ble omrørt kraftig mens den ble holdt på 60°C. 0,2 g av en 1,87% oppløsning av antimonpentafluorid-metylcyanidkompleks i nitropropan (0,00325 vekt% kompleksforbindelse beregnet på trioksan) ble tilsatt og det oppsto en meget hurtig utfelling av polymert produkt. Etter omkring ett min. ble omsetningen stoppet ved tilsetning av omkring 200 ml aceton og 5 ml trietylamin. Polymeren ble filtrert fra, vasket med aceton og derpå med vann. Den ble så opphetet med en ca. 1%-ig ammoniak-oppløsning i 10 min. ved omkring 85°C, filtrert, utslemmet i vann og så aceton og tørket i vakuumovn ved 60°C. Utbyttet var ca. 60% av en polymer med egenviskositet på 1,58.

Eksempel 10

Et reaksjonskar ble tilført 220 g trioksan, 220 g cykloheksan og 6,6 g styren og blandingen ble omrørt kraftig mens temperaturen ble holdt på 60°C. Det ble tilsatt 10 ml av en 0,25%-ig oppløsning av antimonpentafluorid-eddiksyrekompleksforbindelse i nitropropan

(0,0114% katalysator beregnet på trioksan). Polymerisasjonen begynte hurtig og ble fortsatt i 2 1/4 time. Polymeren ble utvunnet som i eksempel 9.

Eksempel 11

26 g tetrahydrofuran ble destillert under vakuum over natrium-difenyl direkte over i en reaksjonskolbe inneholdende 1,3 g 3,3-bis(klor-metyl)-oksacyklobutan. 0,5 g av en 1,4% oppløsning av en antimonpentafluoridmetylcyanidkompleksforbindelse i nitropropan ble tilsatt reaksjonskomponentene som ble holdt på 20°C i en atmosfære av tørr nitrogen. Polymerisasjonen fikk fortsette i 18 timer og polymeren ble utvunnet ved å helle reaksjonsblandingen over i et overskudd av fortynnet eddiksyre. Den vandige blanding ble omrørt hurtig i flere timer for å befri polymeren fra ureagert tetrahydrofuran og for å acetylere endegruppene i polymeren. Den acetylerede polymer ble oppløst i benzen og oppløsningsmidlet samt flyktige forurensninger ble strippet av under vakuum ved 100°C. Utbyttet var 45% av et stivt gummiaktig fast stoff med mykningspunkt ca. 120°C.

Eksempel 12

I et reaksjonskar forsynt med røranordning og luftekjøler til hvilken var festet et silikageltørkerør, ble der innført 13 g 3,3-bis-(klormetyl)-oksacyklobutan og 0,45 g styren. Reaksjonskaret hadde opprinnelig en temperatur på 20°C. 0,3 g antimonpentafluorid-eddiksyrekompleksforbindelse (som en 12,5% oppløsning i 1-nitropropan) ble tilsatt og etter noen få min. foregikk polymerisasjonen hurtig og temperaturen steg til ca. 60°C. Etter at omsetningen var stoppet (ca. to timer), ble den faste masse homogenisert med metanol for å fjerne ureagert monomer og derpå tørket i vakuumovn. Utbyttet var 45% av en polymer med smeltepunkt mellom 165-170°C.

Eksempel 13

Et reaksjonskar ble tilført 120 g trioksan, 120 g cykloheksan og 3,6 g styren og blandingen ble omrørt kraftig mens temperaturen ble bragt opp på 60°C. En oppløsning av 0,011 g antimonpentafluorid/dietyleterat i 2 ml nitropropan ble tilsatt og en hurtig

reaksjon foregikk. Hele massen ble fast på omkring 1 min. Polymeren ble utvunnet som i eksempel 9. Utbyttet var 75 g og polymerens egenviskositet var 1,44.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for polymerisering av en cyklisk eter eller et cyklisk acetal, i nærvær av en fluorantimonforbindelse som katalysator, i henhold til patent nr. 116.446, k a r a k t e r i s e r t v e d den modifikasjon at polymerisasjonen utføres i nærvær av antimonpentafluorid eller en ionisk eller koordinativ kompleksforbindelse derav som katalysator.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes en kompleksforbindelse av antimonpentafluorid med en organisk forbindelse hvis donoratom er oksygen eller svovel, som f.eks. alkoholer, fenoler, syrer, etere, syreanhydrider, ketoner, estere, aldehyder, dialkylsulfider eller merkaptaner.

Anførte publikasjoner: -