



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 248293

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 19 05 83

(21) PV 3530-83

(89) 208 468, DD

(32)(31)(33) 01 06 82 (C 08 G/240 331), DD

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 63/08,

C 08 G 63/66

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 28.09.87

(75)
Autor vynálezu

HAASE LUDWIG⁷ dr., APOLDA,
KLEMM ELISABETH dr., WEIMAR,
HÜRHOLD HANS-HEINRICH prof.,
WOLF HORST dr., JENA-LOBEDA,
MÄRTIN ROLE dr., JENA-WINZERLA (DD)

(54)

Způsob výroby polyesterů s malým pnutím

Cílem řešení je technické využívání velmi malé objemové komprese spiroorto-esterů k získávání polyesterů s malým pnutím odstraňujícím nedostatky při doposud známých polymerizacích spiroortoesterů. Úlohou je uvést způsob, který je možno podrobit polymerizaci jednoduše zpracovatelné, stabilní a lehce vyrobitelné spiroortoestery, tvořící polyester s malým pnutím, což je řešeno tak, že 2-izobutyl-oximetyl-1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan, vyrobený z butyrolaktonu a izobutylglycidového esteru se polymeruje samotný nebo s podílem do 30 molárních % 2,2-bis-/1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan-2-metyloxi-fenyl/-propanu v přítomnosti Et₃O SbCl₆⁻. Polyester připravené podle vynálezu mohou najít použití v optickém průmyslu jako opticky čiré, polymerní tvarované materiály, přesná lepidla nebo jako struktur-ní lepidla.

Название изобретения:

Способ получения сложных полиэфиров с малым напряжением

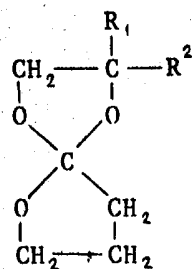
Область применения изобретения:

Изобретение относится к способу получения сложных полиэфиров с малым напряжением, имеющих широкий технический профиль применения. Они могут найти применение в оптической промышленности в качестве оптически прозрачных полимерных формовочных материалов, покрытия, прецизионного клея или в качестве структурных клеев.

Характеристика известных технических решений:

Для получения сложных полиэфиров (полиэстерных эфиров) известны способы, основывающиеся на полимеризации спироортоэфиров. Однако недостатком при этом является то, что примененные спироортоэфиры представляют собой кристаллические соединения и поэтому их можно переработать только выше точки плавления. Из этого в качестве дальнейшего недостатка вытекает, что необходимо прибавляемый для инициирования полимеризации инициатор при этих температурных условиях причиняет малую стабильность при хранении смеси мономеров и тем самым слишком короткие времена для переработки. Дальше известен способ, при котором триоксан находит применение как сомономер и растворитель для спироортоэфиров (патент JP -65-3708; ср. и С.А. 63, 11732h (1965)). Однако недостаток при этом заключается в том, что при помощи использованного как катализатор полимеризации $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ достигается лишь выход полимеров в 40%.

Впрочем в литературе известны два спироортоэфира следующей формулы:



	R^1	R^2
a	H	H
b	H	CH_2Cl

которые при стандартных условиях жидки (Liebigs Ann. Chem. 623, 183, (1959); J. Polym. Sci., Polym. Lett. 18, 1. 25, (1980)). Однако спироортоэфир а имеет недостаток, что он чрезвычайно гигроскопичный, вследствие чего, как известно, значительно возмущается катионная полимеризация с раскрытием цикла и только возникают полимеры низкой молекулярной массы. Спироортоэфир б хотя является просто манипулируемым, однако катионная полимеризация с раскрытием цикла создает проблемы потому, что вследствие реактивности хлорметильной группы происходят реакции обрыва цепей и переэстерификации, вследствие чего возникают только олигомеры, окрашенные в желтый цвет. Известен и дальнейший жидкий спироортоэфир, полимеризующийся термически-радикальным и катионным способом и при котором в выше названной формуле R^1/R^2 представлен группой $-CH_2$ (патент JP -121584-79; DE-OS 3035431). Однако в этом случае существенный недостаток заключается в том, что превращение мономеров при полимеризации только очень мало, так что использование полученного сложного полиэфира возможно только после очистки пересаживанием.

Все известные спироортоэфиры имеют совместный признак, что полимеризация происходит с очень малым объемным сжатием (суммы общей усадки с 0,5 до макс. 2%). Вызван выше описанными и вытекающими из физических и химических свойств, а также из условий при реакции недостатками, существенный недостаток уровня техники заключается в том, что до сих пор невозможно было технически использовать важный эффект полимеризации с малым объемным сжатием спироортоэфиров для получения сложных полиэфиров с малым напряжением и их применения в качестве полимерных формовочных материалов или клеев.

Цель изобретения:

Целью данного изобретения является преодоление недостатков уровня техники. В частности очень малое объемное сжатие при полимеризации спироортоэфиров следует технически использовать для получения сложных полиэфиров с малым напряжением, причем одновременно следует обеспечить большую стабильность при хранении исходной смеси мономеров до некоторых недель и возможную в технологическом отношении долгую жизнеспособность до 3 дней. Кроме того приходится устранить гигроскопичность спироортоэфиров и достичь полного превращения мономеров при одновременно высоких молекулярных массах. В соответствии с целью получаемые сложные полиэфиры должны быть полностью бесцветными и оптически прозрачными.

Изложение сущности изобретения:

Для реализации цели задача данного изобретения - указать способ, при помощи которого возможно подвергать полимеризации просто манипулируемые, стабильные и легко получаемые спироортоэфиры образуя сложные полиэфиры с малым напряжением.

Согласно изобретению задача решается способом получения сложных полиэфиров с малым напряжением из спироортоэфиров, отличающимся тем, что бутиролактон и изобутилглицидовый эфир в мольном соотношении 1:1 до 2:1 в тетрахлорметане в качестве растворителя при 30°C в течение 5 часов в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ в качестве катализатора превращают в спироортоэфир 2-изобутилоксиметил-1.4.6-триокса-спиро-[4.4]-нонан. Полученный таким образом 2-изобутилоксиметил-1.4.6-триокса-спиро-[4.4]-нонан далее согласно изобретению полимеризуется или один или с долей до 30 мольных процентов растворенного в нем и

получаемого по DD-WPC 08G/234816-5 2,2-бис-(1.4.6-триокса-спиро-[4.4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропана в присутствии $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ в количестве с 1 вес.% до 3 вес.% относительно количества спироортоэфира при 80 до 100°C в течение 6 до 8 часов. При этом способе согласно изобретению достигается стабильность при хранении исходной смеси мономеров, составляющая некоторые недели, без того, чтобы встречались выделения кристаллов или другие помутнения. Исходные мономеры и смеси мономеров не гигроскопичны. Жизнеспособность исходной смеси полимеризации составляет больше 72 часов, время гелеобразования при 100°C все еще около 1 часа. Полимеризация происходит при полном превращении мономеров и приводит к высоким молекулярным массам сложных полиэфиров, которые кроме того полностью бесцветны и оптически прозрачны. Общее объемное сжатие во время гелеобразования и сшивания в зависимости от соотношений компонентов смеси мономеров составляет 1 до 1,6%. Полученные таким образом сложные полиэфиры имеют малое напряжение и они гибки в широкой области температур. Они нечувствительны к образованию микротрещин и устойчивы к резкому изменению температуры, напр. в области с -40°C до +80°C.

Оптические детали из стекла, склеенные при помощи способа согласно изобретению, как линзы, плоские пластины и подобные оптические детали при комнатной температуре механически неразъемны. В случае необходимости их можно разъединить нагреванием до 150°C в течение нескольких минут или обработкой кипящим хлороформом.

Примеры конкретного выполнения:

Изобретение подробнее поясняется при помощи следующих примеров конкретного выполнения.

Пример 1.

172 г (2 моль) бутиролактона растворяют в 600 мл тетрахлорметана и смешивают с 6 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. При перемешивании добавляют по каплям 260 г (2 моль) изобутилглицидового эфира при 30°C в течение 2 часов, затем дают возможность дополнительной реакции в течение 3 часов и смешивают с 300 мл 10%-ного NaOH для того, чтобы разрушить катализатор.

Органическую фазу отделяют, сушат с K_2CO_3 и дистиллируют. Сначала удаляют растворитель, потом остаток фракционируют в вакууме. Получают 250 г спироортоэфира 2-изобутилоксиметил-1.4.6-триокса-спиро-[4.4]-нонан в качестве прозрачной жидкости.

Точка кипения: 72 до 74°C/33 мПа

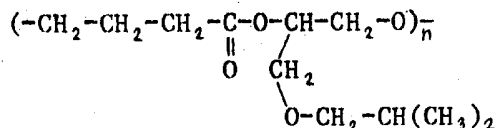
$n_D^{20} = 1,4438$; $\rho^{20} = 1,0383 \text{ г.см}^{-3}$

С H_{20}O_4 вычислено: С 61,09% Н 9,32%

(216,24) найдено: С 60,93% Н 9,39%

Одинаковые результаты получаются и при использовании 130 г (1 моль) изобутилглицидового эфира.

В 10 г 2-изобутилоксиметил-1.4.6-триокса-спиро-[4.4]-нонана при 40 до 50°C при перемешивании растворяют 0,1 г $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$. Эта готовая к употреблению исходная смесь полимеризации в закрытом сосуде способна к применению 3 дня и полимеризуется при 100°C в течение 8 часов в закрытом формовочном сосуде или как клеевой слой между оптическими деталями образуя бесцветный, оптически прозрачный сложный полиэфир с малым напряжением общей формулы



где $n=10$ до 15 и общая объемная усадка составляет $1,6\%$.
Температура стеклования (T_g) сложного полиэфира составляет -35°C , его плотность $\rho^{20} = 1,055 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Пример 2

Раствор $20,506 \text{ г}$ ($0,04$ моль) $2,2$ -бис-($1.4.6$ -триокса-спиро-[4.4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропана - полученного по DD-WP C 08G/234816-5 - в $25,95 \text{ г}$ ($0,12$ моль) 2 -изобутилоксиметил- $1.4.6$ -триокса-спиро-[4.4]-нонана - полученного как указано в примере 1 - смешивают с $0,75 \text{ г}$ $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$. Инициатор растворяют при 40 до 50°C и перемешивании и исходная смесь полимеризации, окрашенная в желтый цвет, которая при комнатной температуре в закрытом сосуде сохраняет способность к применению в течение нескольких дней, затем полимеризуется при 100°C в течение 6 часов в закрытом формовочном сосуде или как клеевой слой между оптическими деталями. Возникнутый сложный полиэфир - бесцветный и оптически прозрачный. Плотность составляет $\rho^{20} = 1,117 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Общая объемная усадка во время процесса полимеризации составляет около 1% .

Формула изобретения

Способ получения сложных полиэфиров с малым напряжением из спироортоэфиров, отличающийся тем, что превращают бутиролактон и изобутилглицидовый эфир в мольном соотношении $1:1$ до $2:1$ в тетрахлорметане в качестве растворителя при 30°C в течение 5 часов в присутствии $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ в качестве катализатора и так полученный 2 -изобутилоксиметил- $1.4.6$ -триокса-спиро-[4.4]-нонан полимеризуется или один или с долей до 30% мольных процентов растворенного в нем $2,2$ -бис-($1.4.6$ -триокса-спиро-[4.4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропана в присутствии $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ в количестве с 1 вес.% до 3 вес.% относительно количества спироортоэфира при 80 до 100°C в течение 6 до 8 часов.

Аннотация

Способ получения сложных полиэфиров с малым напряжением. Цель изобретения - технически использовать очень малое объемное сжатие спироортоэфиров для получения сложных полиэфиров с малым напряжением избегая недостатков при известных до сих пор полимеризациях спироортоэфиров.

Задача - указать способ, при помощи которого возможно подвергать полимеризации просто манипулируемые, стабильные и легко получаемые спироортоэфиры образуя сложные полиэфиры с малым напряжением решается тем, что 2 -изобутилоксиметил- $1.4.6$ -триокса-спиро-[4.4]-нонан, полученный из бутиролактона и изобутилглицидового эфира, полимеризуется или один или с долей до 30 мольных процентов $2,2$ -бис-($1.4.6$ -триокса-спиро-[4.4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропана в присутствии $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$. Полученные согласно изобретению сложные полиэфиры могут найти применение в оптической промышленности в качестве оптически прозрачных полимерных формовочных материалов, прецизионного клея или в качестве структурных клеев.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по делам изобретений и патентов ГДР.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polyesterů s malým pnutím ze spiroorto-esterů, vyznačující se tím, že se nechá reagovat butyrolakton a izobutylglycidový ester v molárním poměru 1 : 1 až 2 : 1 v tetrachlormetanu jako rozpouštědle, při 30 °C po dobu 5 hodin v přítomnosti $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ jako katalyzátoru, a vzniklý 2-izobutyloximetyl-1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan se polymeruje buď samotný nebo s podílem do 30 % mol. v něm rozpouštěného 2,2-bis-/1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan-2-metyloxifenyl/propanu v přítomnosti $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ v množství 1 % hmot. až 3 % hmot. vztaženo k spiroortoes-teru, při 80 až 100 °C po dobu 6 až 8 hodin.