

PATENTSCHRIFT 151 314

Patentbibliothek
des AEP

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 151 314 (44) 14.10.81 Int. Cl.³ 3(51) C 08 G 65/10
(21) WP C 08 G / 221 627 (22) 06.06.80

(71) siehe (72)

(72) Haase, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem.; Klemm, Elisabeth, Dr.
Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Friedrich-Schiller-Universität Jena, Direktorat für Forschung,
BfN, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4

(54) Verfahren zur Herstellung von polymeren Esterethern durch
Ringöffnungspolymerisation

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Esterethern durch Ringöffnungspolymerisation, die als transparente Medien Anwendung in der optischen Industrie finden können. Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, lösungsmittelfrei spirocyclische Orthoester der allgemeinen Formel I zu farblosen bis schwachgelben, homogenen polymeren Esterethern II umzusetzen, die in verschiedenen Lösungsmitteln löslich sind. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass spirocyclische Orthoester der allgemeinen Formel I lösungsmittelfrei mit einem Initiatorsystem, bestehend aus einer Kombination von Triarylsulfonium-tetrafluorborat bzw. Diaryliodonium-tetrafluorborat des allgemeinen Typs $Ar_3 S^+ BF_4^-$ bzw. $Ar_2 J^+ BF_4^-$ unter Zusatz von Benzpinakol bei 80 - 100 °C zu farblosen, homogenen Polyesterethern der allgemeinen Formel II polymerisiert werden. Die Katalysatorkomponenten Diaryliodonium-tetrafluorborat/Benzpinakol können im Molverhältnis 1:10 bis 2:1 eingesetzt werden. -Formel I und II-



Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von polymeren Esterethern durch Ringöffnungspolymerisation

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Esterethern durch Ringöffnungspolymerisation, die als transparente Medien Anwendung in der optischen Industrie finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist ein Verfahren zur Polymerisation von spirocyclischen Orthoestern bekannt, bei dem das Monomere bei unterschiedlichen Temperaturen mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ umgesetzt wird.

Bei einer solchen Arbeitsweise entstehen jedoch - in Abhängigkeit von der eingesetzten Initiatorkonzentration - gelbe bis tieforangene Produkte, wobei die Transparenz durch auftretende Trübungen gestört ist. Nach diesem Verfahren wird nur ein geringer Umsatz erzielt, und die Produkte haben niedere Molekülmassen. Sie enthalten noch unumgesetzte Ausgangsverbindung, die aus dem Produkt auskristallisiert oder ausschwitzt. Außerdem ist das Produkt durch Reste und/oder Umsetzungsprodukte des Initiators verunreinigt, wie beispielsweise tertiäre Oxoniumsalze der Fluorborsäure, die dann die Farbigkeit bewirken können. Einen wesentlichen Nachteil des Verfahrens stellen unter praktischen Bedingun-

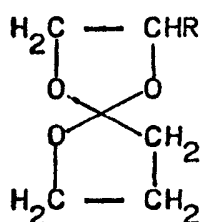
gen die Schwierigkeiten bei der Dosierung des Initiators und bei der homogenen Vermischung der Reaktionspartner dar.

Ein anderes bekanntes Verfahren beruht auf der lichtinduzierten Polymerisation von 1.4.6-Trioxa-spira-[4.4]-nonan mit Aryliodoniumsalzen. Dabei wird jedoch nur eine 50prozentige Ausbeute erreicht, wodurch die Verwendung des Polymeren für optische Zwecke infolge des hohen Gehaltes an unumgesetztem Monomeren sehr stark eingeschränkt ist. Ein weiterer Nachteil ist häufig die Schwerlöslichkeit der verwendeten Aryliodoniumsalze im Monomeren. Um eine homogene Verteilung des Initiators im Monomeren zu erzielen, ist deshalb häufig der Zusatz von Lösungsmitteln, vorzugsweise von Methylenchlorid, erforderlich.

Die Lösungsmittel stören bei der Anwendung in der optischen Industrie, und sie können nur durch zeitaufwendiges Behandeln im Hochvakuum vollständig aus dem Polymerisat entfernt werden.

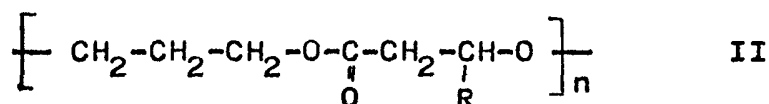
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, lösungsmittelfrei spirocyclische Orthoester der allgemeinen Formel I zu farblosen bis schwachgelben, homogenen polymeren Esterethern II umzusetzen, die in verschiedenen Lösungsmitteln löslich sind.



I

R = H, CH₃, Phenyl, Cyclohexyl,
CH₂Cl, CH₂Oalkyl, CH₂Oaryl,
CH₂OCycloalkyl, CH₂OBenzyl



II

Darlegung des Wesens der Erfindung

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man einen spirocyclischen Orthoester der Formel I, vorzugsweise 2-Phenoxymethyl-1.4.6-trioxa-spiro-[4.4]-nonan, mit einem Initiatorsystem, bestehend aus einer Kombination von Triarylsulfonium- bzw. Diaryliodonium-tetrafluorborat des Typs $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{BF}_4^-$ bzw. $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$, vorzugsweise Diaryliodonium-tetrafluorborat, und Benzpinakol versetzt und für 1 bis 8 Stunden auf 80 - 100 °C erwärmt.

Die Menge des Initiatorgemisches beträgt vorteilhaft zwischen 0,5 und 10 Mol-% bezogen auf die Menge des eingesetzten Monomeren. Die Initiatorbestandteile Triarylsulfonium- bzw. Diaryliodonium-tetrafluorborat und Benzpinakol werden im Molverhältnis 1 : 10 bis 2 : 1 eingesetzt.

Die Initiatoren sind gut handhabbar und sie können, ohne daß besondere Vorkehrungen zum Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu treffen sind, eingewogen werden. Dagegen setzt die unmittelbare Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Katalysator bei der Dosierung und Zugabe strikten Feuchtigkeitsausschluß voraus und schränkt dadurch die Anwendungsbreite des Verfahrens stark ein.

Das Benzpinakol wirkt außerdem löslichkeitsfördernd für das Diaryliodonium-tetrafluorborat im spirocyclischen Orthoester und erleichtert damit wesentlich die Homogenisierung des Reaktionsgemisches zu Beginn der Umsetzung. Das im Reaktionsverlauf gebildete Benzophenon wirkt darüber hinaus als UV-Stabilisator für die gebildeten polymeren Esterether oder ihre Mischungen mit anderen Polymeren.

Bei der dargelegten Verfahrensweise entstehen farblose bzw. schwachgelbe, homogene, lösliche Polymere, bei denen dünn-schichtchromatographisch keine Monomere mehr nachweisbar sind. Strukturbedingt besitzen diese Polymere Glasübergangstemperaturen kleiner 25 °C, so daß sie besonders als elastische Komponente für Polymerblends geeignet sind.

Ausführungsbeispiel

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden 21,26 g 2-Phenoxy-methyl-1.4.6-trioxa-spiro-[4.4]-nonan, 1,84 g Diphenyliodonium-tetrafluorborat und 1,83 g Benzpinakol unter Rühren und Luftausschluß (Argon) auf 80 °C für etwa 30 Minuten erwärmt. Dabei entsteht eine farblose, homogene Schmelze, in der das Initiatorsystem glatt gelöst ist.

Anschließend wird das Gemisch 4 Stunden auf 90 °C bis 100 °C erwärmt, wobei schon nach kurzer Zeit die Polymerisation unter leichter Gelbfärbung einsetzt. Nach Beendigung der Umsetzung liegt das Polymerisat als hochviskose, homogene Masse in nahezu quantitativer Ausbeute vor. Das erhaltene Polymerisat kann allein oder im Gemisch mit anderen Polymeren (Polymerblends) für optische Zwecke verwendet werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlorethan und Aceton sehr gut löslich.

Die vergleichende dünnschichtchromatographische Untersuchung einer 5-Gew.-%igen Lösung des Polymerisates in Chloroform an Kieselgel G-Platten, Laufmittel n-Hexan : Aceton = 15 : 5, Detektion mit 5 % I_2 in Methanol, ergibt keinen Hinweis auf noch vorhandenen unumgesetzten spiro-Orthoester.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von polymeren Esterethern durch Ringöffnungspolymerisation spirocyclischer Orthoester der allgemeinen Formel I dadurch gekennzeichnet, daß lösungsmittelfrei mit einem Initiatorsystem, bestehend aus einer Kombination von Triarylsulfonium-tetrafluorborat bzw. Diaryliodonium-tetrafluorborat des allgemeinen Typs $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{BF}_4^-$ bzw. $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$, vorzugsweise mit Diphenyliodonium-tetrafluorborat, unter Zusatz von Benzpinakol bei 80 - 100 °C polymerisiert wird und farblose, homogene Polyesterether der allgemeinen Formel II entstehen.
2. Verfahren nach Punkt 1. dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponenten Diaryliodonium-tetrafluorborat/ Benzpinakol im Molverhältnis 1 : 10 bis 2 : 1 eingesetzt werden.