

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01804599.5

[51] Int. Cl.

C08G 2/28 (2006.01)

C08G 2/18 (2006.01)

C08G 2/08 (2006.01)

B29C 47/76 (2006.01)

B29C 47/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100362033C

[22] 申请日 2001.2.2 [21] 申请号 01804599.5

[30] 优先权

[32] 2000. 2.10 [33] DE [31] 10006037.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/001135 2001.2.2

[87] 国际公布 WO2001/058974 德 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.6

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·穆斯 R·安德利克

G·埃格伯斯 M·科瑞斯舍

M·罗斯 M·罗斯

[56] 参考文献

US5587449A 1996.12.24

US4850835A 1989.7.25

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 隗永良 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

聚甲醛的制备方法

[57] 摘要

在阳离子引发剂的存在下，并且如需要，在调节剂的存在下，通过单体的本体聚合制备聚甲醛均聚或共聚物的连续方法，其中在聚合过程中，单体和聚合物均以熔融形式存在，如需要，其后对聚合物进行灭活处理，将熔体卸出、冷却并造粒，该方法包括在升高的压力下和在液体存在下将聚合物卸出、冷却并造粒。

1. 在阳离子引发剂的存在下，并且如需要，在调节剂的存在下，通过单体的本体聚合连续制备聚甲醛均聚或共聚物的方法，其中在聚合过程中，单体和聚合物均以熔融形式存在，如需要，其后对聚合物进行灭活处理，将熔体卸出、冷却并造粒，其中所述连续制备聚甲醛均聚或共聚物的方法包括在升高的压力下和在液体存在下将聚合物卸出、冷却并造粒。

2. 权利要求1的方法，其中还包括将聚合物与液体分离的步骤，如需要，再进行灭活处理。

3. 权利要求1或2的方法，其中压力在1.2至200巴之间。

4. 权利要求1或2的方法，其中液体由水或由油或由水与油的混合物组成。

聚甲醛的制备方法

本发明涉及改进的制备聚甲醛的连续方法。

众所周知，可在阳离子引发剂的存在下通过单体的连续本体聚合制备甲醛聚合物。这种聚合通常在捏和机或在挤出机中进行。这里的温度分布可以使得所得的甲醛聚合物呈固体状态（DE-A 1 161 421、DE-A 1 495 228、EP-A 1 720 358、EP-A 3 018 898），或是呈熔体（DE-A 3 147 309）。生产的固态聚合物的进一步处理是已知的，为此可参见 DE-A 3147309、DE-A 3628561、EP-A 678535、EP-A 699965 和 DE-A 4423617。

作为熔体生产的聚合物在下游脱挥发和精制反应器中进行进一步的处理。为此，将熔化物直接由挤出机输送至反应器，在这些步骤之间没有任何相改变（DE-A 3 147 309）。在此下游反应器中，聚合物的不稳定链端发生热降解。未转化的单体和在热降解中产生的分解产品，特别是甲醛，通过蒸发脱出的情况几乎全部出现在排空的挤出机中。

由于使用的单体通常没有完全转化成聚合物，当熔体上的压力降至大气压，其蒸气压对聚合物熔体就有发泡作用（参见 DE-A 3 147 309）。

因此，本发明的目的是提供一种改进的制备聚甲醛的连续方法，与先有技术相比，它具有下列优点：

在脱挥发成分过程中形成泡沫的趋势应被降低，在造粒过程中粉末的产生应被降至最小。颗粒应该是紧密的。在最后挤出机中的物料通过量应该提高而能量消耗应该降低。

我们发现在阳离子引发剂的存在下，并且如需要，在调节剂的存在下，通过单体的本体聚合制备聚甲醛的均聚或共聚物的连续方法可实现上述目的，其中在聚合过程中，单体和聚合物均以熔融状态存在，如需要，其后对聚合物进行灭活处理，将熔体卸出、冷却并造粒，该方法包括在升高的压力下和在液体的存在下卸出聚合物、对聚合物进行冷却并造粒。

原则上，可在任何高混合效率的螺旋机器上实施此方法。优选的设备

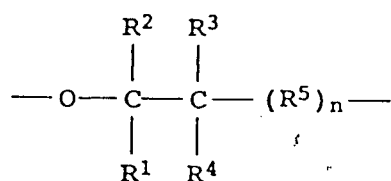
为挤出机、Buss 捏和机和带有或不带静止混合部件的流动管，优选双螺旋挤出机。

在新方法的第一步中，聚甲醛的均聚或共聚物优选在加热区进行熔化。此类聚合物是本领域的技术人员熟知的，并在文献中已有描述。

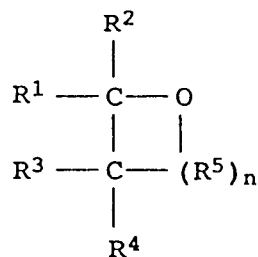
这些聚合物在其聚合物主链中通常含有至少 50mol% 的 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元。

均聚物一般通过聚合甲醛或三氧杂环己烷进行制备，优选在合适催化剂的存在下进行。

就本发明而言，优选聚甲醛共聚物、特别是那些除含有 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元外，还含有至高达 50mol%、优选 0.1 至 20mol%、特别是 0.3 至 10mol%、特别优选 2 至 6mol% 下面所示重复单元的聚甲醛共聚物，



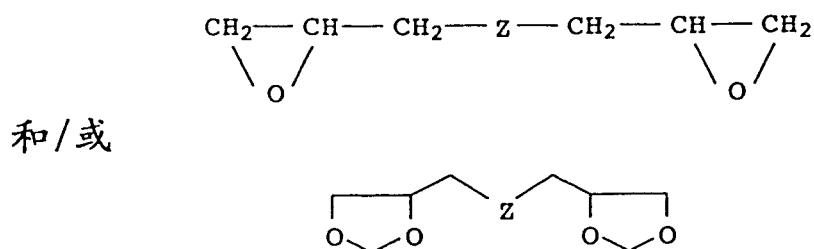
其中， R^1 至 R^4 彼此独立地为氢、 C_1 - C_4 -烷基或含 1 至 4 个碳原子的卤代烷基， R^5 为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 C_1 - C_4 -烷基或 C_1 - C_4 -卤代烷基取代的亚甲基或相应的甲醛基团， n 为 0 至 3。这些基团通过环醚的开环引入共聚物中是有利的。优选的环醚具有化学式：



其中 R^1 至 R^5 和 n 的定义如上。作为例子可提及的环醚有环氧乙烷、1, 2-环氧丙烷、1, 2-环氧丁烷、1, 3-环氧丁烷、1, 3-二氧杂环己烷、1, 3-二氧杂环戊烷和 1, 3-二氧杂环庚烷，也可提及作为共聚单体的有线性低聚和聚

缩甲醛如聚二氧杂环戊烷或聚二氧杂环庚烷。

其它合适的甲醛三元共聚物是那些，例如，通过反应三氧杂环己烷、上述一种环醚和第三种单体、优选下列化学式的双官能化合物制备的三元共聚物，



其中 Z 为化学键 -O- 或 -OR- (R=C₁-C₈ 亚烷基或 C₂-C₈-环亚烷基)。

此类优选单体为缩水甘油、二环氧甘油醚和由缩水甘油基化合物与甲醛、二氧杂环己烷或三氧杂环己烷按 2: 1 的摩尔比制备的二醚以及由 2 摩尔缩水甘油基化合物和 1 摩尔含 2 至 8 个碳原子的脂族二醇制备的二醚，例如，乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,3-环丁二醇、1,2-丙二醇或 1,4-环己二醇的二环氧甘油醚，在此作为例举。

制备上述均聚和共聚物的方法是本领域的技术人员熟知的，并在文献中有描述，因此在此进一步的细节描述是多余的。

优选的聚甲醛共聚物的熔点至少为 150℃ 和其分子量(重均)M_w 在 5000 至 200,000 之间、优选在 7000 至 150,000 之间。

特别优选端基团稳定的聚甲醛聚合物，它们在链端具有 C-C 键。

熔融聚合物导致随之而来的聚合中熔体热合，因而挥发性组分保留在挤出机中。将上述单体或这些单体的混合物一起或与阳离子引发剂先后加入到聚合物熔体中。在进料过程中反应混合物的温度优选在 62℃ 至 114℃ 之间、特别是在 70℃ 至 90℃ 之间。

新方法优选用于三氧杂环己烷的均聚或共聚。不过，上述任何单体，例如，包括四氧杂环己烷可用作单体。

单体如三氧杂环己烷优选熔融地并且通常在 60℃ 至 120℃ 之间进行进

料。因为聚合通常是放热的，所以仅需要在新方法开始时提供能量熔化聚合物。然后产生的聚合热足以熔化形成的聚甲醛均聚物或共聚物。

如需要，通过使用常规的（三氧杂环己烷）聚合调节剂可将聚合物的分子量调至希望值。可能的调节剂是缩醛和分别为一元醇的缩甲醛、醇本身以及一般不能完全避免并作为链转移剂行使功能的少量水。调节剂的用量在 10 至 10,000ppm 之间、优选在 100 至 1000ppm 之间。

使用的引发剂为常规的阳离子（三氧杂环己烷）聚合引发剂。合适的引发剂为诸如氟化或氯化烷基-或芳基磺酸如三氟甲磺酸之类的质子酸或诸如四氯化锡、五氟化砷、五氟化磷或三氟化硼之类的路易斯酸，或是其配合物和盐类化合物如三氟化硼醚合物和六氟磷酸三苯基甲酯。催化剂的用量在约 0.01 至 1000ppm 之间、优选在 0.05 至 10ppm 之间。一般建议以稀释形式、优选以 0.005 至 5wt% 的浓度加入催化剂。可用于此目的的溶剂为惰性化合物如脂族或环脂族烃、卤代脂族烃、乙二醇醚等。

单体、引发剂和，如需要，调节剂可以任何希望的方式进行预混合，或彼此分开加入聚合反应器中。也可沿反应器设置共聚单体进料点。

根据本发明，聚合区温度和压力的选择应使得单体和聚合物是熔融的。例如，三氧杂环己烷在约 60 至 65℃ 之间熔化，在大气压下其沸点为 115℃。因为聚合温度较高，聚合一般在升高的压力、优选 1.5 至 500 巴、特别是 5 至 50 巴下进行。在反应条件下，三氧杂环己烷与约 1.5 至 2% 的甲醛保持平衡，在密封体系内至少其部分作为气体存在。甲醛均聚物的熔点约为 176℃，如果引入大量的共聚单体，熔点可降至约 150℃，并可通过未转化的三氧杂环己烷进一步降低。聚合反应器中熔体的温度应该不超过 300℃，因为在高温下，甲醛聚合物分解。特别优选的温度范围在 150 至 200℃ 之间。单体/聚合物混合物的熔化温度很难准确测定，但是通过聚合反应器的外部温度可得到一些暗示。重要的是在熔融状态下生产聚合物。

聚合混合物在聚合区的停留时间优选在 0.1 至 20 分钟之间、特别是 0.4 至 5 分钟之间。聚合优选进行到至少为 30%、特别是 60% 以上的转化率。在有利的条件下，也可能达到 80% 及以上的转化率。

优选在聚合后，没有发生任何相变化，立即使聚合混合物灭活。

一般通过将灭活剂加入聚合熔体中进行催化剂残留物的灭活。合适灭活剂的例子是氨、脂族或芳族胺、醇、作为碱反应的盐如碳酸钠或硼砂，或水。其加入到聚合物中的量优选不超过 1wt%。

聚合反应器与灭活反应器的空间分隔应该是聚合物/单体熔体可彼此之间无阻碍地移动，但是灭活剂穿入到聚合反应器的情况应得到有效防止。通过引入的局部增加熔体流速的颈缩，例如在使用挤出机的情况下，通过熔体流动限制器，进行分隔。灭活反应器的设计应该使得在短时间内聚合物/单体熔体能完全混合。在挤出机的情况下，实践中可通过引入特别的捏和部件或反混部件取得此效果。灭活反应器中的温度优选在 150 至 300℃ 之间。也可在灭活反应器中将稳定剂直接加至熔体上，优选与灭活剂一起加入。

在新方法的另一优选实施方案中，也可直到进行下述的加压造粒前才进行灭活，例如，通过将材料喷洒在粗聚甲醛颗粒上。

在新方法中，熔体被卸出、冷却并造粒，在此，重要的是在升高的压力下以及在液体的存在下将聚合物卸出、冷却并造粒。

已知的加压造粒的合适设备的例子为具有静压力（产生于液体柱）的垂直排列管和带有截面收缩的管，因为经济原因（消耗液体），特别优选环形排列管。

卸料设备（切割室）中的压力基本取决于所用单体的蒸气压，并且在聚合物熔体卸出的温度下应高于此蒸气压。

切割室中的压力是选择排列在切割室和离心机之间的管线的函数。管线系统中的压降基本上由截面积、长度、管中弯头的数目和性质、截面变化和流量决定。优选通过使用长管线得到高压。

压力一般在 1.2 至 200 巴之间、优选在 2 至 50 巴之间。特别合适的液体是具有高热容量且无毒的液体，例如诸如石蜡油之类的油或诸如道氏热载体或 Marlo 热载体之类的热导油。

优选的液体是水。

液流的温度一般在 20 至 95℃ 之间、特别是在 35 至 75℃ 之间。液流对熔体进行冷却（无单体逸出）。为了将材料从卸料口排出，可使用，例如，

转刀或切割转片，它们优选施加在卸料口上。

然后使用合适的设备如离心机（转动离心机篮）或旋风分离器或冲击干燥器对液体/颗粒混合物进行分离。

在液体中的停留时间优选在 0.1 秒至 4 分钟之间、优选在 0.55 秒至 2 分钟之间、特别是在 1 至 40 秒之间。

有利的是将液体重新引入回路，将颗粒进行进一步干燥，如需要，也可将颗粒进行初步的脱挥发成分处理。

为此，使用合适的设备如流化床干燥器、热空气干燥器或真空干燥器，或是使用这些干燥器的组合。辐射干燥器（红外辐射或微波）也是已知的。在这些过程中，提供能量给颗粒，用于加热颗粒并进一步除去残余液体以及未反应的单体。

此过程中，颗粒的温度在 25 至 150℃ 之间、优选在 65 至 120℃ 之间。

在新方法的一个优选实施方案中，对粗聚甲醛进行初步的脱挥发成分处理，从而增加在最后挤出机中的物料通过量。

新方法得到几乎完全为球形的紧密颗粒，避免如在先有技术中的产生粉末和起泡。然后可将所得的聚甲醛聚合物以常用的添加剂如稳定剂、橡胶、填充剂等进行进一步加工。