

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

130 428

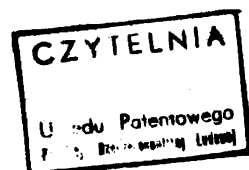
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 12 02 (P. 228210)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 06 07

Opis patentowy opublikowano: 1985 09 14



Int. Cl.³ C08G 2/24

Twórcy wynalazku: Jerzy Fejgin, Henryk Ryszawy, Roman Jezior,
Antoni Stachowski, Andrzej Bykiewicz, Witold Majewski,
Grażyna Dmowska, Janusz Lusztyk

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych termostabilnych poliacetali

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych termostabilnych poliacetali przez kationową roztworowo-strącaniową kopolimeryzację trioksanu z dioksolanem w obecności politlenku etylenu jako modyfikatora stabilizującego wielkość cząstek wytrącającego się poliacetalu i zapobiegającego aglomeracji tych cząstek.

Poliacetale te znajdują zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne w licznych gałęziach gospodarki narodowej, jak np. przemysł: maszynowy, motoryzacyjny lub elektrotechniczny, do wyrobu precyzyjnych detali maszyn i urządzeń.

Znane są metody wytwarzania wielkocząsteczkowych termostabilnych poliacetali przez kationową kopolimeryzację trioksanu z monomerami heterocyklicznymi, spośród których najczęściej stosuje się cykliczne etery i acetale, a spośród tych ostatnich - szczególnie dioksolan. Dioksolan zwiększa termostabilność powstających poliacetali dzięki wprowadzaniu do łańcucha głównego obok wiązań acetalowych C-O znacznie bardziej odpornych termicznie wiązań C-C.

Znany jest sposób prowadzenia kopolimeryzacji w środowisku obojętnego chemicznie związku, będącego rozpuszczalnikiem trioksanu i dioksolanu, a nie rozpuszczającego powstającego w wyniku kopolimeryzacji poliacetalu. Taka kopolimeryzacja nosi nazwę roztworowo-strącaniowej.

Czynnikiem utrudniającym prowadzenie roztworowo-strącaniowej kopolimeryzacji trioksanu z dioksolanem jest zbrylanie się powstającego produktu w końcowych etapach reakcji na skutek aglomeracji wytrącających się cząstek kopolimeru. Znany jest skuteczny sposób przeciwdziałania zbrylaniu się kopolimeru powstającego w wyniku kationowej roztworowo-strącaniowej kopolimeryzacji trioksanu z cyklicznymi komonomerami, jakim jest dioksolan, polegający na dodawaniu do mieszaniny reakcyjnej niejonowych środków powierzchniowo-czynnych (polski opis patentowy nr 57 936). Korzystne jest według tego sposobu stosowanie jako niejonowego środka powierzchniowo-czynnego politlenku etylenu o masie cząsteczkowej 2000 do 100 000 w ilości od 0,5% do 5% wag. w stosunku do użytego trioksanu.

Podstawowym czynnikiem, decydującym o użytkowych właściwościach poliacetali otrzymywanych w wyniku kationowej kopolimeryzacji trioksanu z dioksolanem, jest ich masa cząsteczkowa, związana bezpośrednio ze wskaźnikiem szybkości płynięcia, będącym ważną przetwórczą cechą tych produktów. Wartość wskaźnika szybkości płynięcia stanowi kryterium, według którego dzieli się poliacetale na poszczególne gatunki, przezna-

czone do przetwarzania metodą wytlaczania lub wtrysku, do wyrobu detali grubościennych albo cienkościen-
nych, o kształtach prostych lub skomplikowanych.

Masę cząsteczkową kopolimerów uzyskiwanych w wyniku kationowej kopolimeryzacji triksanu z dioksolanem reguluje się według znanych sposobów za pomocą dodatku do środowiska procesu bardzo małych ilości (rzędu 0,005% - 0,1% wagowych w stosunku do użytego triksanu) specjalnych regulatorów, takich jak metylal, etylal, metanol lub bezwodnik octowy. Równocześnie jednak woda, obecna zawsze jako zanieczyszczenie środowiska reakcyjnego, wprowadzana wraz z surowcami, powoduje przypadkowe i niezamierzone zmniejszenie regulowanej masy cząsteczkowej (wzrost wskaźnika szybkości płynięcia) kopolimerów triksanu z dioksolanem powstających w wyniku kationowej kopolimeryzacji tych monomerów. Jest to skutek niepożądanego ubocznego reakcji przeniesienia łańcucha, przebiegającej pomiędzy cząsteczkami wody i rosnącymi makrocząsteczkami poliacetalu, powodującej przedwczesne zakończenie wzrostu tych makrocząsteczek.

Zjawisko to nakłada się na pozytywny wpływ regulatorów masy cząsteczkowej i narusza przewidywaną prawidłowość pomiędzy ilością wprowadzanego regulatora a wskaźnikiem szybkości płynięcia powstającego poliacetalu. Ponadto utrudnia ono otrzymywanie poliacetalu o odpowiednio dużej masie cząsteczkowej (małym wskaźniku szybkości płynięcia), wymaganych np. do przetwórstwa metodą wytłaczania. Niedogodność ta występuje szczególnie jaskrawo przy zastosowaniu politlenku etylenu jako modyfikatora przebiegu kationowej roztworowo-strącenkowej kopolimeryzacji triksanu z dioksolanem.

Znane są metody odwadniania zarówno tych monomerów, jak i związków służących jako środowisko reakcji, np. cykloheksanu. Tak więc w prosty sposób poprzez rektyfikację uzyskuje się triksan zawierający zaledwie 0,003 - 0,004% H_2O , dioksolan zawierający 0,008 - 0,016% H_2O i cykloheksan zawierający 0,002 - 0,003% H_2O . Kłopotliwe i mało skuteczne jest natomiast odwadnianie politlenku etylenu. Jest to polimer hydrofilowy o dużej lepkości w stanie stopionym i mało odporny na temperatury przekraczające $100^{\circ}C$. Nawet wielogodzinne ogrzewanie go w temperaturze $100^{\circ}C$ pod zmniejszonym ciśnieniem w cienkiej warstwie nie pozwala na odwodnienie poniżej zawartości 0,25 - 0,30% H_2O z wyjściowej zawartości 0,8 - 1,5% H_2O .

W ten sposób znaczna część szkodliwej wody, wprowadzanej wraz z surowcami do środowiska kationowej roztworowo-strącenkowej kopolimeryzacji triksanu z dioksolanem, pochodzi właśnie z politlenku etylenu. Zakłóca to oddziaływanie regulatorów masy cząsteczkowej i uniemożliwia otrzymywanie poliacetalu o szczególnie dużej masie cząsteczkowej (małym wskaźniku szybkości płynięcia).

Nieoczekiwanie stwierdzono, że niedogodność tę w procesie kopolimeryzacji eliminuje wprowadzona modyfikacja według wynalazku, dzięki której ilość wody wnoszonej przez politlenek etylenu do środowiska reakcji ulega wielokrotnemu zmniejszeniu, a tym samym ogólna niekorzystna dla procesu zawartość wody zostaje znacznie obniżona.

Modyfikacja ta polega na tym, że potrzebną do kopolimeryzacji ilość politlenku etylenu poddaje się odwadnianiu przed rozpoczęciem właściwego procesu kopolimeryzacji. Odwadnianie to polega na rozpuszczeniu politlenku etylenu w dioksolanie stosowanym w nadmiarze w stosunku do ilości dioksolanu biorącego udział w kopolimeryzacji z triksanem. Nadmiar ten wynosi 5-50% wagowych. Nadmiar oddestylowuje się z roztworu politlenku etylenu, przy czym wraz z dioksolanem oddestylowuje niemal całkowita ilość wody zawarta uprzednio w politlenku etylenu (dioksolan z wodą tworzy mieszaninę azeotropową). Pozostały roztwór zawierający politlenek etylenu rozpuszczony w przewidzianej do kopolimeryzacji z triksanem ilości dioksolanu poddaje się procesowi kopolimeryzacji w sposób znany. Oddestylowany nadmiar dioksolanu, po usunięciu z niego przedgonu w ilości około 30% wagowych i po uzupełnieniu świeżym dioksolanem, jest ponownie stosowany do rozpuszczenia kolejnej porcji politlenku etylenu.

Dzięki sposobowi według wynalazku można w wyniku kationowej roztworowo-strącenkowej kopolimeryzacji triksanu z dioksolanem w obecności politlenku etylenu uzyskiwać wielocząsteczkowe termostabilne poliacetale o bardzo dużych masach cząsteczkowych (małych wskaźnikach szybkości płynięcia) oraz w sposób powtarzalny regulować masę cząsteczkową (wskaźnik szybkości płynięcia) tych produktów za pomocą wprowadzania określonych ilości regulatorów.

Poniższe przykłady ilustrują sposób postępowania według wynalazku.

Przykład I. Do umieszczonej w elektrycznej łaźni grzejnej okrągłodennej kolby destylacyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w szklaną kolumnę o wysokości 50 cm wypełnioną pierścieniami Raschiga ϕ 7 mm z nasadką destylacyjną Liebiga wprowadza się 35 g politlenku etylenu (masa cząsteczkowa 20 000) o zawartości wody 1,5% oraz 120 g dioksolanu zawierającego 0,012% wody. Zawartość kolby ogrzewa się do całkowitego rozpuszczenia politlenku etylenu (temperatura $50-60^{\circ}C$), a następnie oddestylowuje z niej 50 g dioksolanu (temperatura wrzenia destylatu $74-75,5^{\circ}C$).

Do 5-szyjnej kolby o pojemności 1 l umieszczonej w termostacie i zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wlot gazu obojętnego, wprowadza się kolejno 96 g rektyfikowanego cykloheksanu (0,002% H_2O), 168 g świeżo rektyfikowanego stopionego ciekłego triksanu (0,004% H_2O) oraz 10,5 g ciekłego (ok. $50^{\circ}C$) pozostałego po oddestylowaniu nadmiaru dioksolanu roztworu politlenku etylenu w dioksolanie, zawierającego 0,016% H_2O . Mieszaninę reakcyjną, w której sumaryczna zawartość wody wynosi 0,004%, dogrzewa się

przy ciągłym mieszaniu do temperatury 57°C i dodaje w tej temperaturze 0,124 g kompleksu $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Kopolimeryzację prowadzi się w ciągu 60 minut w temperaturze 57-72°C przy mieszaniu w atmosferze bezwodnego azotu. Proces zakańcza się dodaniem do mieszaniny reakcyjnej 30 ml 5% metanolowego roztworu amoniaku. Kopolimer odsącza się, przemywa kilkakrotnie gorącą wodą, a na zakończenie metanolem i suszy w temperaturze 80°C do stałej masy (16 godzin). Uzyskuje się 145 g białego drobnoziarnistego proszku, który stabilizuje się dodatkiem 0,8% wagowych antyutleniacza o nazwie handlowej BKF i 0,4% wagowych dwucyjanodwuaamidu. Wskaźnik szybkości płynięcia kopolimeru wynosi 2,31 g/10min. (oznaczony w temperaturze 190°C pod obciążeniem 2160 G).

W doświadczeniu kontrolnym do kopolimeryzacji zamiast 10,5 g roztworu politlenku etylenu w dioksolanie wprowadza się oddzielnie 7 g dioksolanu (zawartość wody 0,010%) i 3,5 g politlenku etylenu wysuszonego uprzednio w warstwie o grubości 5 mm w suszarce próżniowej w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 100 hPa/75 mm Hg) w ciągu 8 godzin do zawartości 0,25% H_2O . Sumaryczna zawartość wody w wyjściowej mieszaninie wynosi 0,007%. Postępując w kopolimeryzacji w sposób opisany powyżej otrzymuje się 141 g kopolimeru o wskaźniku szybkości płynięcia 5,22 g/10 min.

P r z y k ł a d II. Postępując w kopolimeryzacji podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że wprowadza się dodatkowo 0,02 g metanolu, uzyskuje się 140 g kopolimeru o wskaźniku szybkości płynięcia 5,84 g/10 min.

P r z y k ł a d III. Postępując w kopolimeryzacji podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że wprowadza się dodatkowo 0,04 g metanolu, uzyskuje się 121 g kopolimeru o wskaźniku szybkości płynięcia 12,9 g/10 min.

P r z y k ł a d IV. Postępując podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że podczas wstępnej destylacji roztworu politlenku etylenu w dioksolanie oddestylowuje się 20 g dioksolanu zamiast 50 g dioksolanu, uzyskuje się 143 g kopolimeru o wskaźniku szybkości płynięcia 3,45 g/10 min.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wielocząsteczkowych termostabilnych poliacetali na drodze kationowej roztworowo-strąceniowej kopolimeryzacji trioksanu z dioksolanem w obecności politlenku etylenu jako modyfikatora, z n a m i e n n y t y m, że przed rozpoczęciem kopolimeryzacji politlenek etylenu w ilości niezbędnej do uczestnictwa w tym procesie poddaje się odwadnianiu, rozpuszczając go w dioksolanie użytym w nadmiarze w stosunku do ilości biorącej udział w kopolimeryzacji, następnie nadmiar dioksolanu oddestylowuje, a pozostały roztwór zawierający politlenek etylenu i resztę dioksolanu poddaje się kopolimeryzacji z trioksanem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się nadmiar dioksolanu wynoszący 5-50% wagowych w stosunku do dioksolanu biorącego udział w kopolimeryzacji.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że oddestylowany nadmiar dioksolanu, po usunięciu z niego przedgonu w ilości około 30% wagowych i po uzupełnieniu świeżym dioksolanem stosuje się do rozpuszczenia kolejnej porcji politlenku etylenu.