

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680026408.X

[51] Int. Cl.

C08G 2/10 (2006.01)

C08L 59/00 (2006.01)

C08J 11/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101228200A

[22] 申请日 2006.7.13

[21] 申请号 200680026408.X

[30] 优先权

[32] 2005.7.20 [33] DE [31] 102005034490.9

[86] 国际申请 PCT/EP2006/064175 2006.7.13

[87] 国际公布 WO2007/009925 德 2007.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.18

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·布林茨勒 K·策尔纳

C·施维泰 J·阿斯曼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 黄革生

权利要求书1页 说明书11页

[54] 发明名称

生产聚甲醛的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种以如下方式生产聚甲醛共聚物(POM)的方法: a) 使包含合适的主单体和共聚单体以及聚合引发剂和任选链调节剂的反应混合物聚合, b) 加入钝化剂和 c) 除去残留单体。本发明方法的特征在于在该方法的各段中, 反应混合物中的在 1013hPa 下熔点低于 60°C 的化合物的最大量为 0.1 重量%, 其中 POM、单体、共聚单体、聚合引发剂、钝化剂和链调节剂不计算在内。

1. 一种通过如下步骤制备聚甲醛共聚物(POM)的方法: a)使包含合适的主单体和共聚单体以及聚合引发剂和合适的话调节剂的反应混合物聚合, b)加入钝化剂和 c)除去残留单体, 其中在操作中的任何时刻存在于反应混合物中的在 1013hPa 下熔点低于 60℃的化合物的量不超过 0.1 重量%, 其中 POM、单体、共聚单体、聚合引发剂、钝化剂和调节剂不计算在内。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述化合物在 1013hPa 下的熔点低于 25℃。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述聚合以阳离子方式引发。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中将质子酸用作聚合引发剂。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中所述主单体选自三噁烷和其它环状或线性缩甲醛。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中将所述聚合引发剂在不伴随使用溶剂下加入所述反应混合物中。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中将所述钝化剂在不伴随使用溶剂下加入所述反应混合物中。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法, 其中将所述聚合引发剂以在部分量或全部量共聚单体中的溶液的形式加入所述反应混合物中。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法, 其中将所述钝化剂以在部分量主单体或共聚单体中的溶液或以在低聚或聚合 POM 中的溶液的形式加入反应混合物中。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法, 其中所述方法在不伴随使用溶剂下进行。
11. 一种制备聚甲醛共聚物(POM)的方法, 其包括借助根据权利要求 1-10 中任一项的方法制备聚合物, 然后加入 d)常规添加剂。
12. 一种可通过根据权利要求 1-10 中任一项的方法或通过根据权利要求 11 的方法获得的聚甲醛共聚物。

生产聚甲醛的方法

本发明涉及一种通过如下步骤制备聚甲醛共聚物(POM)的方法: a)使包含合适的主单体和共聚单体以及聚合引发剂和合适的话调节剂的反应混合物聚合, b)加入钝化剂和 c)除去残留单体, 其中在操作中的任何时刻存在于反应混合物中的在 1013hPa 下熔点低于 60℃的化合物的量不超过 0.1 重量%, 其中 POM、单体、共聚单体、聚合引发剂、钝化剂和调节剂不计算在内。

本发明进一步涉及一种制备聚甲醛共聚物(POM)的方法, 其包括借助首先提及的方法制备聚合物, 然后加入 d)常规添加剂。

本发明还涉及可借助两种方法得到的聚甲醛共聚物。

聚甲醛聚合物(POM, 也称作聚缩醛)通过使 1,3,5-三噁烷(简称为三噁烷)或另一甲醛源聚合而得到, 其中将共聚单体如 1,3-二氧戊环、1,3-丁二醇缩甲醛或氧化乙烯用于制备共聚物。聚合通常以阳离子方式进行; 为此, 将强质子酸如高氯酸, 或路易斯酸如四氯化锡或三氟化硼作为引发剂(催化剂)引入反应器。随后通常通过加入氨、胺、碱金属醇盐或其它碱性钝化剂而停止反应。

聚合中转化通常不完全; 相反, 粗 POM 聚合物仍包含高达 40%未反应单体。这类残留单体例如为三噁烷和甲醛以及使用的任何共聚单体。将残留单体在脱气装置中分离出来。经济上有利的是可将其直接且不经进一步提纯而再循环至聚合。

在制备 POM 中通常伴随使用溶剂。例如, 引发剂和活性剂通常以在溶剂中的稀释形式加入, 因为否则所需少量引发剂或钝化剂不能精确计量加入和/或不能均匀分布在反应器的内容物或反应混合物中。

当使已分离出的残留单体再循环时溶剂或其它添加剂可累积且由于这种累积而干扰方法, 或溶剂或其它添加剂可全部或至少以残留量保留在聚合物中且由于迁移、渗出或形成涂层而不利地影响由其生产的模制品。此

外，聚合可能受次级反应的不利影响。

专利 BE 702 357 建议在制备三噁烷共聚物中，以在环状缩甲醛如 1,3-二氧戊环，即共聚单体中的溶液加入引发剂三氟化硼。催化剂通过随后用水或碱性化合物处理粗聚合物而钝化。

根据 JP 11279245 的 Derwent 摘要 No. 1999-629313/54，三噁烷共聚物通过将三氟化硼在 1,3-二氧戊环中的混合物加入三噁烷而制备，引发剂通过用三乙胺水溶液处理 POM 而钝化，且洗涤并干燥 POM。

JP 11255853 的 Derwent 摘要 No. 1999-585962/50 和 JP 11060663 的 99-226243/19 公开了类似的方法但未详细描述钝化。

根据还未出版的 2004 年 9 月 30 日的德国专利申请 No. 102004057867.2，第 10 页，第 27-39 行，钝化剂以在三噁烷、二氧戊环或另一单体中或在载体物质如低聚或聚合 POM 中的溶液而加入。然而，根据第 6 页，第 9-15 行，催化剂以在溶剂如在环己烷或 1,4-二噁烷中的溶液而加入。

还未出版的 2005 年 3 月 16 日的德国专利申请 No. 102005012482.8 描述了一种制备 POM 的方法，其中质子给体的量小于 5000ppm。根据第 6 页，第 5-12 行，引发剂以在溶剂中的稀释形式而加入。

因此，引发剂(催化剂)或钝化剂使用方法中提及的的溶剂而加入。未描述完全不含溶剂的方法。

本发明的目的为纠正所述缺点。尤其是提供一种制备 POM 的改进方法。在本方法中，分离出的残留单体应优选能够直接且不经进一步提纯而再循环至聚合。

因此我们已找到了开头所定义的方法和开头所述的聚合物。本发明优选实施方案描述如从属权利要求所定义。所述的所有压力为绝对压力。

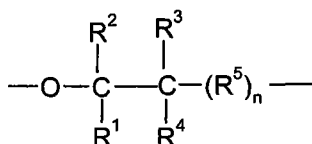
聚甲醛共聚物

聚甲醛共聚物(POM)本身是已知的且可市购。它们通常通过聚合作为主单体的三噁烷而制备；此外，伴随使用共聚单体。主单体优选选自三噁烷和其它环状或线性缩甲醛(formal)或其它甲醛源。

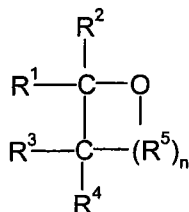
术语主单体意欲指这些单体在单体总量，即主单体和共聚单体总和中

的比例大于共聚单体在单体总量中的比例。

非常一般的是这类 POM 聚合物在聚合物主链中具有至少 50 摩尔%重复单元-CH₂O-。合适的聚甲醛共聚物尤其为不仅包含重复单元-CH₂O-，且包含至多 50 摩尔%，优选 0.01-20 摩尔%，尤其是 0.1-10 摩尔%，非常特别优选 0.5-6 摩尔%如下重复单元的聚甲醛共聚物：

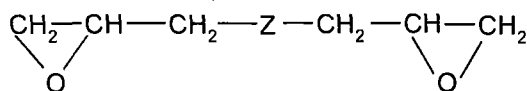


其中 R¹-R⁴各自相互独立地为氢原子、C₁-C₄烷基或具有 1-4 个碳原子的卤代烷基，且 R⁵为-CH₂-基、-CH₂O-基、C₁-C₄烷基取代的亚甲基或 C₁-C₄卤代烷基取代的亚甲基或相应的亚甲氧基，且 n 为 0-3。有利的是可通过使环醚开环而将这些基团引入共聚物。优选的环醚为具有下式的那些：

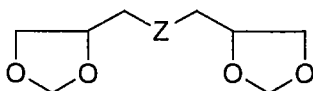


其中 R¹-R⁵和 n 如上所定义。可仅以举例的方式提及氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、1,2-氧化丁烯、1,3-氧化丁烯、1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环和 1,3-二氧杂环庚烷(=丁二醇缩甲醛，BUFO)作为环醚，以及线性低聚缩醛或聚缩醛如聚二氧戊环或聚二氧杂环庚烷作为共聚单体。1,3-二氧戊环为特别优选的共聚单体。

同样合适的是例如通过使三噁烷和上述环醚之一与第三单体，例如下式的双官能化合物反应而制备的甲醛三元共聚物：



和/或



其中 Z 为化学键、-O-、-ORO-(R 为 C₁-C₈亚烷基或 C₃-C₈亚环烷基)。

这类优选的单体可提及的一些实例为亚乙基二缩水甘油醚(ethylene diglycide)、二环氧甘油醚以及由缩水甘油基化合物与甲醛、二噁烷或三噁

烷以 2:1 的摩尔比获得的二醚, 以及由 2 摩尔缩水甘油基化合物和 1 摩尔具有 2-8 个碳原子的脂族二醇获得的二醚, 例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、环丁烷-1,3-二醇、1,2-丙二醇和环己烷-1,4-二醇的二环氧甘油醚类。

特别优选链端主要具有 C-C 或 -O-CH₃ 键的端基稳定的聚甲醛聚合物。

优选的聚甲醛共聚物具有至少 150 °C 的熔点和 5000-300 000, 优选 7000-250 000 的分子量(重均)M_w。特别优选的 POM 共聚物的多分散性 (M_w/M_n) 为 2-15, 优选 2.5-12, 特别优选 3-9。通常使用(GPC)/SEC(尺寸排阻色谱法)进行测量, 且 M_n 值(数均分子量)通常借助 GPC/SEC 测定。

调节剂和引发剂

合适的话可借助常用于三噁烷聚合的调节剂和借助反应温度和停留时间将聚合物的分子量调节至所需值。可行的调节剂为一元醇的乙缩醛(acetal)或缩甲醛、醇本身和起作链转移剂作用且通常不可能完全避免的少量水。调节剂的用量为 10-10 000ppm, 优选 20-5000ppm。甲缩醛和丁缩醛为优选的调节剂。

聚合优选以阳离子方式引发。所用聚合引发剂(也称作催化剂)为常用于三噁烷聚合的阳离子引发剂。合适的引发剂为质子酸, 例如氟代或氯代链烷磺酸和芳基磺酸如高氯酸或三氟甲烷磺酸, 或路易斯酸如四氯化锡、五氟化砷、五氟化磷和三氟化硼和由其衍生的配位化合物和盐类化合物如醚合三氟化硼和三苯基亚甲基六氟磷酸盐(triphenylmethylen hexafluorophosphate)。优选将质子酸用作聚合引发剂。特别优选高氯酸。

催化剂(引发剂)的用量基于所用单体为约 0.01-500ppmw(每百万重量份), 优选 0.01-200ppmw, 尤其是 0.01-100ppmw。通常而言, 建议以稀释形式加入引发剂, 从而能够精确地计量加入上述少量引发剂并能够使其均匀分布。

在优选实施方案中, 将引发剂在不伴随使用溶剂下加入反应混合物。优选不使用的这类溶剂例如为脂族或脂环族烃如环己烷, 1,4-二噁烷, 卤代脂族烃, 乙二醇醚如三甘醇二甲醚(三乙二醇二甲醚), 环状碳酸酯如碳酸亚丙酯或内酯如γ-丁内酯。

特别优选将引发剂溶解在部分量的共聚单体或全部量的共聚单体中,

且将所得引发剂溶液加入反应混合物中。特别优选使用部分量，而不是全部量的共聚单体，其中该部分量优选为共聚单体总量的 0.1-80 重量%，尤其是 0.5-20 重量%。

因此在本发明方法中，优选将聚合引发剂以在部分量或全部量共聚单体中的溶液的形式加入反应混合物中。引发剂溶液中引发剂的浓度通常为 0.005-5 重量%。

就本发明而言，术语溶液和溶解包括微溶性引发剂的悬浮液和悬浮。

可以任何所需预混合形式或相互分开地将主单体和共聚单体，引发剂和合适的话调节剂引入聚合反应器中。此外，组分可包含如 EP-A 129369 或 EP-A 128739 中所述的立体位阻酚以使它们稳定。

钝化剂

聚合之后，优选在没有相变发生的情况下使聚合混合物钝化。钝化引发剂残留物(催化剂残留物)通过将钝化剂(终止剂)加入反应混合物而进行。

合适的钝化剂例如为氨和伯胺、仲胺或叔胺，脂族和芳族胺，例如三烷基胺如三乙胺或三丙酮二胺。碱性盐如碳酸钠和硼砂，以及碱金属和碱土金属的碳酸盐和氢氧化物同样合适。其它合适的钝化剂为碱金属和碱土金属的有机化合物。

这类有机化合物尤其为优选具有至多 30 个碳原子和 1-4 个羧基的脂族、脂环族、芳脂族或芳族羧酸的盐。非常合适的化合物的实例为乙酸钠、丙酸盐、丁酸盐、草酸盐、丙二酸盐和琥珀酸盐。其它优选的钝化剂为烷基中具有 2-30 个碳原子的碱金属烷基化物或碱土金属烷基化物。特别优选的金属为 Li、Mg 和 Na，其中特别优选正丁基锂。

同样优选的钝化剂为碱金属或碱土金属醇盐，尤其是具有 1-15 个，特别是 1-8 个碳原子的碱金属或碱土金属醇盐。优选钠醇盐；优选使用甲醇钠、乙醇钠或葡萄糖酸钠。

钝化剂通常以例如 0.01ppmw 至 2 重量%，优选 0.05ppmw 至 0.5 重量%，尤其是 0.1ppmw 至 0.1 重量%的量加入聚合物中。通常而言，建议以稀释形式加入钝化剂，以便能够精确地计量加入少量的所述钝化剂并使其均匀分布。

在优选的实施方案中，将钝化剂加入反应混合物中，同时不伴随使用溶剂。这类优选不使用的溶剂例如为水、甲醇、其它醇或其它有机溶剂。

特别优选将钝化剂溶解在具有醚结构单元的载体物质中并将所得钝化剂溶液加入反应混合物中。优选的载体物质为具有与在具体情况下待制备的 POM 聚合物中存在的相同结构单元的物质。合适的载体材料尤其为上述主单体或共聚单体，以及低聚至聚合的聚甲醛和其它聚缩醛。

就本发明而言，术语溶液或溶解包括微溶性引发剂的悬浮液和悬浮。术语溶液还包括低聚物或聚合物熔体。

如果将主单体用于制备钝化剂溶液，则使用用于本方法的全部主单体的部分量。该部分量通常为主单体总量的 0.01-10 重量%，优选 0.1-5 重量%。如果将共聚单体用于钝化剂溶液，则同样使用全部共聚单体的部分量，该量通常为 0.01-95 重量%，优选 0.1-50 重量%。

如果将低聚或聚合 POM 用于制备钝化剂溶液，则例如可使用包含低聚或聚合 POM 和通常 0.01ppmw 至 5 重量%，优选 0.1ppmw 至 1 重量%钝化剂的母料。

优选以液体形式的钝化剂加料例如在 140-220℃ 的温度下进行。如果将低聚或聚合的聚甲醛用作载体物质，则同样优选在 160-220℃ 的温度下以液体形式加入。合适的话，这类用作载体物质的聚甲醛可包含常规添加剂。为计量加入这类包含钝化剂的载体物质的熔体，优选使用诸如辅助挤出机、送料螺杆、熔体系、混合泵等的设备。

因此在本发明方法中，优选将钝化剂以在部分量的主单体或共聚单体中的溶液形式，或以在低聚或聚合 POM 中的溶液形式加入反应混合物中。钝化剂溶液(载体物质)中钝化剂的浓度优选为 0.001-10 重量%，更优选 0.01-5 重量%，尤其是 0.05-2 重量%，非常特别优选 0.08-1 重量%。

进行聚合的方法

源自甲醛的 POM 可通过在气相、溶液中聚合，通过沉淀聚合或本体聚合而以常规方式制备。源自三噁烷的 POM 通常通过本体聚合而获得，为此可使用具有好的混合作用的任何反应器。反应可均相如以熔体进行，或非均相如以聚合形成固体或粒状固体而进行。合适的反应器例如为盘式

反应器、犁头式混合器、管式反应器、List 反应器、捏合机(例如 Buss 捏合机)、例如具有一个或两个螺杆的挤出机和搅拌反应器,其中反应器可配有静态或动态混合器。

在本体聚合中,例如在挤出机中,对挤出机入口的熔体密封例如可通过熔融聚合物而产生,其结果为挥发性组分保留在挤出机中。在 62-114℃ 的反应混合物的优选温度下,将主单体和共聚单体与引发剂(催化剂)一起或分开计量加入存在于挤出机中的聚合物熔体中。还优选例如在 60-120℃ 下以熔融态引入单体(三噁烷)。

熔体聚合通常在 1.5-500 巴和 130-300℃ 下进行,且反应器中聚合混合物的停留时间通常为 0.1-20 分钟,优选 0.4-5 分钟。聚合优选进行至转化率大于 30%,例如 60-90%。

在每种情况下,如上所述,获得包含很大比例如高达 40% 的未反应的残留单体,尤其是三噁烷和甲醛的粗 POM。甚至当仅将三噁烷用作单体时,甲醛也可存在于粗 POM 中,因为甲醛可作为三噁烷的降解产物而形成。此外,甲醛的其它低聚物如四聚体四噁烷也可能存在。

优选使用三噁烷作为制备 POM 的单体,因此残留单体还包含三噁烷,通常还有 0.5-10 重量%的四噁烷和 0.1-75 重量%的甲醛。

从粗 POM 中除去残留单体。这通常在脱气设备中进行;合适的脱气设备例如为脱气罐(闪蒸罐)、具有一个或多个螺杆的排气式挤出机、膜式挤出机(filmtruder)、薄膜蒸发器、喷雾干燥器、料流脱气器(stream degasser)和其它常规脱气设备。优选使用排气式挤出机或脱气罐。特别优选后者。

脱气可以一段进行(在单个脱气设备中)。其同样可在多个脱气设备中以多段如两段进行。在多段脱气的情况下,脱气设备在类型和尺寸方面可相同或不同。优选使用串连连接的两个不同的脱气罐,其中第二个罐具有较小体积。

在一段脱气中,脱气设备中的压力通常为 0.1 毫巴至 10 巴,优选 1 毫巴至 2 巴,特别优选 5-800 毫巴,且温度通常为 100-260℃,优选 115-230℃,尤其是 150-210℃。在两段脱气的情况下,第一段中的压力优选为 0.1 毫巴至 10 巴,尤其是 0.5 毫巴至 8 巴,特别优选 1 毫巴至 7 巴,第二段中

压力优选为 0.1 毫巴至 5 巴，尤其是 0.5 毫巴至 2 巴，特别优选 1 毫巴至 1.5 巴。两段脱气中的温度通常明显不同于一段脱气中所述的温度。

脱气设备中聚合物的停留时间通常为 0.1 秒至 30 分钟，优选 0.1 秒至 20 分钟。在多段脱气的情况下，这些时间适用于单个段。

将脱气中释放的残留单体作为蒸气料流分离。不管进行脱气的方式(一段或多段，脱气罐或排气式挤出机等)，残留单体通常选自三噁烷、甲醛、四噁烷、1,3-二氧戊环、1,3-二氧杂环庚烷、环氧乙烯和甲醛的低聚物。

以常规方式取出已分离出的残留单体(蒸气料流)。例如可使它们在降膜式冷凝器或其它常规冷凝器中冷凝，并再循环至聚合。蒸气料流中三噁烷与甲醛的比例可通过设置合适的压力和温度而改变。

在本发明方法中，存在于反应混合物中的在 1013hPa 下熔点低于 60 °C 的化合物的量在操作中的任何时刻不超过 0.1 重量%。该量优选不超过 0.05 重量%。同样优选化合物在 1013hPa 下的熔点低于 25 °C。

在计算该量的过程中，不考虑 POM、单体、共聚单体、聚合引发剂、钝化剂和调节剂，但考虑用于其加入的任何溶剂或其它添加剂。

术语操作指从初始的单体混合物(即在引发聚合之前)至最终除去残留单体(脱气)的全部的方法步骤。然而，如果将添加剂在除去残留单体之后加入 POM，则该添加剂的加入不包括在根据权利要求 1-10 的方法的范围内，即在加入添加剂的过程中可加入超过 0.1 重量%的其熔点在 1013hPa 下低于 60 °C 的化合物。其中包括添加剂加入的方法为权利要求 11 的主题。

根据权利要求 1-10 的方法，即在不考虑添加剂的情况下特别优选在不伴随使用溶剂下进行，即“不含溶剂”。

非常特别优选仅使用单体、共聚单体或 POM，即在任何情况下存在于反应混合物中的化合物作为加入引发剂和钝化剂的稀释剂或载体物质。

添加剂和 POM 的共混

本发明还提供了一种制备聚甲醛共聚物(POM)的方法，其包括借助根据权利要求 1-10 中任一项的方法制备聚合物，然后加入 d) 常规添加剂。因此该方法由首先提及的制备 POM 的方法和随后加入添加剂组成。

加入添加剂可在不伴随使用溶剂或不存在溶剂下进行。合适的添加剂

例如为：

- 滑石，
- 聚酰胺，尤其是共聚酰胺，
- 碱土金属硅酸盐和碱土金属甘油磷酸盐，
- 饱和脂族羧酸的酯或酰胺，
- 源自醇和氧化乙烯的醚，
- 非极性聚丙烯蜡，
- 成核剂，
- 填料，
- 改善冲击性的聚合物，尤其是基于乙烯-丙烯(EPM)或乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶的聚合物，
- 阻燃剂，
- 增塑剂，
- 粘合剂，
- 染料和颜料，
- 甲醛捕捉剂，尤其是胺取代的三嗪化合物、沸石或聚氮丙啶，
- 抗氧化剂，尤其是具有酚类结构的抗氧化剂、二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、丙烯酸化物、苯甲酸化物、N,N'-草酰二苯胺和立体位阻胺(HALS=位阻胺类光稳定剂)。

这些添加剂是已知的且例如描述在 Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag Munich, 第4版, 1993, 1996再版中。

添加剂的量取决于所用添加剂和所需效果。常用量为本领域熟练技术人员已知。如果使用添加剂，则将添加剂以常规方式如单独或一起，直接以溶液或悬浮液或优选以母料加入。

最终的 POM 模制品组合物例如可通过将 POM 和添加剂在挤出机、捏合机、混合器或其它合适的混合设备中混合并熔融 POM，排出混合物，随后通常将其造粒而以单个步骤生产。然而，发现有利的是首先在干燥混合器或另一混合设备中“冷”预混合一种或全部组分，在第二步中，在挤出机或其它混合设备中均化所得混合物并熔融 POM，合适的话加入其它组

分。尤其有利的是可至少将 POM 和(使用的话)抗氧化剂预混合。

挤出机或混合设备可配有脱气设备,例如用于以简单方式除去残留单体或其它挥发性组分。以常规方式排出均化的混合物并优选将其造粒。

可通过使从脱气设备排出和引入将添加剂加入其中的混合设备之间的时间最小化而使加入添加剂特别温和。为此,例如可将脱气罐直接安装在用于共混添加剂的挤出机的入口的顶部。

可通过制备 POM 的本发明方法(权利要求 1-10)或通过制备 POM 和加入添加剂(权利要求 11)的本发明方法获得的聚甲醛共聚物同样是本发明的主题。可由共聚物生产所有类型的模制品。

由于本发明方法在不超过 0.01 重量%的熔点低于 60°C(1013hPa)的化合物存在下且优选在不存在溶剂下进行,可将脱气步骤中分离出的残留单体直接且不经进一步提纯而再循环至聚合。由添加剂从最终模制品中渗出而导致的添加剂在再循环残留单体中的累积得到了避免。减少了可能对聚合有不利影响的次级反应的发生。

实施例:

使用呈浓度为 0.01 重量%的 70 重量%浓度含水高氯酸在 1,3-二氧戊环中的溶液形式的高氯酸作为下述聚合的引发剂。

将呈母料形式的甲醇钠用作钝化剂。母料包含三噁烷和 3.5 重量%的丁二醇缩甲醛(购自 BASF 的商品 Ultraform[®] N 2320)的聚合 POM 共聚物以及 0.0021 重量%甲醇钠。

将由 96.995 重量%三噁烷、3 重量%二氧戊环和 0.005 重量%甲缩醛组成的单体混合物以 5kg/h 的速率连续供入聚合反应器。反应器为配有静态混合器的管式反应器,且在 150°C 和 30 巴下操作。

将 0.1ppmw 以在 1,3-二氧戊环中的溶液的高氯酸(参见上述)作为引发剂混入单体料流中。在 2 分钟的聚合时间(停留时间)之后,将作为钝化剂的甲醇钠(作为母料,参见上述)计量加入并与聚合物熔体混合,其量相对于引发剂过量 10 倍。在钝化区中的停留时间为 3 分钟。

通过管将聚合物熔体取出并经由调节阀降压进入在 190°C 和 3 巴下操作的第一脱气罐。经由管从罐中取出蒸气并将其引入降膜冷凝器,在该冷

凝器中使蒸气与三噁烷进料在 118℃和 3.5 巴下接触。沉淀部分蒸气并使所得单体混合物再循环至反应器。将不沉淀的蒸气部分经由压力保持阀供入废气线中。

从第一脱气罐中，经由管取出熔体并通过调节阀使其降压进入第二个配有废气线的脱气罐中。脱气罐的温度为 190℃且压力为环境压力。罐没有底部且直接安装在购自 Werner & Pfleiderer 的双螺杆挤出机 ZSK 30 的进料穹顶(feed dome)的顶部，以使脱气的聚合物从罐中直接降至挤出机螺杆。

挤出机在 190℃下以 150rpm 的螺杆旋转速率操作且配有在 250 毫巴下操作的排气口。此外，所述挤出机具有用于添加剂的进料开口，通过所述开口计量加入 0.5kg/h 的抗氧化剂亚乙基(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯](购自 Ciba Specialty Chemicals 的市售产品 Irganox[®] 245)。排出产物，使其冷却并以常规方式造粒。

实施例显示将 1,3-二氧戊环，即共聚单体用于计量加入引发剂。将钝化剂以在 POM 中的溶液计量加入。