

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90091

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C08g 1/12

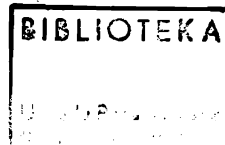
Zgłoszono: 25.06.73 (P. 163571)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C08G 2/08
C08G 2/10

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977



Twórcy wynalazku: Stanisław Penczek, Maria Tomaszewicz, Przemysław Kubisa,
Jerzy Fejgin, Krzysztof Matyjaszewski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Centrum Badań Molekularnych
i Makromolekularnych, Łódź (Polska); Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania poliacetali

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliacetali przez homopolimeryzację lub kopolimeryzację triksanu z innymi heterocyklicznymi monomerami przy zastosowaniu katalizatorów.

Wielkocząsteczkowe, termoplastyczne poliacetale otrzymuje się przez jonową polimeryzację lub kopolimeryzację formaldehydu lub cyklicznych oligomerów formaldehydu, na przykład triksanu, tetraoksetanu i wyższych oligomerów cyklicznych.

Do kopolimeryzacji z cyklicznymi oligomerami formaldehydu stosuje się zazwyczaj cykliczne tlenki na przykład tlenek etylenu, tetrahydrofuran, cykliczne acetale, estry (laktony) lub amidy (laktamy). W wyniku kopolimeryzacji otrzymuje się produkt o równomiernie rozmieszczonych merach komonomeru w łańcuchach makrocząsteczki, dzięki czemu uzyskuje się efekt wewnętrznej stabilizacji łańcucha. Jest ona związana z zablokowaniem makrocząsteczki w pewnej odległości od końca łańcuchów w sposób uniemożliwiający łańcuchowy proces depolimeryzacji.

Wiadomo, że cykliczne oligomery formaldehydu, a szczególnie 1,3,5-trioksan ulegają łatwo polimeryzacji kationowej w obecności niektórych katalizatorów, z grupy katalizatorów Friedla-Craftsa, a szczególnie w obecności fluorków i chlorków niektórych metali i metaloidów. Należą do nich przede wszystkim trójfluorek boru, trójfluorek i pięciofluorek antymonu, czterochlorek cyny, czterochlorek tytanu, pięciochlorek antymonu oraz ich związki kompleksowe ze związkami nukleofilowymi, a szczególnie związkami nukleofilowymi zawierającymi grupy wodorotlenowe, a więc z wodą, alkoholami, organicznymi i nieorganicznymi kwasami protonowymi. Jako katalizatory polimeryzacji i kopolimetyzacji triksanu stosuje się także mocne nieorganiczne kwasy protonowe: kwas siarkowy, kwasy alkan- i arylenosulfonowe, kwas fosforowy i jego pochodne oraz kwas nadchlorowy.

Znane są również jako inicjatory polimeryzacji triksanu sole karbeniowe lub oksoniowe.

Wspólną wadą halogenków metali i metaloidów jako inicjatorów w technologii wytwarzania poliacetali jest z jednej strony konieczność stosowania ich w wysokim stężeniu, a z drugiej silny degradacyjny wpływ pozostałości tych katalizatorów w polimerze, po zakończonej polimeryzacji.

Konieczność stosowania wysokich stężeń inicjatora związana jest zazwyczaj z odkrytą niedawno fragmentacją anionów, związanych z kationowymi aktywnymi ośrodkami polimeryzacji oraz, w niektórych

przypadkach z małą efektywnością inicjowania. Fragmentacja anionów doprowadza do zniszczenia nie tylko aktywnego ośrodka, ale również, w wyniku nieodwracalnych reakcji z udziałem monomeru lub polimeru, do zniszczenia inicjatora. Powstają w tych reakcjach małowartościowe produkty, mające ujemny wpływ na masę cząsteczkową i trwałość poliacetalu.

Podobne wady wykazują również nieorganiczne kwasy protonowe. Kwas siarkowy i jego pochodne, kwasy alkanosulfonowe i arylenosulfonowe mają podobne wady, chociaż chemizm procesów prowadzących do małowartościowych produktów ubocznych, oraz przyczyny nietrwałości poliacetali, powstających wobec tych kwasów jako inicjatorów, są odmienne od występujących w przypadku halogenków metali i metaloidów.

Kwasy sulfonowe, podobnie jak i kwas nadchlorowy, są silnymi środkami utleniającymi. Mogą więc utleniać na kwas mrówkowy formaldehyd występujący w polimeryzacji oraz mogą rozrywać z jednoczesnym utlenieniem makrocząsteczki gotowego poliacetalu. Prócz tego niektóre kwasy alkanosulfonowe i arylenosulfonowe tworzą dość trwałe estry w procesie wzrostu łańcucha poliacetalowego, ze względu na dużą nukleofilowość anionów (reszt kwasowych). W związku z tym równowaga pomiędzy aktywną, biorącą udział we wzroście łańcucha formą jonową i nieaktywną formą kowalencyjną jest przesunięta w stronę formy nieaktywnej.

Trwałe sole karbeniowe i oksoniowe, a szczególnie te wśród nich, które mają aniony nie ulegające fragmentacji (na przykład AsF_6^- , PF_6^- lub SbF_6^-) są pozbawione wielu spośród omawianych wad. Jednakże inicjowanie z udziałem tych soli składa się z kilku postępujących po sobie reakcji, w których ważny udział mają reakcje przeniesienia anionu wodorkowego. Są to reakcje wolne i dlatego polimeryzacja trioksanu i kopolimeryzacja tego monomeru z cyklicznymi tlenkami, acetalami, estrami lub amidami charakteryzuje się długimi okresami indukcyjnymi. Okresy te przy małych stężeniach inicjatorów (10^{-3} – 10^{-4} % molowych wobec zmiany stężeń monomerów) trwają do kilku godzin, po których następuje gwałtowna polimeryzacja. Znane metody likwidacji okresów indukcyjnych wymagają stosowania specjalnych dodatków, co jest niewygodne ze względu na wprowadzenie nowych substratów do procesu technologicznego, a prócz tego, w przypadku małowartościowych dodatków (na przykład dwumetoksymetanu lub dwumetoksyetanu), wywołuje niepożądane obniżenie masy cząsteczkowej polimeru poniżej poziomu niezbędnego do praktycznych zastosowań tworzywa.

Stwierdzono, że powyższych wad można uniknąć, jeżeli według wynalazku polimeryzację trioksanu prowadzi się wobec kwasów perfluoroalkanosulfonowych i/lub perfluoroarylenosulfonowych oraz ich pochodnych, zwłaszcza estrów, amidów, soli i bezwodników zwykłych lub mieszanych jako nowego inicjatora.

Zgodnie z wynalazkiem stosuje się w szczególności kwasy: trójfluorometanosulfonowy, pięciofluoroetanosulfonowy, pięciofluorobenzenosulfonowy, trójfluorometanocząterofluorobenzenosulfonowy oraz ich estry metylowe, etylowe, propylowe, amidy, sole sodowe, litowe, potasowe, wapniowe, magnezowe, miedziowe i srebrne oraz bezwodniki wymienionych kwasów, jak również mieszaniny wymienionych związków.

Kwasy perfluoroalkanosulfonowe oraz perfluoroarylenosulfonowe są kwasami nieutleniającymi, w odróżnieniu od kwasu siarkowego, kwasów alkanosulfonowych i kwasów arylenosulfonowych. W związku z tym nie uczestniczą w ubocznych reakcjach utleniania i nie tworzą małowartościowych ubocznych produktów. Są to kwasy bardzo mocne, nie ustępujące pod względem mocy kwasowi nadchlorowemu; kwas trójfluorometanosulfonowy jest najmocniejszym znanym kwasem i został po raz pierwszy wyodrębniony kilka lat temu. Nukleofilowość anionów które powstają w trakcie polimeryzacji jest mała, a w związku z tym kationowe aktywne ośrodki nie reagują z anionami na odpowiednie estry. Dzięki temu stężenie aktywnych ośrodków jest bliskie stężeniu wprowadzonego do układu inicjatora a szybkość polimeryzacji jest wskutek tego bardzo duża nawet przy wyjściowym stężeniu inicjatora dochodzącemu do 1 ppm, a więc znacznie poniżej granicy stosowalności znanych dotychczas inicjatorów. Brak ubocznych procesów pozwala na doprowadzenie konwersji monomerów do 100% przy zastosowaniu stężeń katalizatora odpowiadających 5–100 ppm i w tych warunkach powstaje jeszcze polimer o masie cząsteczkowej wystarczająco dużej do praktycznych zastosowań poliacetalu pod postacią włókien lub tworzyw termoplastycznych. Wobec małych stężeń inicjatorów stosowanych w sposób według wynalazku otrzymuje się polimery o wielkich masach cząsteczkowych, nieosiągalnych w polimeryzacji wobec znanych dotychczas inicjatorów.

Stosowanie jak wspomniano małych stężeń inicjatora (1–5 ppm) stanowi istotną zaletę wynalazku, polegającą na tym, że produkt reakcji inicjatora z polimerem nie musi być usuwany z polimeru. Pozostawiony w polimerze po odpowiednim zubożeniu nie wpływa ujemnie na własności mechaniczne, termiczne i starzeniowe tworzywa.

Polimeryzację lub kopolimeryzację sposobem według wynalazku można prowadzić w bloku w procesie strącaniowym, w zawiesinie polimeru w rozpuszczalniku organicznym. W procesie strącaniowym korzystne jest zastosowanie środków powierzchniowo czynnych, a szczególnie środków powierzchniowo czynnych niejonowych, ułatwiających mieszanie masy reakcyjnej, dzięki zapobieżeniu aglomeracji wytrąconych cząstek poliacetalu.

Postępowanie praktyczne w otrzymaniu poliacetalu sposobem według wynalazku nie różni się znacznie od sposobów opisanych dla metod znanych. Dokładny sposób postępowania i warunki polimeryzacji zależą od budowy stosowanego inicjatora; zastosowanie soli i amidów jest raczej wskazane dla polimeryzacji w stopie (w bloku) a zastosowanie estrów i bezwodników w polimeryzacji w fazie krystalicznej lub w zawiesinie. Polimeryzację w bloku prowadzi się w temperaturze 50° – 220°C a polimeryzację w zawiesinie w temperaturze 20° – 80°C .

Aktywność inicjatora zależy od budowy reszty kwasowej, oraz od postaci chemicznej, w jakiej związek jest stosowany (kwas, ester, sól, bezwodnik). Jest regułą, że najbardziej aktywne są estry i bezwodniki, a następnie kwasy, sole i amidy. Stężenie, w jakim stosuje się inicjatory, zależy od typu procesu (blok lub zawiesina) oraz od budowy chemicznej inicjatora. Katalizatory opisane w niniejszym wynalazku stosuje się w stężeniu $0,1$ – 100 ppm, a więc w przybliżeniu 10^{-5} – $10^{-2}\%$ mol w przeliczeniu na sumę użytych monomerów, a najkorzystniej $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}\%$ mol. Inicjatory stosuje się bezpośrednio, lub pod postacią roztworów w odpowiednim rozpuszczalniku. W procesie prowadzonym w zawiesinie inicjatory można wprowadzić bezpośrednio w roztworze w rozpuszczalniku stanowiącym organiczną fazę ciągłą zawiesiny, w roztworze w stosowanym środku powierzchniowo czynnym lub w specjalnie do tego celu dobranym rozpuszczalniku.

Kolejność wprowadzania do układu triksanu, komonomeru, inicjatora, rozpuszczalnika i modyfikatorów nie ma istotnego znaczenia w sposobie według wynalazku. Na ogół jednak dogodniej jest w procesie periodycznym wprowadzać inicjator w końcowej fazie załadunku.

Sposobem według wynalazku można również korzystnie prowadzić proces ciągły. Szczególnie korzystna dla procesu ciągłego jest wysoka konwersja monomerów, dochodząca we właściwie prowadzonym procesie do 100%, małe zużycie inicjatora, oraz możliwość zneutralizowania inicjatora w polimerze i pozostawienie go w gotowym produkcie bez ujemnych skutków dla własności produktu.

Polimeryzację można prowadzić w naczyniach otwartych, ale jest rzeczą pożądaną, aby proces prowadzić w atmosferze gazu obojętnego, pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem.

W procesie suspensyjnym można również zastosować ciśnienie atmosferyczne lub nadciśnienie, wytwarzane przez gaz obojętny lub pary rozpuszczalnika stosowanego w procesie.

Wobec triksanu i komonomerów stosowanych w procesie nie stawia się szczególnych wymagań. Na ogół mogą być stosowane produkty o mniejszym stopniu czystości niż w znanych procesach, na przykład przy użyciu halogenków metali lub metaloidów. Korzystnie jest jednak zastosować monomery osuszone do takiego stanu, aby zawartość wody nie przekraczała 100 ppm, a jeszcze korzystniej, aby nie przekraczała 10 ppm, ponieważ obecność wody w układzie ma niekorzystny wpływ na masę cząsteczkową i trwałość termiczną poliacetalu. Podobne wymagania dotyczą innych stosowanych w procesie substratów.

Niezależnie od formy zrealizowania procesu polimeryzacji otrzymany w wyniku procesu poliacetal wymaga dodatkowej obróbki zanim może być praktycznie zastosowany. W procesie w bloku, rozdrobniony polimer miesza się w mieszalniku suchych proszków lub na wyłaczarce z neutralizatorem pozostałości inicjatora i innymi dodatkami a następnie wytłacza stopiony poliacetal na wyłaczarce ze strefą odgazowania, usuwając nieprzereagowane monomery i frakcję niestabilną bezpośrednio ze stopu.

W procesie prowadzonym w zawiesinie po zakończeniu polimeryzacji odmywa się nieprzereagowany monomer stosowanym w polimeryzacji rozpuszczalnikiem, a następnie, jeżeli jest tego potrzeba podyktowana rodzajem i ilością zastosowanego inicjatora, przemywa się poliacetal wodą, alkoholem lub ich mieszaniną. Po wysuszeniu, ze stopionego polimeru usuwa się frakcję niestabilną na walcach lub na wyłaczarce ze strefą odgazowania, dodając w tym procesie do polimeru wymagane ilości przewidzianych dodatków i smarów, stabilizatorów, pigmentów i innych dodatkowych wymaganych dla danego gatunku polimeru.

W podanych poniżej przykładach patentowych oraz w dalszym opisie ilości podano w częściach wagowych, liczby lepkościowe są wartościami zmierzonymi w roztworach 0,2% polimeru w 100°C w mieszaninie czterochloroetanu z fenolem 3:1 zawierającej 2% wagowych alfafinenu.

Przykład I. Do szklanego naczynia o formie cylindrycznej wprowadza się 2,88 części roztworu bezwodnika kwasu trójfluorometanosulfonowego w eterze etylowym (stężenie 0,1 g bezwodnika) 100 ml roztworu), a następnie, po odparowaniu całkowitym eteru, dodaje się 10 części triksanu oczyszczonego przez rekryształizację z toluenu. Naczynie przemywa się strumieniem suchego azotu, następnie naczynie z zawartością łączy się z obszarem próżni 10^{-3} – 10^{-4} mm Hg i odgazowuje zamrażając jednocześnie w ciekłym azocie. Naczynie odtapia się i po upływie 24 godzin ekstrahuje się etanolem nieprzereagowany triksan. Otrzymany produkt suszy się w próżni i otrzymuje 8,0 części polimeru o temperaturze topnienia 178 – 179°C . Po wyprasowaniu otrzymuje się elastyczną, półprzezroczystą folię.

Przykład II. Do 5-szyjnej kolby o pojemności 1 l zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wlot gazu obojętnego wprowadza się kolejno 50 części bezwodnego cykloheksanu, 112,5 części

stopionego, świeżo przedestylowanego trioksanu, 4,5 części dioksolanu oraz 0,77 części poli (tlenku etylenu) o masie cząsteczkowej 1500.

Mieszaninę ogrzewa się przy ciągłym mieszaniu w strumieniu bezwodnego azotu do 60°C i dodaje 0,001 części estru etylowego kwasu trójfliuorometanosulfonowego. Kopolimeryzację prowadzi się 30 minut w temperaturze 60–75°C przy ciągłym mieszaniu, po czym proces kończy się przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej 100 części 5% metanolowego roztworu amoniaku. Kopolimer odsącza się, przemycwa 6-o krotnie wrzącą wodą, a na zakończenie porcją 200 ml metanolu. Produkt suszy się do stałej masy w 80°C w ciągu 12 godzin, otrzymując 105,0 części białego, drobnoziarnistego proszku.

Wysuszony polimer ogrzewa się 30 minut przy mieszaniu w 150°C w 1000 części alkoholu benzylowego, zawierającego 20 ml trój-n-butyloaminy. W tych warunkach następuje całkowite rozpuszczenie polimeru. Po ochłodzeniu do 120°C kopolimer wytrąca się z roztworu. Mieszaninę chłodzi się dalej i w 60°C dodaje się 500 części metanolu. Po odsączeniu i wielokrotnym przemyciu metanolem i wysuszeniu otrzymuje się 95 części kopolimeru, który następnie stabilizuje się kompozycją antyutleniaczy złożoną z 0,5 części 2,2-metyleno-bis – 4-metylo-6-III-rzędowego butylofenolu i 2,0 części mieszanego kopoliamidu NG (50% polikaproaktanu i 50% polisześciometylenoadypinoamidu). Liczba lepkościowa wynosi 2,1 dl·g⁻¹.

Przykład III. Do próbki wprowadza się 0,025 części soli sodowej kwasu pięciofluoroetanosulfonowego, 10 części trioksanu i 2,0 części dioksolanu. Zawartość wody w monomerach nie przekracza 15 ppm. Mieszaninę odpróżniowuje się i po odtopieniu próbkę wraz z zawartością ogrzewa w 100°C w ciągu 1 godziny, a następnie w 120°C w ciągu 3 godzin. Zawartość próbki rozdrabnia się, przemycwa wielokrotnie wodą, suszy a następnie otrzymany proszek topi się w 220°C na walcach laboratoryjnych i usuwa frakcję niestabilną. Otrzymuje się 8,0 części poliacetalu o liczbie lepkościowej 0,85 dl·g⁻¹.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliacetali – kopolimerów trioksanu z cyklicznymi komonomerami przez polimeryzację lub kopolimeryzację w bloku lub suspencji w obecności inicjatora, z n a m i e n n y t y m , że jako inicjator stosuje się co najmniej jeden ze związków pochodnych kwasów perfluoralkanosulfonowych lub perfluoroarylenosulfonowych, a mianowicie wolny kwas, bezwodnik ewentualnie bezwodnik mieszany, ester, amid lub sól.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że inicjator stosuje się w ilości 10⁻⁵ – 10⁻²% mol w przeliczeniu na sumę użytych monomerów, a najkorzystniej 5·10⁻⁵ – 5·10⁻³% mol.

3. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że w polimeryzacji prowadzonej w suspencji inicjator stosuje się wraz ze środkami powierzchniowo czynnymi, a zwłaszcza z niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi.

4. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że inicjator stosuje się w rozpuszczalniku stanowiącym fazę ciągłą zawiesiny.

5. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że inicjator stosuje się w postaci roztworu w rozpuszczalniku.

6. Sposób, według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m , że inicjator stosuje się w roztworze stosowanego środka powierzchniowo czynnego.