



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102007155 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 200980113319.2

R · 格罗纳

(22) 申请日 2009.04.14

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(30) 优先权数据

102008018965.0 2008.04.16 DE

61/045,316 2008.04.16 US

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.10.15

C08G 2/24 (2006.01)

C08G 2/34 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/002712 2009.04.14

(87) PCT申请的公布数据

WO2009/127385 DE 2009.10.22

(71) 申请人 提克纳有限公司

地址 德国凯尔斯特巴赫

(72) 发明人 M · 豪布斯 M · 霍夫莫克尔

J · 林瑙 M · G · 耶尔伍德

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

甲醛共聚物及其用途和甲醛共聚物的制备方法

(57) 摘要

本发明描述了具有高比例的烷基醚端基并具有羟基亚烷基端基的甲醛共聚物。这些聚合物表现出高热稳定性和高耐热水性。另外，本发明描述了甲醛共聚物的制备方法，其中在至少一种甲醛的缩醛和至少一种阳离子聚合的引发剂存在下进行至少一种形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体的聚合，并且按小于或等于 10^{-4} 摩尔%的量使用所述阳离子聚合的引发剂，基于在聚合开始时存在的形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体的量，其中聚合反应的起始材料的使用满足水和甲酸的含量在聚合开始时小于或等于 40ppm，和其中通过用含碱的质子溶剂处理所制备的聚合物而将引发剂和 / 或活性聚合物链钝化。

1. 甲醛共聚物, 包含氧亚甲基单元和具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元和一定比例的烷基醚端基和具有至少两个碳原子的羟基亚烷基端基, 其中基于所有端基, 烷基醚端基的比例是至少 80%, 并且基于所有端基, 具有至少两个碳原子的羟基亚烷基端基的比例是至多 20%。

2. 根据权利要求 1 的甲醛共聚物, 其中所有端基的至少 90% 是烷基醚端基, 优选乙基醚端基或尤其是甲基醚端基, 和所有端基的至多 10% 是具有至少两个碳原子的羟基亚烷基端基, 优选羟基亚乙基端基。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项的甲醛共聚物, 其中基于氧亚甲基单元的比例, 氧亚烷基单元的比例在 0.001 摩尔% 和 0.05 摩尔% 之间。

4. 权利要求 3 的甲醛共聚物, 其中基于氧亚甲基单元的比例, 氧亚烷基单元的比例为 0.01-0.05 摩尔%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的甲醛共聚物, 其中该甲醛共聚物具有以下通式 I

$$-(\text{O}-\text{CH}_2)_x-(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m})_y- \quad (\text{I})$$

并具有式 $-\text{O}-\text{R}^1$ 的烷基醚端基和式 $-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{OH}$ 的羟基亚烷基端基和任选的式 $-\text{O}-\text{R}^2$ 的端基,

x 是正整数, 优选 10-10000,

m 是 2-6 的整数,

y 是 0-10 的整数,

$y_{\text{ar}}/x_{\text{ar}}$ 比例是 0.001-0.05, 其中

y_{ar} 是该聚合物混合物中所有值 y 的算术平均值, 和

x_{ar} 是该聚合物混合物中所有值 x 的算术平均值,

R^1 是线性或支化烷基, 和

R^2 是甲酰基 $-\text{CHO}$, 条件是式 $-\text{O}-\text{R}^1$ 的烷基醚端基的比例基于所有端基是至少 80%, 并且式 $-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{OH}$ 的羟基亚烷基端基的比例基于所有端基是至多 20%。

6. 根据权利要求 5 的甲醛共聚物, 其中指数 x 是 300-10000 的整数。

7. 制备根据权利要求 1 的甲醛共聚物的方法, 包括:

a) 在至少一种甲醛的缩醛存在下, 用至少一种质子酸或其衍生物之一作为引发剂, 使至少一种形成 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 单元的单体和至少一种形成具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元的单体聚合, 其中所述引发剂的浓度小于或等于 10^{-4} 摩尔%, 基于在聚合开始时存在的形成 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 单元的单体的量,

b) 聚合反应起始材料的使用满足水和甲酸在聚合开始时的含量小于或等于 40ppm, 和

c) 通过用在质子溶剂中的至少一种碱性化合物处理所制备的聚合物, 将引发剂和 / 或活性聚合物链钝化。

8. 根据权利要求 7 的制备甲醛共聚物的方法, 其中所述形成 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 单元的单体和所述至少形成具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元的单体的聚合作为多相聚合形式进行, 和通过将所制备的聚合物溶解在含至少一种碱性化合物的质子溶剂中而将引发剂和 / 或活性聚合物链钝化。

9. 根据权利要求 7 或 8 中任一项的方法, 其中使用甲醛或优选三噁烷作为形成 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 单元的单体。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项的方法, 其中使用以下式 II 的化合物作为甲醛的缩醛

$$R^3-(O-CH_2)_q-O-R^4 \quad (II)$$

其中 R^3 和 R^4 彼此独立地是烷基, 优选甲基, 并且 q 是 1-100 的整数。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中使用式 II 的化合物作为甲醛的缩醛, 其中 $q = 1$, 优选甲缩醛。

12. 根据权利要求 7-11 中任一项的方法, 其中使用强质子酸, 优选氟化或氯化烷基磺酸和芳基磺酸, 尤其是三氟甲磺酸和 / 或强质子酸的酯和 / 或酸酐, 作为阳离子聚合的引发剂。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中使用高氯酸, 氟代烷烃磺酸, 尤其是三氟甲磺酸, 作为阳离子聚合的引发剂。

14. 根据权利要求 7-13 中任一项的方法, 其中所述阳离子聚合的引发剂按 10^{-6} 摩尔% - 10^{-4} 摩尔% 的量存在于聚合反应混合物中, 基于在聚合开始时存在的形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体的量。

15. 根据权利要求 7-14 中任一项的方法, 其中在聚合后将所制备的甲醛聚合物冷却并研磨而获得粉末, 并且其中将该粉末溶解在含碱的质子溶剂中。

16. 根据权利要求 7-15 中任一项的方法, 其中将所制备的甲醛聚合物直接在聚合后作为热的沉淀聚合物形式溶解在含碱的质子溶剂中。

17. 根据权利要求 7-16 中任一项的方法, 其中使用水和醇的混合物, 优选水和甲醇的混合物, 作为质子溶剂。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中使用由 50-98 重量% 甲醇和 2-50 重量% 水形成的混合物作为质子溶剂, 所述混合物优选含叔胺, 非常尤其优选三乙胺。

19. 根据权利要求 7-18 中任一项的方法, 其中在 1-50 巴, 优选 2-30 巴, 尤其是 3-20 巴的压力下进行钝化。

20. 根据权利要求 1-6 中一项或多项的甲醛共聚物用于制备模制品的用途。

甲醛共聚物及其用途和甲醛共聚物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有高热稳定性和耐热水性的新型甲醛共聚物及其用途。另外,本发明涉及甲醛共聚物的制备方法。

背景技术

[0002] 聚甲醛(“POM”)的制备是本身已知的。例如,借助于阳离子引发剂使甲醛的环状低聚物,例如1,3,5-三噁烷(“三噁烷”)或四噁烷(tetraoxocan)聚合。聚合既可以在本体中作为沉淀聚合形式又可以在熔体中在压力下进行。在聚合完成后,通过添加碱性化合物使活性链端钝化。

[0003] 使反应混合物钝化的不同方法是已经知晓的。它们可以划分为其中用碱性钝化剂处理聚合物熔体的方法或其中将反应混合物溶解在含碱性钝化剂的溶剂中的方法。适合的溶剂是,例如,质子化合物,例如甲醇,或甲醇/水混合物。

[0004] 另外已知在用质子化合物钝化反应混合物中发生断链。结果,不仅产生的聚合物的分子量降低,而且产生不稳定的半缩醛链端。在甲醛均聚物的情况下,这导致此类链的完全降解,因为聚合物链中不存在具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元。在本说明书中,术语“具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元”优选应理解为是指式 $-(CH_2)_m-O-$ 的单元,其中m是2和6之间的整数。

[0005] 单体中的杂质同样在聚合期间降低分子量。因此使用纯化的单体。质子杂质例如水和甲酸之和通常低于40ppm。

[0006] 上述钝化方法的实例描述在DE-A-44 36 107、US-A-3, 269, 988、EP-A-80, 656 和GB-A-1, 524, 410 中。

[0007] JP-A-04/114, 003 和 JP-A-04/145, 114 描述了通过添加所选的氧化物的混合物和使该混合物熔融而钝化甲醛聚合物混合物中的聚合反应催化剂。

[0008] 长时间以来就已知可以通过封闭端基,例如通过引入醚或酯端基而提高甲醛聚合物的稳定性。这样的实例参见DE-AS-1, 158, 709、US-A-3, 998, 791、US-A-3, 393, 179、DE-A-1, 445, 255、DE-AS-1, 158, 709、US-A-4, 097, 453 和 US-A-3, 161, 616。

[0009] 虽然用酯端基封端的甲醛聚合物在升高的温度下或在碱性环境中降解,但是用醚端基封端的甲醛聚合物表现出非常高的稳定性。然而,迄今为止提出的用于制备这些聚合物的方法包括单独的用于聚合物封端的步骤(参见例如US-A-3, 161, 616)。然而,这些甲醛聚合物不含有具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元,这不利地影响热稳定性和水解稳定性。

[0010] 此外,由EP-A-504, 405 也公开了除了氧亚甲基单元之外还含有小比例具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元,尤其是氧亚乙基单元,并具有低甲酰基端基含量的甲醛聚合物。基于氧亚甲基单元的比例,所述氧亚烷基单元的比例为0.07-0.5摩尔%。在没有达到所述氧亚乙基单元含量的情况下,形成具有不足的热稳定性和耐热水性的聚合物。这些聚合物是在所选数量的全氟烷基磺酸(衍生物)作为催化剂存在下制备的,并且使用具有

低水含量和低甲酸含量或不含水和不含甲酸的单体。通过添加所选的结晶碱性吸附剂,例如碱金属或碱土金属的氧化物或氢氧化物,使聚合反应混合物钝化。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供经选择的甲醛共聚物,它们表现出非常高的热稳定性和对于碱的稳定性。

[0012] 本发明的另一个目的是提供甲醛共聚物的简单制备方法。

[0013] 现已令人惊奇地发现,如果使用非常少量的质子酸作为引发剂和如果使用具有低水含量和低甲酸含量的起始材料,则可以在至少一种甲醛的缩醛存在下使单体反应,接着在质子溶剂中用碱性化合物进行钝化而制备具有高分子量的稳定甲醛共聚物。令人惊奇地,在此得到具有高热稳定性和具有高耐热水性的聚合物。在此优选得到氧亚烷基的比例显著低于 EP-A-504,405 中给出的限度的聚合物。

[0014] 本发明涉及包含氧亚甲基单元和具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元和一定比例的烷基醚端基和具有至少两个碳原子的羟基亚烷基端基的甲醛共聚物,其中基于所有端基,烷基醚端基的比例是至少 80%,并且基于所有端基,具有至少两个碳原子的羟基亚烷基端基的比例是至多 20%。

[0015] 优选的甲醛共聚物包含 0.001 摩尔% -0.05 摩尔%,非常尤其优选 0.01 摩尔% -0.05 摩尔%的具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元比例,基于氧亚甲基单元的比例。

[0016] 根据本发明的甲醛共聚物另外表现出零含量或非常低含量的甲酰基端基。它通常是所有端基的 0.01-2%。甲酰基端基含量小于所有端基的 1%的甲醛共聚物是优选的。此外,如果合适,其它常规端基,例如半缩醛端基,仍可以按非常小的量,例如按小于 1%的量存在。

[0017] 本发明的典型的甲醛共聚物是以下通式 I 的聚合物

[0018] $-(O-CH_2)_x-(O-C_mH_{2m})_y-$ (I)

[0019] 它们具有式 $-O-R^1$ 的烷基醚端基和式 $-O-C_mH_{2m}-OH$ 的羟基亚烷基端基和,如果合适,式 $-O-R^2$ 的端基,

[0020] 其中

[0021] x 是正整数,优选 10-10000,尤其优选 300-10000,

[0022] m 是 2-6 的整数,优选 2,

[0023] y 是 0-10 的整数,

[0024] y_{ar}/x_{ar} 比例是 0.001-0.05,其中

[0025] y_{ar} 是该聚合物混合物中所有值 y 的算术平均值,和

[0026] x_{ar} 是该聚合物混合物中所有值 x 的算术平均值,

[0027] R^1 是线性或支化烷基,和

[0028] R^2 是甲酰基 $-CHO$,条件是式 $-O-R^1$ 的烷基醚端基的比例基于所有端基是至少 80%,并且式 $-O-C_mH_{2m}-OH$ 的羟基亚烷基端基的比例基于所有端基是至多 20%。

[0029] y_{ar} 在此是该聚合物混合物中所有值 y 的算术平均值, x_{ar} 是该聚合物混合物中所有值 x 的算术平均值。

[0030] 平均值 x_{ar} 优选是 50-5000。

[0031] R^1 和 R^2 优选是 C_1-C_6 -烷基, 它们优选是直链的。

[0032] R^1 和 R^2 彼此独立地尤其优选是甲基或乙基, 尤其是甲基。

[0033] 本发明还涉及上述甲醛聚合物的制备方法, 该方法的特征在于:

[0034] a) 在至少一种甲醛的缩醛存在下用至少一种质子酸或其衍生物之一作为引发剂, 使至少一种形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体和至少一种形成具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元的单体聚合, 其中所述引发剂的浓度小于 10^{-4} 摩尔%, 基于在聚合开始时存在的形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体的量,

[0035] b) 聚合反应的起始材料的使用满足水和甲酸在聚合开始时的含量小于或等于 40ppm, 和

[0036] c) 通过用在质子溶剂中的碱性化合物处理制备的聚合物, 将引发剂和 / 或活性聚合物链钝化。

[0037] 本发明还涉及可根据这种方法获得的甲醛共聚物。

[0038] 根据本发明的方法的步骤 a) 是形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体与至少一种形成具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元的单体和任选的其它共聚单体和 / 或支化剂的本身已知的聚合。这种聚合可以均相或优选多相地进行。

[0039] 为此, 按本身已知的方式使形成 $-CH_2-O-$ 单元的单体和形成具有至少两个碳原子的氧亚烷基单元的单体或不同单体的混合物, 与作为阳离子聚合的引发剂的质子酸和与作为调节剂的甲醛的缩醛反应。聚合可以在不加压的情况下或在至多 25 巴的中压下, 例如在 1-10 巴的压力下进行。

[0040] 聚合温度优选低于所得的聚合物的熔融温度。

[0041] 典型的聚合温度在 60-160°C, 优选 70-140°C 的范围内。

[0042] 这些聚合物的分子量 (作为体积熔融指数 MVR 表征) 可以在宽范围内调节。典型的 MVR 值是 0.1-100g/10min, 优选 1-80g/10min, 根据 EN ISO 1133 在 190°C 下在 2.16kg 载荷下测量。

[0043] 如果需要的话, 可以使用少量的支化剂。通常, 支化剂的量不多于 1 重量%, 基于用于制备甲醛聚合物的单体总量, 优选不多于 0.3 重量%。优选的支化剂是多官能环氧化物、缩水甘油醚或环状甲缩醛。

[0044] 优选的链转移剂 (调节剂) 是以下式 II 的化合物

[0045] $R^3-(O-CH_2)_q-O-R^4$ (II)

[0046] 其中 R^3 和 R^4 彼此独立地是线性或支化烷基, 尤其是 C_1-C_6 -烷基, 它们优选是直链的。

[0047] R^3 和 R^4 彼此独立地尤其优选是甲基、乙基、丙基或丁基, 尤其是甲基。

[0048] 尤其优选的链转移剂为式 II 的化合物, 其中 $q = 1$, 或非常尤其优选是甲缩醛。

[0049] 链转移剂通常以至多 20000ppm, 优选 100-5000ppm, 尤其优选 200-2000ppm 的量使用, 基于单体混合物。

[0050] 适合的引发剂尤其是强质子酸, 例如如氟化的或氯化的烷基磺酸和芳基磺酸, 例如三氟甲磺酸或其衍生物, 例如质子酸的酯或酸酐, 尤其是三氟甲磺酸酐或三氟甲磺酸酯, 例如烷基酯。还适合的是高氯酸和其酯和在其盐存在下的质子酸。

[0051] 根据本发明,引发剂是在 $< 10^{-4}$ 摩尔%的浓度下引发聚合的那些化合物。

[0052] 引发剂以非常小的量使用。在根据本发明的方法中,引发剂按小于或等于 10^{-4} 摩尔%,优选 10^{-6} 摩尔% - 10^{-4} 摩尔%的量使用,基于在聚合开始时存在的形成 $-CH_2-O-$ 单体的单体的量。

[0053] 在根据本发明的方法中,在聚合中使用纯化的起始材料,满足在聚合期间水和甲酸的含量小于100ppm,优选小于40ppm,基于在聚合开始时存在的形成 $-CH_2-O-$ 单体的单体的量。起始材料的纯化措施是本领域技术人员已知的。通过常规方法进行单体中水和甲酸含量的测定,即通过Karl Fischer测定水含量,通过酸碱滴定测定甲酸含量。

[0054] 在聚合后,使用含至少一种碱的质子溶剂根据c)部分溶解固体或液体聚合混合物。结果,使引发剂和活性聚合物链钝化。在此进行不稳定端基的受控热降解。

[0055] 溶解通常在130-200°C,优选140-190°C的温度下进行。

[0056] 能够结束阳离子聚合的所有这些化合物,例如与水进行碱性反应的化合物,可以用作碱。不与甲醛反应的碱是优选的。实例是叔胺,例如三乙胺,或仲碱金属磷酸盐,例如磷酸氢二钠,或酰胺,例如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺,或芳族胺,例如蜜胺。

[0057] 典型的钝化压力在1-50巴,优选2-30巴,尤其是3-20巴的范围内。

[0058] 热处理的持续时间是10秒-2小时,优选1分钟-60分钟,这取决于温度。处理优选在基本上排除氧的情况下进行。

[0059] 所使用的质子溶剂优选是含水和甲醇的混合物。水浓度是2重量% -50重量%,优选5重量% -30重量%。甲醇浓度是50-90重量%,优选70重量% -90重量%。

[0060] 在已经调节为碱性的上述质子溶剂中的不稳定级分的钝化和降解后,使聚合物沉淀。可以例如通过冷却溶液而进行沉淀。沉淀之后干燥聚合物。对于干燥,可以使用机械和/或热方法。这些方法是为本领域技术人员已知的。

[0061] 可以通过已知的添加剂使所获得的聚合物稳定化和改性并随后造粒。

[0062] 通常用于使甲醛聚合物稳定化和/或改性的化合物可以用作添加剂混合物的组分。

[0063] 在此,它们是例如,抗氧化剂、酸清除剂、甲醛清除剂、UV稳定剂或热稳定剂。此外,添加剂混合物可以含有加工助剂,如粘合促进剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、填料、增强材料或抗静电剂,和赋予模塑料所需性能的添加剂,如染料和/或颜料和/或抗冲改性剂和/或赋予电导性的添加剂;和这些添加剂的混合物,但是不将范围限于所述实例。

[0064] 所获得的甲醛共聚物表现出良好的热稳定性、耐热水性和低温缺口冲击强度。

具体实施方式

[0065] 实施例

[0066] 在95°C热水中存储具有86% $-OCH_3$ 端基,13%的羟基亚乙基端基,0.025摩尔%氧亚乙基(基于氧亚甲基的含量)和2.5ml/10min的熔融指数的POM聚合物存储8周。试样的重量损失小于1重量%并且断裂强度在70MPa下保持不变。

[0067] 相对照而言,具有相同MVR,但是 $-OCH_3$ 端基比例为60-70%,没有羟基亚乙基端基并且没有氧亚乙基的POM均聚物的重量损失是10重量%并且断裂强度在8周后降低到低于40MPa。