

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

94 376

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 07.10.74 (P. 174628)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP

C08g 1/12

Int. Cl.<sup>2</sup>.

C08G 2/10

CZYTELNIK

Urząd Patentowy  
PRL

Twórcy wynalazku: Jerzy Bojarski, Jerzy Cieślak, Jerzy Fejgin,  
Roman Jezior, Stanisław Penczek, Maria Tomaszewicz

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

## Sposób wytwarzania termoplastycznych kopolimerów trioksanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoplastycznych kopolimerów trioksanu o polepszonych własnościach mechanicznych, a szczególnie zwiększonej sztywności i regulowanym wskaźniku szybkości płynięcia.

Znane są metody otrzymywania wielocząsteczkowych termoplastycznych i termostabilnych poliacytali typu kopolimerów trioksanu, poprzez kopolimeryzację trioksanu z niewielką ilością innego komonomeru, którym najczęściej jest cykliczny tlenek, jak np. tlenek etylenu lub cykliczny acetal, jak np. 1,3-dioksolan (formal glikolu etylenowego) albo 1,3-dioksępan (formal butanodiolu-1,4) (opis patentowy PRL 57 936). Praktycznie, już obecność 2–3% molowych komonomeru zawierającego w cząsteczce wiązanie C–C zapewnia otrzymywanie kopolimerów o znacznie lepszej termostabilności od homopolimeru trioksanu. Główną przyczyną małej termostabilności homopolimerów trioksanu jest bowiem proces depolimeryzacji, rozpoczynającej się od półacetalowych grup końcowych tych produktów już w temperaturze 90°C i przebiegającej z dość znaczną szybkością począwszy od temperatury 120–130°C. Proces ten polega na kolejnym odszczepianiu się cząsteczek monomerycznego formaldehydu od niestabilnych półacetalowych grup końcowych i w jego wyniku następuje niemal całkowity rozkład homopolimeru trioksanu na monomeryczny formaldehyd.

W przypadku kopolimerów trioksanu z komonomerami o wiązaniu C–C w cząsteczce proces depolimeryzacji od końców makrocząsteczki zatrzymuje się na pierwszym napotkanym w łańcuchu głównym wiązaniu C–C, pochodzącym z komonomeru i nie prowadzi, jak to ma miejsce w przypadku homopolimerów trioksanu, do całkowitego rozkładu makrocząsteczki.

Z drugiej jednak strony, obecność obcych merów w polimerach trioksanu narusza regularność struktury tych produktów, powodując zmiany stopnia krystaliczności, charakteru morfologii i gęstości upakowania makrocząsteczek. Czynniki te wywierają wyraźny ujemny wpływ na własności mechaniczne kopolimerów trioksanu, powodując z reguły zmniejszenie ich sztywności wyrażające się np. spadkiem wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu o 3000–4000 kG/cm<sup>2</sup>.

Znane są sposoby zwiększania sztywności poliacetali typu kopolimerów trioksanu poprzez otrzymywanie kompozycji zawierających napełniacze włókniste lub proszkowe, takie jak włókna szklane albo tlenek tytanu (opisy patentowe PRL 63 468 i 68 085). Wadą tych sposobów, prowadzących rzeczywiście do znacznego wzrostu sztywności materiału, jest jednak pogorszenie innych własności mechanicznych, a mianowicie spadek wydłużenia przy zerwaniu i zanik granicy plastyczności przy rozciąganiu. Jest to spowodowane czysto fizycznym charakterem oddziaływania tego typu napełniaczy z polimerem, z wykluczeniem jakiegokolwiek powinowactwa chemicznego.

Inne znane sposoby zwiększania sztywności kopolimerów trioksanu polegają na usieciowaniu tych produktów poprzez dodatek w procesie kopolimeryzacji trzeciego komonomeru o takiej ilości grup funkcyjnych, aby był on zdolny do wytworzenia poprzecznych wiązań sieciujących. Wadą tej grupy metod jest zanik płynięcia kopolimerów w stanie stopionym, co całkowicie uniemożliwia ich przetwórstwo metodami wtrysku lub wytłaczania. Już np. dodatek 0,1% molowych w stosunku do trioksanu sieciującego monomeru powoduje powstawanie produktów o zerowej wartości wskaźnika szybkości płynięcia w warunkach stosowanych powszechnie przy oznaczaniu tej wielkości dla kopolimerów trioksanu (temperatura 190°C, obciążenie 2160 G). Stosowanie natomiast mniejszych od 0,1% molowych ilości monomeru sieciującego praktycznie eliminuje jego wpływ na sztywność kopolimerów trioksanu.

Stwierdzono, że zwiększenie sztywności kopolimerów trioksanu przez podwyższenie granicy plastyczności przy rozciąganiu przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych własności mechanicznych osiąga się przez modyfikację liniowych kopolimerów trioksanu z cyklicznymi tlenkami lub cyklicznymi acetalami za pomocą usieciowanych kopolimerów lub terpolimerów trioksanu. Dodatkową korzyścią wynikającą z wynalazku jest możliwość precyzyjnego regulowania (zmniejszania) wartości wskaźnika szybkości płynięcia kopolimerów trioksanu.

Wskaźnik szybkości płynięcia liniowych kopolimerów trioksanu jest bezpośrednią funkcją ich masy cząsteczkowej, a ta z kolei uzależniona jest od warunków kopolimeryzacji, a w szczególności od stopnia czystości środowiska tego procesu. Już nieprzewidziana obecność 0,01% takich zanieczyszczeń jak woda lub metanol w środowisku kopolimeryzacji wywołuje znaczny spadek masy cząsteczkowej liniowych kopolimerów trioksanu, wyrażającej się zwiększeniem ich wskaźnika szybkości płynięcia o 1–3 g/10 min w stosunku do ustalonej wartości, zawartej zwykle w zakresie 2,5–13,0 g/10 min. Czynniki ten stwarza znaczne trudności w uzyskiwaniu liniowych kopolimerów trioksanu o pożądanej wartości wskaźnika szybkości płynięcia, bowiem występujące często w praktyce przypadkowe zanieczyszczenie środowiska kopolimeryzacji powoduje wyraźny wzrost wskaźnika szybkości płynięcia liniowych kopolimerów trioksanu.

Ustalono, że jeśli do liniowego kopolimeru 99,9–90,0% molowych trioksanu z 0,1–10% molowymi cyklicznego tlenku lub cyklicznego acetalu wprowadzi się 0,1–20,0% wagowych usieciowanego kopolimeru 99,999–95,0% molowych trioksanu z 0,001–5% molowych związku o dwu grupach  $\alpha$ -tlenkowych lub o dwu cyklicznych grupach acetalowych, bądź też gdy do liniowego kopolimeru 99,9–90,0% molowych trioksanu z 0,1–10% molowymi cyklicznego tlenku lub cyklicznego acetalu wprowadzi się 0,1–20,0% wagowych usieciowanego terpolimeru 99,899–85% molowych trioksanu z 0,1–10% molowymi cyklicznego tlenku lub cyklicznego acetalu oraz z 0,001–5% molowymi związku o dwu grupach  $\alpha$ -tlenkowych lub o dwu cyklicznych grupach acetalowych, to uzyskuje się wyraźny wzrost sztywności produktu, wyrażający się wzrostem modułu sprężystości przy rozciąganiu przy zachowaniu wydłużenia przy zerwaniu oraz granicy plastyczności. Jednocześnie dodatek usieciowanego kopolimeru lub terpolimeru trioksanu do liniowego kopolimeru trioksanu w ilości 0,1–20% wagowych pozwala na zmniejszenie w przewidywany sposób wskaźnika szybkości płynięcia uzyskiwanego produktu. W ten sposób z liniowych kopolimerów trioksanu o wskaźniku szybkości płynięcia przekraczających np. 10 g/10 min można uzyskać produkt o dowolnym pożądanym wskaźniku szybkości płynięcia zawartym w zakresie 0,1–9,9 g/10 min. Skuteczność wpływu dodatku usieciowanego kopolimeru lub terpolimeru trioksanu na wskaźnik szybkości płynięcia liniowego kopolimeru trioksanu zależy od stopnia usieciowania, rodzaju czynnika sieciującego i ilości dodawanego produktu usieciowanego.

Wprowadzanie odpowiednich ilości usieciowanych kopolimerów lub terpolimerów trioksanu do liniowych kopolimerów trioksanu może odbywać się bądź poprzez wymieszanie ich w stanie proszku w typowych mieszalnikach stosowanych do tego celu i następnie ujednolicenie mieszaniny w stanie stopionym podczas granulowania lub wytwarzania wyrobów ze stopu, bądź też przez dodatek usieciowanego kopolimeru lub terpolimeru trioksanu do środowiska reakcji w procesie syntezy liniowego kopolimeru trioksanu.

Korzystny wpływ dodatku usieciowanego kopolimeru lub terpolimeru trioksanu do liniowych kopolimerów trioksanu w porównaniu z wpływem dodatku znanych obojętnych napełniaczy polega na występowaniu chemicznego powinowactwa składników mieszaniny, obok oddziaływania o charakterze fizycznym. Równocześnie dodawanie usieciowanego kopolimeru lub terpolimeru trioksanu do liniowych kopolimerów trioksanu

zamiast znanych metod sieciowania bezpośrednio w procesie kopolimeryzacji pozwala na bardziej precyzyjną kontrolę zawartości i rozmieszczenia czynnika sieciującego w produkcie.

Poniższe przykłady ilustrują sposób postępowania przy zastosowaniu niniejszego wynalazku.

**Przykład I.** 1000 g proszkowego liniowego kopolimeru 95% molowych trioksanu z 5% molowymi dioksolanu, stabilizowanego za pomocą 0,8 g 2,2'-metyleno-dwu-/4-metylo-6-III-rzęd.-butylofenolu/ i 3,7 g dwucyjanodwuamidu, charakteryzującego się wskaźnikiem szybkości płynięcia 12,3 g/10 min, modułem sprężystości przy rozciąganiu 23 500 kG/cm<sup>2</sup>; granicą plastyczności przy rozciąganiu 580 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużeniem przy zerwaniu 14,8% i wydłużeniem przy granicy plastyczności 7,6% zmieszano w mieszalniku rotacyjnym z 50 g (5% wagowych) usieciowanego proszkowego terpolimeru 94,95% molowych trioksanu, 5% molowych dioksolanu i 0,05% molowych eteru dwuglicydowego dianu, charakteryzującego się zerową wartością wskaźnika szybkości płynięcia, mieszaninę ujednolicono w 180–185°C za pomocą wytłaczarki ze strefą odgazowującą, zgranulowano i z otrzymanego granulatu posiadającego wskaźnik szybkości płynięcia 7,9 g/10 min uzyskano kształtki o następujących własnościach: moduł sprężystości przy rozciąganiu 27 200 kG/cm<sup>2</sup>, granica plastyczności przy rozciąganiu 602 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużenie przy zerwaniu 14,9% i wydłużenie przy granicy plastyczności 7,3%.

**Przykład II.** Postępuje się, jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się 100 g (10% wagowych) usieciowanego terpolimeru, uzyskując produkt o wskaźniku szybkości płynięcia 5,40 g/10 min, module sprężystości przy rozciąganiu 25 300 kG/cm<sup>2</sup>, granicy plastyczności przy rozciąganiu 600 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużeniu przy zerwaniu 15,5% i wydłużeniu przy granicy plastyczności 7,1%.

**Przykład III.** Postępuje się, jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się 50 g (5% wagowych) terpolimeru 94,99% molowych trioksanu, 5% molowych dioksolanu i 0,01% molowych estru 3,4-epoksy-6-metylocykloheksylometylowego kwasu 3,4-epoksy-6-metylocykloheksylokarboksylowego, charakteryzującego się zerową wartością wskaźnika szybkości płynięcia, uzyskując produkt o wskaźniku szybkości płynięcia 9,3 g/10 min, module sprężystości przy rozciąganiu 26 300 kG/cm<sup>2</sup>, granicy plastyczności przy rozciąganiu 582 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużeniu przy zerwaniu 16,1% i wydłużeniu przy granicy plastyczności 6,9%.

**Przykład IV.** Postępuje się, jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się 100 g (10% wagowych) usieciowanego terpolimeru z przykładu III, uzyskując produkt o wskaźniku szybkości płynięcia 8,46 g/10 min, module sprężystości przy rozciąganiu 25 800 kG/cm<sup>2</sup>, granicy plastyczności przy rozciąganiu 583 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużeniu przy zerwaniu 16,3% i wydłużeniu przy granicy plastyczności 7,1%.

W tabeli I podano zbiorcze zestawienie wyników przedstawionych w przykładach I–IV.

Tabela I

| Własności                                                  | Kopolimer wyjściowy | Skład termpolimeru wyjściowego                                                                      |       |                                                                                                                                                                                              |       |
|------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|                                                            |                     | 94,95% molowych trioksanu<br>5% molowych dioksolanu<br>0,05% molowych eteru<br>dwuglicydowego dianu |       | 94,99% molowych trioksanu,<br>5% molowych dioksolanu,<br>0,01% molowych estru,<br>3,4-epoksy-6-metylocyklo-<br>heksylometylowego kwasu<br>3,4-epoksy-6-metylocyklo-<br>heksylokarboksylowego |       |
| Zawartość kopolimeru usieciowanego, % wagowy               | —                   | 5                                                                                                   | 10    | 5                                                                                                                                                                                            | 10    |
| Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min                     | 12,3                | 7,9                                                                                                 | 5,4   | 9,3                                                                                                                                                                                          | 8,5   |
| Moduł sprężystości przy rozciąganiu, kG/cm <sup>2</sup>    | 23500               | 27200                                                                                               | 25300 | 26300                                                                                                                                                                                        | 25800 |
| Granica plastyczności przy rozciąganiu, kG/cm <sup>2</sup> | 580                 | 602                                                                                                 | 600   | 582                                                                                                                                                                                          | 583   |
| Wydłużenie przy zerwaniu, %                                | 14,8                | 14,9                                                                                                | 15,5  | 16,1                                                                                                                                                                                         | 16,3  |
| Wydłużenie przy granicy plastyczności, %                   | 7,6                 | 7,3                                                                                                 | 7,1   | 6,9                                                                                                                                                                                          | 7,1   |

**Przykład V.** Postępuje się, jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się 100 g (10% wagowych) usieciovanego kopolimeru 99,8% molowych trioksanu z 0,2% molowymi eteru dwuglicydowego dianu, charakteryzującego się zerową wartością wskaźnika szybkości płynięcia, uzyskując produkt o wskaźniku szybkości płynięcia 2,3 g/10 min, module sprężystości przy rozciąganiu 26 800 kG/cm<sup>2</sup>, granicy plastyczności przy rozciąganiu 570 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużeniu przy zerwaniu 14,7% oraz wydłużeniu przy granicy plastyczności 6,7%.

**Przykład VI.** Do 5-szyjnej kolby o pojemności 5 l, zaopatrzonej w mieszaninę, chłodnicę zwrotną, termometr i wlot gazu obojętnego wprowadzono 984 g bezwodnego cykloheksanu, 1740 g stopionego świeżo przedestylowanego trioksanu o zawartości wody poniżej 100 ppm, 69 g świeżo przedestylowanego dioksolanu o zawartości wody poniżej 150 ppm, 20 g politlenku etylenu o masie cząsteczkowej 20 000 oraz 20 g usieciovanego proszkowego terpolimeru 94,90% molowych trioksanu, 5% molowych dioksolanu i 0,1% molowych eteru dwuglicydowego dianu. Mieszaninę ogrzewano przy ciągłym mieszaniu w strumieniu bezwodnego azotu do 60°C i dodano 1,4 g kompleksu  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ .

Reakcję prowadzono 30 minut w temperaturze 60–72°C przy ciągłym mieszaniu, po czym proces kończono przez dodanie 500 ml 5% metanolowego roztworu amoniaku. Produkt odsączano, przemywano kilkakrotnie wrzącą wodą, a na zakończenie porcją 1500 ml metanolu i następnie suszono go w 80°C w ciągu 24 godzin, uzyskując 1650 g białego drobnoziarnistego proszku. Proszek ten mieszano w mieszalniku rotacyjnym z 13,2 g 2,2'-metyleno-dwu(4-metylo-6-III-rzęd.-butylofenolu) i 6,1 g dwucyjanodwuamidu, mieszaninę ujednolicono w 180–185°C za pomocą wytłaczarki ze strefą odgazowującą, zgranulowano i z otrzymanego granulatu posiadającego wskaźnik szybkości płynięcia 2,1 g/10 min uzyskano kształtki o następujących własnościach mechanicznych: moduł sprężystości przy rozciąganiu 25 400 kG/cm<sup>2</sup>, granica plastyczności przy rozciąganiu 587 kG/cm<sup>2</sup>, wydłużenie przy zerwaniu 17,3%, wydłużenie przy granicy plastyczności 7,2%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoplastycznych kopolimerów trioksanu o polepszonych własnościach mechanicznych, a szczególnie zwiększonej sztywności i regulowanym wskaźniku szybkości płynięcia, z n a m i e n n y t y m, że kopolimer trioksanu o budowie liniowej modyfikuje się kopolimerem lub terpolimerem trioksanu o budowie usieciovanej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kopolimer trioksanu o budowie liniowej stosuje się kopolimer 99,9–90% molowych trioksanu z 0,1–10% molowymi cyklicznego tlenku lub cyklicznego acetalu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kopolimer trioksanu o budowie usieciovanej stosuje się kopolimer 99,999–95,0% molowych trioksanu z 0,001–5% molowymi związku o dwu grupach  $\alpha$ -tlenkowych lub o dwu cyklicznych grupach acetalowych w ilości 0,1–20% wagowych w stosunku do kopolimeru trioksanu o budowie liniowej.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako terpolimer o budowie usieciovanej stosuje się terpolimer 99,899–85,0% molowych trioksanu z 0,1–10,0% molowymi cyklicznego tlenku lub cyklicznego acetalu oraz z 0,001–5,0% molowymi związku o dwu grupach  $\alpha$ -tlenkowych lub o dwu cyklicznych grupach acetalowych w ilości 0,1–20% wagowych w stosunku do kopolimeru trioksanu o budowie liniowej.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że modyfikację kopolimeru trioksanu o budowie liniowej kopolimerem lub terpolimerem trioksanu o budowie usieciovanej przeprowadza się przez wymieszanie obydwu składników w stanie proszku i następnie stopienie w procesie wytwarzania granulatu lub gotowego wyrobu.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że modyfikację kopolimeru trioksanu o budowie liniowej kopolimerem lub terpolimerem trioksanu o budowie usieciovanej przeprowadza się przez dodatek kopolimeru lub terpolimeru trioksanu o budowie usieciovanej do środowiska reakcji w procesie wytwarzania kopolimeru trioksanu o budowie liniowej.