



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57935

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 19.I.1967 (P 118 560)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VIII.1969

Kl. 39 ^{65, 1/12} ~~20~~

MKP C 08 g ^{1/12}

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Stanisław Penczek, dr inż. Jerzy Fejgin,
mgr inż. Wanda Sadowska, mgr inż. Maria To-
maszewicz

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania termostabilnych wielkocząsteczkowych poliacetali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termostabilnych wielkocząsteczkowych poliacetali-kopolimerów trioksanu z komonomerami cyklicznymi.

Poliacetale o dobrych własnościach mechanicznych i odpowiednim do celów przetwórczych ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się znanymi metodami w procesie kationowej kopolimeryzacji trioksanu z niewielką ilością (2%—5%) molowych cyklicznego komonomeru typu acetalu, tlenku lub laktonu. Uzyskane w ten sposób produkty zawierają znaczną ilość (do 20% wagowych) homopolimeru trioksanu. Homopolimer trioksanu jest niestabilny termicznie i rozkładając się w warunkach przetworstwa kopolimeru w temperaturze 200°C—220°C z wydzielaniem gazowego formaldehydu, uniemożliwia uzyskiwanie wyrobów o dobrej jakości. Aby uniknąć tego niepożądanego zjawiska usuwa się z kopolimerów przed procesami przetwórczymi homopolimer trioksanu, zwany zwykle frakcją niestabilną kopolimeru. Ponadto w celu zwiększenia termostabilności kopolimerów stabilizuje się je dodatkowo, już po usunięciu frakcji niestabilnej, przez wprowadzenie amin, amidów, poliamidów, hydrazynów i innych związków zawierających azot. Tak więc stosowane dotąd metody otrzymywania termostabilnych kopolimerów trioksanu obejmują 3 etapy, a mianowicie: kopolimeryzację, usuwanie frakcji niestabilnej i dodatkową stabilizację.

Znany jest sposób usuwania frakcji niestabilnej

2

z kopolimeru przez ogrzewanie w temperaturze 140°C—160°C w substancji rozpuszczającej w tych warunkach kopolimer w środowisku słabozasadowym zwykle wobec niewielkich ilości aminy trzeciorzędowej. Frakcja niestabilna ulega całkowitej destrukcji na monomeryczny formaldehyd, podczas gdy właściwy kopolimer w tych warunkach nie rozkłada się i zostaje wyodrębniony z roztworu przez ochłodzenie do temperatury pokojowej lub przez wytrącenie nierozpuszczalnikami. Pospolicie stosowanym rozpuszczalnikiem w powyższej metodzie jest dwumetyloformamid. Wydzielający się podczas rozkładu frakcji niestabilnej formaldehyd nie jest wiązany przez ten rozpuszczalnik i polimerizuje wtórnie na ściankach reaktora oraz chłodnicy, co utrudnia prowadzenie procesu.

Stwierdzono, że można usunąć frakcję niestabilną z kopolimeru trioksanu i uzyskać termostabilny kopolimer w jednej operacji. Sposób prowadzenia reakcji polega na tym, że kopolimer rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie zawierającym melaminę, mocznik, dwumocznik, kwas cyjanurowy lub ich mieszaniny w ilości od 1 do 20% wagowych w stosunku do kopolimeru i w ten sposób przygotowany roztwór ogrzewa się w temperaturze 140°C—160°C w czasie od 10 do 60 minut. Zastosowane substancje wiążą, wydzielający się w procesie formaldehyd.

Ważną zaletą sposobu według wynalazku jest uniknięcie dodatkowej operacji-stabilizacji kopolimeru.

meru. Produkty reakcji z formaldehydem, powstające podczas usuwania frakcji niestabilnej, są bowiem jednocześnie stabilizatorami kopolimeru, co całkowicie eliminuje konieczność wprowadzania innych związków typu stabilizatorów. Ponadto uzyskuje się zmniejszenie strat produktu w czasie usuwania frakcji niestabilnej, bowiem znaczna część wydzielającego się formaldehydu, która w znanych dotąd sposobach stanowiła nieodwracalny ubytek masy użytego w procesie kopolimeru zostaje tutaj związana z kopolimerem bądź chemicznie, bądź jako napelniając. Technologiczne rozwiązanie procesu usuwania frakcji niestabilnej z kopolimeru jest uproszczone ponieważ eliminuje osadzanie się wtórnie polimeryzującego formaldehydu, nie wiążanego przez rozpuszczalnik, na ściankach aparatury. Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się mniejszym wskaźnikiem płynięcia od kopolimerów o tym samym wyjściowym ciężarze cząsteczkowym uzyskanych znanymi sposobami. Umożliwia to użycie do celów przetwórczych kopolimerów o mniejszych wyjściowych ciężarach cząsteczkowych od stosowanych dotychczas.

Szczególnie korzystne jest stosowanie melaminy, której dodatkową zaletą jest wybielający wpływ na kopolimer.

Przykład I. 30 g kopolimeru z 96% molowych triksanu i 4% molowych dioksolanu, o lepkości zredukowanej 1,15 (oznaczonej w 90°C w 0,2%-owym roztworze w mieszaninie złożonej z 3 części wagowych czterochloroetanu i 1 części wagowej fenolu, zawierającej ponadto 2% wagowych α -pinenu), otrzymanego w środowisku cykloheksanu wobec $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ rozpuszcza się w temperaturze 150°C w 250 ml dwumetyloformamidu, zawierającego 3 g melaminy. Roztwór ogrzewa się w 150°C w ciągu 30 minut. Klarowna w początkowym okresie ogrzewania ciecz zaczyna mętnieć po 5 minutach, zaś w końcowym etapie procesu mieszanina reakcyjna zawiera wyraźny osad. Po ostudzeniu mieszaniny reakcyjnej do 60°C dodaje się do niej 250 ml metanolu, przesącza, osad na lejku przemywa 4 porcjami metanolu à 250 ml i suszy w temperaturze 90°C w ciągu 6 godzin. Uzyskuje się 29 g produktu (wydajność 96,6%) o wskaźniku płynięcia oznaczanym w 190°C pod obciążeniem 2160 g równym 3,26 g (10 minut). Termostabilność kopolimeru, oznaczana jako % ubytku masy w przeliczeniu na 1 minutę ogrzewania próbki 100 mg w 243°C w ciągu 30 minut, wynosi 0,03%/minut.

W równoległym doświadczeniu 30 g tego samego kopolimeru ogrzewa się według znanego sposobu

w ciągu 30 minut w 250 ml dwumetyloformamidu zawierającego 6 ml trój-n-butyloaminy. W ciągu trwania całego procesu mieszanina reakcyjna jest klarownym roztworem. Postępując identycznie jak w powyżej opisanym przypadku otrzymuje się 25 g kopolimeru (wydajność 83,3%) o wskaźniku płynięcia 6,89 g/10 min i termostabilności 0,12%/min. Po dodatkowej stabilizacji kopolimeru kompozycją złożoną z 2% kopoliamidu EG/50% polikaprolaktamu + 50% poliszesteściometylenoadypinamidu i 0,5% 2,2'-metyleno-bis (4-metylo-6-butylofenolu), uzyskuje się kopolimer o termostabilności 0,03%/minut.

Przykład II. 30 g kopolimeru otrzymanego według przykładu I ogrzewa się w temperaturze 147°C w ciągu 30 minut w 250 ml dwumetyloformamidu zawierającego 2 g mocznika. Mętnienie roztworu rozpoczyna się po 5 minutach. Postępując identycznie jak w przypadku użycia melaminy według przykładu I otrzymuje się 28 g produktu (wydajność 93,3%) o termostabilności 0,03%/minut.

Przykład III. 30 g kopolimeru otrzymanego według przykładu I ogrzewa się w ciągu 30 minut w temperaturze 150° w 250 ml dwumetyloformamidu zawierającego 3 g melaminy. Roztwór przesącza się na gorąco w temperaturze 150°C, po czym po ochłodzeniu przesącza do 60°C wytrąca kopolimer metanolem. Kopolimer przemywa się metanolem (5 × 250 ml) i suszy się w 90°C przez 8 godzin. Zawartość azotu w tym produkcie wynosi 1,26%, a termostabilność 0,06%/minut.

Przykład IV. 30 g kopolimeru otrzymanego według przykładu I ogrzewa się w ciągu 30 minut w temperaturze 150° w 250 ml dwumetyloformamidu, zawierającego 3 g melaminy. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do 60°C wytrąca się produkt metanolem, odsącza, przemywa metanolem, ekstrahuje wodą w ciągu 10 godzin, ponownie przemywa metanolem i suszy w 110°C w ciągu 12 godzin. Zawartość azotu w produkcie wynosi 3,04%, a termostabilność 0,03%/minut.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania termostabilnych wielkocząsteczkowych poliacetali, **znamienny tym**, że kopolimer rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie zawierającym melaminę, mocznik, dwumocznik, kwas cyjanurowy lub ich mieszaniny w ilości 1 do 20% wagowych w stosunku do kopolimeru i tak przygotowany roztwór ogrzewa się w 140°—160°C w czasie od 10 do 60 minut.