



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 13.V.1966 (P 114 555)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VIII.1969

Kl. 39 ~~39~~

MKP C 08 g

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Stanisław Penczek, dr inż. Jerzy Fejgin,  
mgr inż. Maria Tomaszewicz, mgr inż. Wanda  
Sadowska

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania stabilnych termicznie poliacetali-kopolimerów  
trioksanu z cyklicznymi komonomerami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilnych termicznie poliacetali-kopolimerów trioksanu z cyklicznymi komonomerami w postaci cząstek o regularnym kształcie przez prowadzoną w warunkach roztworowo-strącaniowych kationową kopolimeryzację trioksanu z niewielką ilością cyklicznego komonomeru w obecności substancji stabilizujących wielkość cząstek i zapobiegających ich aglomeracji, jak również degradacji utworzonego polimeru pod wpływem adsorbowanego katalizatora kompleksowego.

Znane są metody wytwarzania stabilnych termicznie kopolimerów trioksanu przez kopolimeryzację ze związkami heterocyklicznymi, wśród których najczęściej stosuje się cykliczne acetale i cykliczne etery.

Główną trudnością w praktycznym przeprowadzeniu procesu jest konieczność zastosowania stężonych roztworów (> 50% wagowych) trioksanu w celu uzyskania odpowiednio wysokiego do celów przetwórczych ciężaru cząsteczkowego, co powoduje zbrylenie masy reakcyjnej, która pod koniec polimeryzacji staje się niemieszalna. W związku z tym w procesach znanych z patentów wykorzystuje się do polimeryzacji specjalne urządzenia typu ugniatarek (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Am. Płn. nr 3 174 984, opis patentowy Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 136 109, belgijski opis patentowy nr 625 056, belgijski opis patentowy nr 621 683), lub też prowadzi się proces do małej kon-

2

wersji monomerów, bowiem nadmiar niespolimerizowanego trioksanu ułatwia mieszanie masy reakcyjnej (holenderski opis patentowy nr 299 211).

Nawet wówczas jednak występują znaczne trudności, związane z usuwaniem masy reakcyjnej z reaktora, osiadaniami stałego produktu na ściankach urządzeń i aparatów, jak również wynikające z konieczności dalszego rozdrabniania gotowego produktu. Powstający bowiem polimer jest zbrylony, cząstki polimeru mają stosunkowo duże rozmiary (średnio 50 $\mu$ ) i bardzo rozwiniętą powierzchnię, co ułatwia adsorpcję katalizatora.

Zawarty w cząstkach katalizator powoduje natomiast spadek ciężaru cząsteczkowego w rezultacie wtórnej degradacji do momentu, aż nie zostanie on całkowicie usunięty z cząstek lub w nich zubożony. Użycie mniejszych ilości katalizatora, pozwalające na przeprowadzenie polimeryzacji w sposób kontrolowany, doprowadza do małych konwersji komonomerów w związku z fizycznym unieruchomieniem cząsteczek katalizatora w cząstkach wytrąconego i podlegającego aglomeracji osadu polimeru.

Według wynalazku wytwarzanie stabilnych termicznie kopolimerów trioksanu w reakcji polimeryzacji roztworowo-strącaniowej polega na tym, że do mieszaniny komonomerów wprowadza się poliestry nasycone lub poliwinylacetale lub polietery alkilenowe lub produkty kondensacji kwasów, alkoholi i fenoli z tlenkami organicznymi. Wymie-

nione substancje wprowadza się w ilości od 0,1 do 8% wagowych, najkorzystniej od 0,5 do 4% wagowych w stosunku do ilości użytego triksanu. Jako poliwinylacetat stosuje się poliwinylformal, lub poliwinylacetanal lub poliwinylbutyral zawierające mniej niż 5% wagowych grup wodorotlenowych. Jako polietery alkilenowe stosuje się liniowy lub rozgałęziony politlenek etylenu z blokowanymi lub nieblokowanymi grupami końcowymi, zwłaszcza o ciężarze cząsteczkowym od 2000 do 100 000, albo liniowy lub rozgałęziony politlenek propylenu z blokowanymi lub nieblokowanymi grupami końcowymi, zwłaszcza o ciężarze cząsteczkowym od 1000 do 100 000. Jako produkty kondensacji kwasów, alkoholi i fenoli z tlenkami organicznymi stosuje się zwłaszcza produkty kondensacji nonylofenolu lub oktylofenolu z tlenkiem etylenu, zawierające od 10 do 90 ugrupowań oksyetylenowych.

Polimery otrzymywane w obecności wymienionych moderatorów mają postać fizyczną całkowicie odmienną od produktów otrzymywanych znanymi metodami. Zastosowane środki działają powierzchniowo powodując zmniejszenie i ujednolicenie średniej wielkości ziarna polimeru, zmniejszając nieregularność powierzchni ziaren, eliminując wtórną degradację uformowanego polimeru pod wpływem katalizatora w końcowym etapie polimeryzacji oraz zwiększając wydajność procesu. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że cząstki takich polimerów odznaczają się regularnymi kulistymi kształtami i mniejszymi wymiarami np. średnio 9 $\mu$ . Mieszanina reakcyjna nawet przy wysokich stopniach konwersji jest łatwo płynna, nie zbryla się, jak w procesach prowadzonych bez tych substancji. Dalsze badania procesu kopolimeryzacji prowadzonego sposobem według wynalazku wykazały, że cząstki polimeru nie aglomerują się oraz, że polimer nie ulega wtórnej degradacji pod wpływem katalizatora. Najlepiej świadczy o tej różnicy porównanie zależności ciężaru cząsteczkowego i wydajności kopolimeru od czasu trwania procesu. W polimeryzacji, w której stosuje się wymienione substancje, konwersje monomerów dochodzą do 90–92%, a od pewnej, charakterystycznej dla danych warunków procesu wydajności, ciężar cząsteczkowy nie ulega zmianie do końca procesu. Natomiast w polimeryzacji bez modyfikującego środka ciężar cząsteczkowy dość szybko osiąga maksimum, a później stopniowo maleje; wydajności w takim procesie nie przekraczają 75%. Jednak nawet przy tych stosunkowo małych wydajnościach użycie takich stężeń monomeru, jakie są niezbędne do uzyskania wymaganego do celów przetwórczych ciężaru cząsteczkowego wyklucza możliwość mieszania w zwykłych reaktorach.

Powierzchnia cząstek jest, jak wynika z obserwacji mikroskopowych, bardziej równomierna, gładka, mniej postrzępiona, wymiary cząstek są natomiast tak małe, że układ nabiera cech emulsji. Dzięki temu mieszanie mieszaniny reakcyjnej jest możliwe nawet przy zawartości polimeru dochodzącej do 65% wagowych, co odpowiada kon-

wersji 90% przy optymalnych stężeniach komonomerów.

Dodatkową korzyścią wynikającą z zastosowania sposobu według wynalazku jest obniżenie zawartości frakcji niestabilnej, którą usuwa się z kopolimeru przed przetworstwem poprzez specjalną obróbkę. Mniejsza zawartość frakcji niestabilnej jest wynikiem zahamowania degradacji, w czasie której powstają nowe nietrwałe zakończenia łańcuchów będące źródłem formaldehydu wydzielanego z polimeru w czasie obróbki.

Przedstawiona tabela 1 ilustruje przebieg procesu polimeryzacji prowadzonej sposobem według wynalazku w porównaniu ze sposobami wytwarzania kopolimerów triksanu bez zastosowania środków modyfikujących.

Przykład I. Do 5-szyjnej kolby o pojemności 1 l, zaopatrzonej w mieszałkę, chłodnicę zwrotną, termometr i wlot gazu obojętnego wprowadza się kolejno 50 g bezwodnego cykloheksanu, 112,5 g (1,25 mola) stopionego, świeżego przedestylowanego triksanu (zawartość wody w triksanie < 200 ppm), 4,5 g (0,061 mola) świeżo przedestylowanego dioksolanu oraz 0,77 g oksyetylowanego nonylofenolu  $C_9H_{17}.C_6H_4(OCH_2CH_2)_{30}OH$ .

Mieszaninę ogrzewa się przy ciągłym mieszanii w strumieniu bezwodnego azotu do 60°C i dodaje się 0,0957 g ( $5,4 \cdot 10^{-2}\%$  molowych w stosunku do komonomerów) kompleksu  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ . Kopolimeryzację prowadzi się 30 minut w temperaturze 60°C — 72°C, przy ciągłym mieszanii, po czym proces kończy się przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej 100 ml 5%-owego metanolowego roztworu amoniaku. Kopolimer odsącza się, przemywa 6-krotnie wrzącą wodą, a na zakończenie porcją 200 ml metanolu. Produkt suszy się do stałego ciężaru w 80°C w ciągu 12 godzin, otrzymując 107,6 g (wydajność 92%) białego niezwykle drobnoziarnistego proszku.

Wysuszony kopolimer ogrzewa się 30 minut przy mieszanii w 150°C w 1000 ml alkoholu benzyloвого, zawierającego 20 ml trój-n-butylo-aminy. W tych warunkach następuje całkowite rozpuszczenie produktu. Po ochłodzeniu do 120°C kopolimer wytrąca się z roztworu. Mieszaninę studzi się dalej do 60°C i w tej temperaturze dodaje 500 ml metanolu. Po odsączeniu, wielokrotnym przemyciu metanolem i wysuszeniu do stałego ciężaru w 80°C uzyskuje się 95 g kopolimeru (zawartość frakcji niestabilnej 10,9%, wydajność globalna — 81,1%), który następnie stabilizuje się kompozycją antyutleniaczy złożoną z 0,5 g 2,2'-metyleno-bis-(4-metylo-6-III rzędowego butylofenolu) i 2,0 g mieszanego kopoliamidu NG (50% polikaprolaktamu + 50% polisześciometylenoadypinoamidu. Termostabilność kopolimeru, mierzona jako ubytek masy próbki o ciężarze 100 mg podczas ogrzewania w powietrzu w temperaturze 232°C w ciągu 20 minut ( $K_{232}$ ) wynosi 0,03%  $\text{min}^{-1}$ . Graniczna liczba lepkościowa  $[\eta]$  oznaczona w temperaturze 100°C w mieszaninie czterochloroetan: fenol (3:1), zawierającej 2%  $\alpha$  — pinenu, równa jest 1,15  $\text{dl.g}^{-1}$ .

Tabela 1

| Komonomery*)                            | Katalizator<br>BF <sub>3</sub> ·<br>O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>% molowy<br>w stosunku<br>do komo-<br>nomerów | Moderator                                                                                                             |                                                 | Czas kopolime-<br>ryzacji, min. | Wydajność kopo-<br>limeryzacji, % | Zawartość frakcji<br>niestabilnej, % | Wydajność<br>globalna, % | K <sub>232</sub> %/min | (η)  | Uwagi                                                                                            |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                         |                                                                                                                                     | Rodzaj                                                                                                                | ilość, % wago-<br>wy w stosunku<br>do trioksanu |                                 |                                   |                                      |                          |                        |      |                                                                                                  |
| TOK — 6,17 mola/kg<br>DO — 0,31 mola/kg | 2,87·10 <sup>-2</sup>                                                                                                               | —                                                                                                                     | —                                               | 150                             | 67,0                              | 15,7                                 | 51,3                     | 0,09                   | 1,10 | mieszanie w<br>ciągu całego<br>procesu                                                           |
| TOK — 6,17 mola/kg<br>DO — 0,31 mola/kg | 4,2·10 <sup>-2</sup>                                                                                                                | —                                                                                                                     | —                                               | 30                              | 68,5                              | 16,2                                 | 52,3                     | 0,06                   | 1,23 | przebieg gwał-<br>towny, zbryle-<br>nie po 12 mi-<br>nutach                                      |
| TOK — 6,50 mola/kg<br>DO — 0,35 mola/kg | 4,18·10 <sup>-2</sup>                                                                                                               | —                                                                                                                     | —                                               | 90                              | 74,3                              | 18,3                                 | 56,0                     | 0,09                   | 0,90 | przebieg gwał-<br>towny, zbryle-<br>nie po 10 mi-<br>nutach, zbyt<br>mały ciężar<br>cząsteczkowy |
| TOK — 7,5 mola/kg<br>DO — 0,375 mola/kg | 5,4·10 <sup>-2</sup>                                                                                                                | C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub><br>(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> OH | 0,77                                            | 30                              | 92                                | 10,9                                 | 81,1                     | 0,03                   | 1,15 | mieszanie w<br>toku całego<br>procesu                                                            |
| TOK — 7,5 mola/kg<br>DO — 0,375 mola/kg | 5,5·10 <sup>-2</sup>                                                                                                                | Politlenek pro-<br>pylenu o cię-<br>żarze cząstecz-<br>kowym 2200                                                     | 0,77                                            | 45                              | 84,2                              | 11,0                                 | 73,2                     | 0,03                   | 1,12 | mieszanie w<br>toku całego<br>procesu                                                            |
| TOK — 7,5 mola/kg<br>DO — 0,375 mola/kg | 6,0·10 <sup>-2</sup>                                                                                                                | Politlenek ety-<br>lenu o cięża-<br>rze cząsteczko-<br>wym 15 000                                                     | 1,0                                             | 30                              | 80,7                              | 7,3                                  | 73,4                     | 0,03                   | 1,29 | mieszanie w<br>toku całego<br>procesu                                                            |
| TOK — 7,5 mola/kg<br>DO — 0,375 mola/kg | 6,0·10 <sup>-2</sup>                                                                                                                | Politlenek ety-<br>lenu o ciężarze<br>cząsteczkowym<br>15 000                                                         | 1,5                                             | 60                              | 79,9                              | 5,0                                  | 74,0                     | 0,03                   | 1,35 | mieszanie w<br>toku całego<br>procesu                                                            |

\*) TOK — trioksan  
DO — dioksolan

Przykład II. Postępuje się podobnie jak według przykładu I, z tą różnicą, że zamiast 0,77 g oksyetylowanego nonylofenolu stosuje się 1,17 g poliwinylbutyralu. Uzyskuje się 98 g (wydajność 83,8%) drobnoziarnistego kopolimeru, przy czym mieszanina reakcyjna posiada konsystencję umożliwiającą skuteczne mieszanie w toku całego procesu kopolimeryzacji. Graniczna liczba lepkościowa produktu wynosi 1,03, zawartość frakcji niestabilnej 12,7%, zaś wartość K<sub>232</sub> (po dodatkowej stabilizacji wg przykładu I) równa jest 0,06 min<sup>-1</sup>.

Przykład III. Postępuje się podobnie, jak według przykładu I, z tą różnicą, że zamiast 0,77 g oksyetylowanego nonylofenolu stosuje się 1,50 g Antaroxu Co 990 (niejonowy środek powierzchniowo-czynny o nieujawnionej budowie, produkcji General Aniline and Film Corporation USA). Otrzymuje się 101 g (wydajność 86,4%) kopolimeru o granicznej liczbie lepkościowej 1,20. Zawartość frakcji

niestabilnej w kopolimerze wynosi 5,3%, zaś wartość K<sub>232</sub> równa jest 0,03%, min<sup>-1</sup>.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stabilnych termicznie poli-acetali-kopolimerów trioksanu z cyklicznymi komonomerami w reakcji polimeryzacji roztworowo-strącaniowej, **znamienny tym**, że do mieszaniny komonomerów wprowadza się poliestry nasycone, lub poliwinylacetale, lub polietera alkilenowe lub produkty kondensacji kwasów alkoholi i fenoli z tlenkami organicznymi w ilości od 0,1 do 8% wagowych, korzystnie w ilości 0,5 do 4% wagowych, w stosunku do ilości użytego trioksanu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliwinylacetal stosuje się poliwinylformal lub poliwinylacetanal, lub poliwinylbutyral za-

wierające mniej niż 5% wagowych grup wodorotlenowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polietery alkilenowe stosuje się liniowy lub rozgałęziony politlenek etylenu z blokowanymi lub nieblokowanymi grupami końcowymi, zwłaszcza o ciężarze cząsteczkowym od 2000 do 100 000, albo liniowy lub rozgałęziony politlenek propylenu z blokowanymi lub nieblokowanymi

grupami końcowymi, zwłaszcza o ciężarze cząsteczkowym od 1000 do 100 000.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkty kondensacji kwasów, alkoholi fenoli z tlenkami organicznymi stosuje się zwłaszcza produkty kondensacji nonylofenolu lub oktylofenolu z tlenkiem etylenu, zawierające od 10 do 90 ugrupowań oksyetylenowych.