



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80-06-03 (P. 224701)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81-12-11

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C08G 2/24

Twórcy wynalazku: Jerzy Fejgin, Witold Majewski, Grażyna Dmowska

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

Sposób wytwarzania poliacetali w postaci proszku o dużym stopniu rozdrobnienia

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliacetali w postaci proszku o dużym stopniu rozdrobnienia przez roztworowostrąceniową kationową homopolimeryzację trioksanu lub roztworowostrąceniową kationową kopolimeryzację trioksanu z cyklicznym acetalem.

Poliacetale te znajdują zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne w licznych gałęziach gospodarki, jak np. przemysł maszynowy, motoryzacyjny lub elektrotechniczny, do wyrobu precyzyjnych detali maszyn i urządzeń.

Znane są metody kationowej homopolimeryzacji trioksanu lub jego kationowej kopolimeryzacji w środowisku obojętnego chemicznie związku, będącego rozpuszczalnikiem wyjściowych monomerów, a nie rozpuszczającego powstającego w wyniku polimeryzacji poliacetalu. Taki sposób prowadzenia reakcji nosi nazwę roztworowo-strąceniowego.

W toku roztworowo-strąceniowej polimeryzacji następuje przejście od jednofazowego homogenicznego układu początkowego do dwufazowego heterogenicznego układu końcowego, będącego zawiesziną utworzonego poliacetalu w obojętnym chemicznie rozpuszczalniku wyjściowych monomerów.

W znanych roztworowo-strąceniowych metodach wytwarzania poliacetali powstający produkt ulega zbrylaniu w końcowych etapach polimeryzacji na skutek aglomeracji wytrącających się cząstek polimeru. Uniemożliwia to skuteczne mieszanie mieszaniny reakcyjnej i powoduje przywieranie produktu do ścianek reaktora,

2

co utrudnia usunięcie poliacetalu po zakończeniu procesu.

Pośrednim skutkiem zbrylania się polimeru są jego miejscowe przegrzania w czasie trwania egzotermicznej polimeryzacji, powodujące pogorszenie własności użytkowych.

Ponadto w utworzonych grudach polimeru pozostaje uwięziony kationowy katalizator polimeryzacji, nie dający się w tych warunkach ilościowo wyjąć z produktu. Zawarty w polimerze nie wymyty katalizator znacznie przyspiesza jego degradację powodując niepożądany i nie kontrolowany spadek masy cząstkowej podczas przetwórstwa poliacetali.

W znanych procesach wytwarzania poliacetali zbrylone polimery otrzymane metodą polimeryzacji roztworowo-strąceniowej poddaje się następnie operacji rozdrabniania i mielenia w celu nadania im postaci umożliwiającej wymycie katalizatora i zrealizowanie dalszych etapów produkcji (filtracja, suszenie, stabilizacja, granulowanie). Wymaga to stosowania specjalnych urządzeń typu łamaczy i młynów kulowych oraz stanowi odrębny, kłopotliwy węzeł technologiczny, nie usuwając przy tym oczywiście ujemnych skutków wywołanych przez miejscowe przegrzania w czasie polimeryzacji i nie likwidując uprzednich trudności związanych z wydobyciem zbrylonego produktu z polimeryzatora.

Duża twardość zbrylonego poliacetalu, charakterystyczna dla tego produktu, znacznie komplikuje i podraża operację rozdrabniania ze względu na jej znaczną energochłonność.

Wszystkie wspomniane niedogodności roztworowo-strąceniowej metody wytwarzania poliacetali mogą być wyeliminowane przez modyfikację tego procesu, w wyniku której powstający polimer wytrąca się w postaci proszku o dużym stopniu rozdrobnienia. Zawiesina takiego proszku w obojętnym rozpuszczalniku monomerów jest doskonale mieszalna, nie przywiera do ścianek reaktora i daje się łatwo usunąć po zakończeniu polimeryzacji. Możliwość skutecznego mieszania układu w toku całej reakcji zapobiega miejscowym przegrzaniom. Z produktu w postaci proszku o dużym stopniu rozdrobnienia łatwo jest ilościowo wymyć katalizator. Proszkowy poliacetal bez dodatkowego rozdrabniania może być poddawany dalszym procesom produkcyjnym, takim jak filtracja, suszenie, stabilizacja i granulowanie.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w sposobie według wynalazku pożądaný przebieg kationowej roztworowo-strąceniowej homopolimeryzacji trioksanu lub jego kopolimeryzacji z cyklicznym acetalem, polegający na wytrącaniu się powstającego poliacetalu w postaci proszku o dużym stopniu rozdrobnienia, osiąga się przez dodanie do środowiska reakcji niewielkiej ilości małowcząsteczkowego eteru, tworzącego jednorodny roztwór z wyjściowym homogenicznym układem trioksan-rozpuszczalnik lub trioksan-komonomeryczny cykliczny etal-rozpuszczalnik. Dzięki specyficznemu oddziaływaniu o charakterze absorpcyjnym z produktem, eter tworzy na powierzchni wytrącających się cząstek poliacetalu warstwę ochronną, zapobiegającą aglomeracji i zbrylaniu tych cząstek.

Stopień rozdrobnienia powstałego proszkowego poliacetalu zależy od rodzaju i ilości użytego eteru, co pozwala na regulowanie przebiegu reakcji. Wymiary cząstek mogą być tak małe, że zawiesina poliacetalu nabiera cech emulsji. Dzięki temu skuteczne mieszanie mieszaniny reakcyjnej jest możliwe nawet przy zawartości polimeru w zawieszynie dochodzącej do 65% wagowych, co odpowiada konwersji 90% przy optymalnych z punktu widzenia wydajności i masy cząsteczkowej poliacetalu wyjściowych stężeniach trioksanu i komonomerycznego cyklicznego acetalu.

W sposobie według wynalazku do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się małowcząsteczkowy eter wybrany spośród takich jak: liniowe etery alifatyczne, etery aromatyczne albo etery cykliczne w ilości od 0,002 do 10% wagowych w stosunku do użytego trioksanu. Spośród liniowych eterów alifatycznych stosuje się zwłaszcza eter dwu-n-butyłowy lub eter dwumetyłowy glikolu dwuetylenowego najkorzystniej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do ilości użytego trioksanu.

Spośród eterów aromatycznych stosuje się zwłaszcza eter dwubenzylowy najkorzystniej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do ilości użytego trioksanu.

Spośród eterów cyklicznych stosuje się zwłaszcza tetrahydrofuran najkorzystniej w ilości od 0,002 do 0,5% wagowych w stosunku do ilości użytego trioksanu lub p-dioksan najkorzystniej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do ilości użytego trioksanu.

Przykłady i tabela 1 ilustrują sposób postępowania według wynalazku.

Przykład I. Do 5-szyjnej kolby o pojemności 1 l, umieszczonej w termostacie, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wlot gazu obojętnego, wprowadza się kolejno 96 g bezwodnego cykloheksanu, 168 g stopionego świeżo rektyfikowanego

trioksanu, 7 g świeżo przedestylowanego diokolanu oraz 3,5 g eteru dwu-n-butyłowego. Mieszaninę dogrzewa się przy ciągłym mieszaniu do temperatury 57°C i dodaje 0,124 g kompleksu $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Reakcję prowadzi się 60 minut w temperaturze 57°C—72°C przy mieszaniu w atmosferze azotu. Proces zakańcza się dodaniem do mieszaniny reakcyjnej 30 ml 5%-ego metanolowego roztworu amoniaku.

Mieszanina reakcyjna posiada konsystencję umożliwiającą skuteczne mieszanie w toku całego procesu. Kopolimer odsącza się, przemywa kilkakrotnie gorącą wodą, a na zakończenie metanolem i suszy do stałej masy w temperaturze 80°C (16 godzin), otrzymując 157,7 g (wydajność 90%) białego drobnoziarnistego proszku o wskaźniku szybkości płynięcia 13,6 g/10 min. (oznaczonym w temperaturze 190°C, pod obciążeniem 2160 G). W tabeli 1 przedstawiono wynik oznaczania rozkładu średnic cząstek poliacetali wykonanego na podstawie fotografii mikroskopowych obejmujących 800 cząstek poliacetalu.

Przykład II. Postępuje się podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 3,5 g eteru dwu-n-butyłowego wprowadza się 3,5 g dwumetyłowego eteru glikolu dwuetylenowego. Uzyskuje się 98,9 g (wydajność 55,6%) drobnoziarnistego poliacetalu o wskaźniku szybkości płynięcia 3,78 g/10 minut i rozkładzie średnic cząstek przedstawionym w tabeli 1.

Przykład III. Postępuje się podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 3,5 g eteru dwu-n-butyłowego wprowadza się 3,5 g p-dioksanu. Uzyskuje się 91 g (wydajność 52%) drobnoziarnistego poliacetalu o wskaźniku szybkości płynięcia 3,78 g/10 minut i rozkładzie średnic cząstek przedstawionym w tabeli 1.

Przykład IV. Postępuje się podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 3,5 g eteru dwu-n-butyłowego wprowadza się 1 g tetrahydrofuranu. Uzyskuje się 32,9 g (wydajność 18,8%) drobnoziarnistego poliacetalu o wskaźniku szybkości płynięcia 20,5 g/10 minut i rozkładzie cząstek przedstawionym w tabeli 1.

Przykład V. Postępuje się podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 3,5 g eteru dwu-n-butyłowego wprowadza się 0,12 g tetrahydrofuranu. Uzyskuje się 92,7 g (wydajność 53,1%) drobnoziarnistego poliacetalu o wskaźniku szybkości płynięcia 3,30 g/10 min. i rozkładzie cząstek przedstawionym w tabeli 1.

Przykład VI. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że do wyjściowej mieszaniny reakcyjnej nie wprowadza się diokolanu, a ilość kompleksu $\text{GF}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ zmniejsza się do 0,09 g. Uzyskuje się 128,4 g (wydajność 76,4%) drobnoziarnistego poliacetalu o wskaźniku szybkości płynięcia 8,23 g/10 minut i rozkładzie średnic cząstek przedstawionym w tabeli 1.

Przykład VII. Postępuje się podobnie, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 3,5 g eteru dwu-n-butyłowego wprowadza się 3,5 g eteru dwubenzylowego. Uzyskuje się 155 g (wydajność 88,6%) drobnoziarnistego poliacetalu o wskaźniku szybkości płynięcia 31,9 g/10 minut i rozkładzie cząstek średnic przedstawionym w tabeli 1.

T a b e l a

Rozkład średnic cząstek poliacetali wytworzonych sposobem według wynalazku

Zakres średnic cząstek poliacetali według wynalazku, μm	Udział cząstek, % liczbowy						
	przykład I	przykład II	przykład III	przykład IV	przykład V	przykład VI	przykład VII
0—10	61,0	22,0	2,0	54,1	3,3	5,5	56,5
10—20	19,0	23,0	7,0	13,9	12,0	24,5	14,5
20—40	12,0	14,0	14,0	7,8	22,1	18,0	13,0
40—60	0,5	12,0	12,0	4,2	9,0	7,0	2,5
60—80	2,0	5,0	9,0	5,6	15,5	10,0	7,8
80—100	2,5	5,0	33,0	6,6	15,6	22,0	5,7
powyżej 100	3,0	19,0	23,0	7,8	22,5	13,0	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliacetali w postaci proszku o dużym stopniu rozdrobnienia przez roztworowo-strąceniową kationową kopolimeryzację triksanu z cyklicznym acetalem, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się małowcząsteczkowy eter w ilości od 0,002 do 10% wagowych w stosunku do

użytego triksanu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako małowcząsteczkowy eter stosuje się liniowy eter alifatyczny, eter aromatyczny lub eter cykliczny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako eter stosuje się eter dwu-n-butyłowy lub eter

dwumetyłowy glikolu dwuetylenowego najkorzystniej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do ilości użytego triksanu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako eter stosuje się eter dwubenzylowy najkorzystniej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do ilości użytego triksanu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako eter stosuje się tetrahydrofuran, najkorzystniej w ilości od 0,002 do 0,5% wagowych w stosunku do ilości użytego triksanu lub p-dioksan, najkorzystniej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do ilości użytego triksanu.