



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 40 779 A1** 2005.03.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 40 779.0**

(22) Anmeldetag: **02.09.2003**

(43) Offenlegungstag: **24.03.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 2/06**
C08G 2/10, C08G 2/08

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Dames, Burkhardt, Dr., 64646 Heppenheim, DE;
Heinemann, Johannes, Dr., 68169 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Ketone als Cokatalysatoren bei der POM-Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren b) und Cokatalysatoren c) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern d) und anschließend das Polymer gegebenenfalls deaktiviert und danach abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysator c) Ketone einsetzt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen.

[0002] Es ist bekannt, dass Oxymethylenpolymere durch kontinuierliche Massepolymerisation der Monomeren in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren hergestellt werden können. Diese Polymerisation wird häufig in Knetern oder Extrudern durchgeführt. Dabei kann die Temperaturführung so erfolgen, dass das entstehende Oxymethylenpolymer entweder in fester Form (DE-A 1 161 421, DE-A 1 495 228, DE-A 1 720 358, DE-A 3 018 898) oder auch als Schmelze (DE-A 3 147 309) anfällt. Die Aufarbeitung des in fester Form anfallenden Polymeren ist bekannt, siehe: DE-A 3147309, DE-A 3628561, EP-A 678535, EP-A 699965 und DE-A 4423617.

[0003] Bei der Massepolymerisation sind unterschiedliche Verfahrensvarianten Stand der Technik, darunter die Batch-Polymerisation in Schalen, die kontinuierliche Polymerisation in Knet-Reactoren bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes oder die Polymerisation bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Trioxan im Extruder (siehe WO 01/58974).

[0004] Die Herstellung mittels Suspensions- oder Fällungspolymerisation mit kationischen Initiatoren ist generell bekannt. In dem hierbei verwendeten Lösungsmittel soll insbesondere das entstehende Polymerisat nicht löslich sein, damit dieses leichter abtrennbar ist.

[0005] Sowohl bei Masse- als auch Fällungspolymerisation sind die eingesetzten Katalysatoren in den jeweiligen Reaktionsmedien nicht löslich und müssen in größeren Mengen und über einen längeren Zeitraum eingesetzt werden. Dieses wirkt sich nachteilig auf die Stabilität des entstehenden Polymeren aus, welches durch derartige Säuren abgebaut wird. Es ist deshalb wesentlich, dass möglichst wenig Katalysator eingesetzt wird, aber gleichzeitig die Reaktionszeit nicht wesentlich verlängert wird.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen zur Verfügung zu stellen, welches folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweist:

- Die Neutralisation der Produkte ist leichter durchführbar,
- Der Molekulargewichtsabbau bei Erhitzen wird reduziert,
- Die Katalysator(Initiator)-Mengen sollen vermindert werden,
- Ausbeute und Reproduzierbarkeit sollten möglichst hoch sein,
- Restmonomergehalt soll sehr gering sein,
- Die Reaktionsgeschwindigkeit soll erhöht werden.

[0007] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren b) und Cokatalysatoren c) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern d), und anschließend das Polymer gegebenenfalls deaktiviert und danach abgetrennt wird, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Cokatalysator c) Ketone einsetzt.

[0008] Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

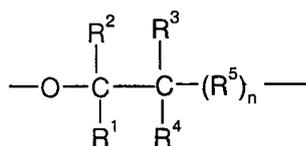
[0009] Das Verfahren kann grundsätzlich auf jeglichen Reactoren mit hoher Mischwirkung durchgeführt werden, wie beispielsweise Schalen, Pflugscharmischern, Rohrreactoren, List-Reactoren, Knet-er, Rührreactoren, Extruder und Bandreactoren.

[0010] Die entstehenden POM-Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

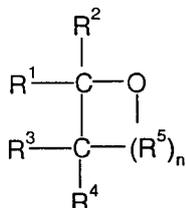
[0011] Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten – CH₂O – in der Polymerhauptkette auf.

[0012] Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch die Polymerisation von Monomeren a) wie Form- aldehyd oder Trioxan herstellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

[0013] Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 mol-% an wiederkehrenden Einheiten.

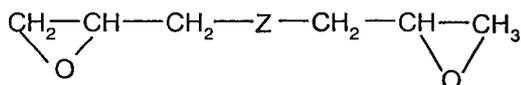


wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe oder eine halogen-substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R⁵ eine -CH₂-, -CH₂O-, eine C₁- bis C₄-Alkyl- oder C₁- bis C₄-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

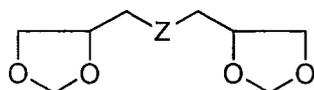


wobei R¹ bis R⁵ und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

[0014] Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



und/oder



wobei Z eine chemische Bindung-, -O-, -ORO- (R=C₁- bis C₈-Alkylen oder C₃- bis C₈-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

[0015] Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0016] Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C- oder -O-CH₃-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

[0017] Die bevorzugten Polyoxymethylenpolymerisate haben Schmelzpunkte von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5.000 bis 300.000, vorzugsweise von 7.000 bis 250.000.

[0018] Insbesondere bevorzugt sind POM-Copolymerisate mit einer Uneinheitlichkeit (M_w/M_n) von 2 bis 15, bevorzugt von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 4 bis 9. Die Messungen erfolgen in der Regel über (GPC) SEC (size exclusion chromatography), der M_n-Wert (Zahlenmittel des Molekulargewichtes) wird im allgemeinen bestimmt mittels (GPC) SEC (size exclusion chromatography).

[0019] Besonders bevorzugte POM-Copolymerisate weisen eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf, wobei der niedermolekulare Anteil ein Molgewicht von 500 bis 20.000, vorzugsweise von 1.000 bis 15.000 aufweist und in Flächenanteilen von 1 bis 15, vorzugsweise 8 bis 10% beim Verteilungsgraphen w(log M) gegen log M vorhanden ist.

[0020] Bevorzugt weisen die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Roh-Polyoxymethylene einen Restformaldehydgehalt gemäß VDA 275 im Granulat von maximal 3 %, bevorzugt maximal 1 %, vorzugsweise maximal 0,05 % auf.

[0021] Die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) (Korngröße) der POM-Polymerisate beträgt bevorzugt von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise von 0,75 bis 15 mm und insbesondere von 1 bis 7 mm.

[0022] Unter einem d_{50} -Wert versteht der Fachmann in der Regel den Teilchengrößenwert, bei welchem 50 % der Teilchen eine kleinere Teilchengröße aufweisen und 50 % eine größere Teilchengröße aufweisen. Dies ist entsprechend für die angegebenen d_{10} und d_{90} -Werte zu verstehen.

[0023] Der d_{10} -Wert ist vorzugsweise kleiner 1 mm, insbesondere 0,75 mm und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 mm.

[0024] Bevorzugte d_{90} -Werte sind kleiner 30 mm und insbesondere kleiner 20 mm und ganz besonders bevorzugt kleiner 10 mm.

Bestimmung der Korngrößenverteilung:

[0025] Die Korngrößenverteilung wurde anhand eines Standardsiebsetzes (Analysensiebe nach DIN 4188) in unterschiedliche Siebfractionen aufgeteilt und diese ausgewogen. Beispielsweise $d_{50} = 1$ mm bedeutet, dass 50 Gew.% der Probe eine Teilchengröße kleiner gleich 1 mm aufweist.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt für die Homo- und die Copolymerisation von Trioxan angewandt. Als Monomeres a) kann aber grundsätzlich jegliches vorstehend beschriebene Monomere, beispielsweise auch Tetroxan oder (Para)Formaldehyd eingesetzt werden.

[0027] Die Monomeren, beispielsweise Trioxan, werden bevorzugt im geschmolzenen Zustand zudosiert, im allgemeinen bei Temperaturen von 60 bis 120 °C.

[0028] Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Reaktionsmischung bei der Dosierung 62 bis 114 °C, insbesondere 70 bis 90 °C.

[0029] Die Molekulargewichte des Polymeren können gegebenenfalls durch die bei der (Trioxan) polymerisation üblichen Regler d) auf die angestrebten Werte eingestellt werden. Als Regler kommen Acetate bzw. Formale einwertiger Alkohole, die Alkohole selbst sowie die als Kettenüberträger fungierenden geringen Mengen Wasser, deren Anwesenheit sich in der Regel nie vollständig vermeiden lässt, in Frage. Die Regler werden in Mengen von 10 bis 10.000 ppm, vorzugsweise von 100 bis 1.000 ppm, eingesetzt.

[0030] Als Initiatoren b) (auch als Katalysatoren bezeichnet) werden die bei der (Trioxan)polymerisation üblichen kationischen Starter verwendet. Es eignen sich Protonensäuren, wie fluorierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntetrachlorid, Arsenpentafluorid, Phosphorsäurepentafluorid und Bortrifluorid sowie deren Komplexverbindungen und salzartige Verbindungen, z.B. Bortrifluorid-Etherate und Triphenylmethylenhexafluorophosphat. Die Katalysatoren (Initiatoren) werden in Mengen von etwa 0,01 bis 1.000 ppm, vorzugsweise 0,01 bis 500 ppm und insbesondere von 0,01 bis 200 ppm eingesetzt. Im allgemeinen empfiehlt es sich, den Katalysator in verdünnter Form zuzusetzen, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,005 bis 5 Gew.-%. Als Lösungsmittel hierfür können inerte Verbindungen wie aliphatische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe z.B. Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether usw. verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Triglym als Lösungsmittel (Triethylenglykoldimethylether).

[0031] Monomere a), Initiatoren b), Cokatalysator c) und gegebenenfalls Regler d) können auf beliebige Weise vorgemischt oder auch getrennt voneinander dem Polymerisationsreaktor zugegeben werden. Ferner können die Komponenten a), b) und/oder c) zur Stabilisierung sterische gehinderte Phenole enthalten wie in EP-A 129369 oder EP-A 128739 beschrieben.

[0032] Um den Anteil an instabilen Endgruppen zu minimieren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen den Initiator b) im Regler d) vor dessen Zugabe zum Monomeren a) und gegebenenfalls Comonomer a) zu lösen.

[0033] Für eine größere Flexibilität beim gewünschten M_w des POM-Polymerisates hat es sich als vorteilhaft

erwiesen den Regler d) in geringen Mengen Lösungsmittel zu lösen und anschließend mit den Monomeren bzw. Comonomeren zu mischen und zu dosieren.

[0034] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation als Fällungspolymerisation (je nach Grad der Löslichkeit der einzelnen Komponenten auch als Suspensionspolymerisation bezeichnbar) in einem Lösungsmittel durchgeführt, in welchem das entstehende Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisat weitestgehend unlöslich ist. Unter „weitestgehend“ unlöslich soll verstanden werden, dass ab einem Polymerisationsgrad von mindestens 4 das Polymerisat ausfällt.

[0035] Als Lösungsmittel werden insbesondere inerte Verbindungen eingesetzt, beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan, Pentan, Iso-octan, n-Hexane, n-Heptan, n-Octan, iso-Octan sowie cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Cycloheptan sowie Cyclopentan, welche gegebenenfalls Heteroatome als Substituenten tragen können.

[0036] Als aromatische Kohlenwasserstoffe sind solche geeignet welche mindestens 6 bis 30 C-Atome aufweisen, wobei Nitrobenzol, Toluol, Benzol bevorzugt sind.

[0037] Als weitere geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe seien Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan genannt.

[0038] Ferner sind Ether wie Dioxan oder THF sowie Triglym (Triethylenglykoldimethylether) als inerte Lösungsmittel geeignet.

[0039] Das Lösungsmittel weist bevorzugt zu Beginn der Reaktion (Zudosierung) Temperaturen von 50 bis 250°C vorzugsweise 55 bis 180 und insbesondere 60 bis 130°C auf. Die Zudosierung des Cokatalysators c) erfolgt bevorzugt nach Zugabe der Monomeren a), oder vor Zugabe des Katalysators b).

[0040] Vorzugsweise wird vor Beginn der Reaktion unter Inertgasbedingungen, bevorzugt unter N₂, gearbeitet, bei Drücken von 1 bis 5, vorzugsweise von 1 bis 2 bar abs.

[0041] Als erfindungsgemäße Cokatalysatoren werden Ketone jeglicher Art eingesetzt. Im folgenden seien einige bevorzugt Arten genannt:

1. aliphatische Ketone mit 1 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, wobei Aceton, Ethylmethylketon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Isobutylmethylketon, 1-Propanon, Butanon bevorzugt sind;
2. aromatische Ketone mit 6 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 30 C-Atomen, wobei Acetophenon, Propiophenon, n-Butyrophenon, Benzophenon bevorzugt sind;
3. halogenierte Ketone wie unter 1 bzw. 2 ausgeführt, wobei Hexafluoracetone bevorzugt ist;
4. ungesättigte Ketone mit 3 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 20 C-Atomen, wobei Mesityloxid, Benzalacetone, Dibenzalacetone, Benzalacetophenon (Chalcon), Dypnon bevorzugt sind.

[0042] Die Verweilzeit für die Polymerisation im Lösungsmittel (Fällungspolymerisation) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 240 min, insbesondere 5 bis 120 min. Die Polymerisation wird vorzugsweise bis zu einem Umsatz von mindestens 30 %, insbesondere mehr als 60 % geführt. Unter günstigen Bedingungen lassen sich auch Umsätze von 90 % und darüber erzielen, quantitative Umsätze bis zu 100 % sind gut reproduzierbar.

[0043] Im allgemeinen hat sich eine Fahrweise bewährt, bei der man einen Druck bei der Startphase der Polymerisation von 1 bar abs bis 10 bar abs, bevorzugt 2 bar abs bis 7 bar abs einstellt. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation unter Inertgas, vorzugsweise Stickstoff.

[0044] Vorzugsweise wird direkt anschließend an die Polymerisation die Polymerisationsmischung deaktiviert, vorzugsweise ohne dass eine Phasenveränderung erfolgt.

[0045] Die Desaktivierung e) der Katalysatorreste erfolgt in der Regel durch Zugabe von mindestens einem Desaktivator e):

- a) durch direkte Zugabe in die Polymerisationsvorrichtung, vorzugsweise Kessel(kaskade), zum ausgefallenen POM (in Teilchenform), oder
- b) nach vollständiger Abtrennung des POM-Polymeren vom Lösungsmittel und anschließender Begasung mit gasförmigen Desaktivatoren, oder
- c) nach teilweiser Abtrennung des Lösungsmittels und Zugabe des Desaktivators in das verbleibende Lö-

sungsmittel, welches das ausgefällte Polymer enthält, oder

d) nach vollständiger Abtrennung des Polymeren vom Lösungsmittel und Auflösen des Polymeren in einem geeigneten Lösungsmittel sowie Zugabe des Desaktivators zum gelösten Polymeren.

[0046] Geeignete Desaktivatoren sind z.B. Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine, basisch reagierende Salze, wie Soda und Borax. Diese werden üblicherweise den Polymeren in Mengen von vorzugsweise bis zu 1 Gew.-% zugesetzt.

[0047] Zu den organischen Verbindungen der (Erd-)Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums gehören die entsprechenden Salze von (cyclo)aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise bis zu 30 C-Atomen und vorzugsweise 1 bis 4 Carboxylgruppen. Beispiele hierfür sind: Alkalimetallsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Caprylsäure, Stearinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, Trimellithsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure, Pyromellithsäure, Benzoessäure, substituierten Benzoessäuren, Dimersäure und Trimersäure sowie neutrale und teilneutrale Montanwachssalze oder Montanwachsestersalze (Montanate). Auch Salze mit andersgearteten Säureresten, wie z.B. Alkali-Paraffin-, Alkali-Olefin- und Alkali-Arylsulfonate oder auch Phenolate sowie Alkoholate, wie z.B. Methanolate, Ethanolate, Glykolate, können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0048] Bevorzugt werden Natriumsalze von Mono- und Polycarbonsäuren, insbesondere die aliphatischer Mono- und Polycarbonsäuren, vorzugsweise solchen mit 2 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen und bis zu vier, vorzugsweise bis zu zwei Carboxylgruppen, sowie Natriumalkoholate mit vorzugsweise 2 bis 15, insbesondere 2 bis 8 C-Atomen verwendet. Beispiele besonders bevorzugter Vertreter sind Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumoxalat, Natriummalonat, Natriumsuccinat, Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumglykonat. Ganz besonders bevorzugt ist Natriummethanolat, welches besonders vorteilhaft in einer Menge von 1–5 fach äquimolar zur eingesetzten Komponente b) eingesetzt wird. Es können auch Gemische verschiedener (Erd-)Alkalimetall-Verbindungen eingesetzt werden.

[0049] Weiterhin sind Erdalkalialkyle als Desaktivatoren e) bevorzugt, welche 2 bis 30 C-Atome im Alkylrest aufweisen. Als besonders bevorzugte Metalle seien Li, Mg und Na genannt, wobei n-Butyllithium insbesondere bevorzugt ist.

[0050] Anschließend kann das entstandene Polymerisat mit inerten Lösungsmittel beispielsweise Aceton oder Cyclohexan gewaschen werden und mit geeigneten Vorrichtungen von Lösungsmittel abgetrennt, gegebenenfalls gekühlt werden.

[0051] Durch die erfindungsgemäße Fahrweise erhält man ein kompaktes, pulverförmiges Granulat, wobei die Entstehung von Grobanteilen gemäß des Standes der Technik vermieden wird.

[0052] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Polyoxymethylen weist einen geringen Restgehalt an zyklischen Ethern (Trioxan) und eine hohe Gleichmäßigkeit hinsichtlich der Granulat-Korngrößenverteilung und des Molekulargewichtes über das ausgetragene Polyoxymethylen hinweg auf.

[0053] Anschließend kann das entsprechende Polyoxymethylenpolymerisat mit üblichen Additiven wie Stabilisatoren, Kautschuken, Füllstoffen usw. in üblicher Weise weiterverarbeitet werden.

Beispiele

Versuchsaufbau I:

4l HWS-Gefäß, Ölbad, Ankerrührer, Kugelkühler, Messung der Innentemperatur mit PT 100, Rührdrehzahl: 200 U/min

Fahrweise: Cyclohexan wurde vorgelegt und unter Rühren auf 68°C aufgeheizt. Trioxan und Butandiolformal wurden anschließend zugegeben und die Polytemperatur auf 60°C eingestellt. Anschließend wurde die Katalysatorlösung in 1 h zugefahren.

1 h nach Endes des Katalysator-Zulaufes wurde mit BuLi stabilisiert, 30 min nachgerührt und mit 800 g Aceton versetzt, gekühlt und filtriert.

[0054] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Versuchsaufbau II:

Trioxan-Polymerisation im 2l-Druckkessel

[0055] In einen inertisierten 2-l- (3-l-) Stahl-Kessel wurde Cyclohexan (CH) über die Leitung (Kontrolle über Durchflussmesser) vorgelegt. Danach wurde der Kessel aufgeheizt ($T = 70^{\circ}\text{C}$) und der Rührer aktiviert (Rührerdrehzahl 200 U/min). Aus der beheizten Kanne wurde die gewünschte Menge Trioxan zugepumpt. Die Menge wurde mittels einer Waage, auf der die Kanne steht, abgemessen.

[0056] Es wurde danach das Comonomer (BuFo) zudosiert (3,6 Gew.-% bezogen auf Trioxan). Falls gewünscht, wurde ein Regler Butylal/MTBE oder Co-Katalysatoren/Beschleuniger sowie über eine festgelegte Zeit (1 min bis 30 min) der Katalysator zudosiert.

[0057] Die Starttemperatur betrug 80°C bis 110°C , es wurde vor der Polymerisation ein Stickstoffdruck von 2 bar eingestellt. Nach der Kat.-Dosierung wurde bei den meisten Polymerisationen ein Temperaturanstieg von 5 bis 20°C beobachtet. Dabei stieg der Druck im Kessel auf bis zu 7 bar an.

[0058] Nach einer Gesamtreaktionszeit (inkl. Kat.-Dosierung) von 2 h wurde die Reaktion dadurch abgebrochen, dass auf Raumtemperatur abgekühlt wurde und ein Druckausgleich hergestellt wurde. Der Kessel wurde ausgebaut. Die Suspension wurde mittels einer Nutsche abfiltriert, das POM mit Cyclohexan gewaschen, anschließend getrocknet und gewogen.

[0059] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Trioxan a) [g]	Bufo a) [ppm]	Cyclohexan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
1	500	2700	600	Aceton	500	TFMS	30	60	94
1V	500	2700	630	-	-	TFMS	458	60	72

TFMS = Trifluormethansulfonsäure

Tabelle 2

Beispiel	Trioxan [g]	Bufo a) [Gew.-%]	Cyclohexan [g]	Iso-Oktan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
1V	400	2,7	400	-	-	-	TFMS	300	100	85
1	435	3,6	435	-	Aceton	501	TFMS	50	100	100
2	435	3,6	-	435	Aceton	501	TFMS	21	100	85
3	435	3,6	-	435	Aceton	501	TFMS	10	100	83
4	435	3,6	-	435	Aceton	501	TFMS	10	100	90
5	435	3,6	435	-	Aceton	501	TFMS	5	100	89
6	435	3,6	435	-	Aceton Butylal	501 1000	TFMS	50	85	100
7	435	3,6	435	-	Aceton Butylal	501 1000	TFMS	25	85	100
8	435	3,6	-	435	Aceton Butylal	501 1000	TFMS	21	100	92

Beispiel	Trioxan [g]	Bufo a) [Gew.-%]	Cyclohexan [g]	Iso-Oktan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
9	435	3,6	435	-	Aceton/Butylal	501 1000	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	25	85	79
2V	435	3,6	283	-	-	-	HClO ₄	100	100	100
10	435	3,6	435	-	Aceton	501	HClO ₄	5	100	99
11	435	3,6	-	435	Aceton	501	HClO ₄	10	85	83
12	435	3,6	435	-	Aceton	501	HClO ₄	5	100	97
13	435	3,6	435	-	Aceton	501	HClO ₄	5	100	97
14	435	3,6	435	-	Aceton	501	HClO ₄	2	100	90
15	435	3,6	435	-	Aceton MTBE	501 1000	HClO ₄	50	100	105
16	435	3,6	435	-	Aceton MTBE	501 250	HClO ₄	50	100	82

Alle Versuche gestartet bei einem Anfangs-Druck (Stickstoff) von 2 bar

TFMS = Trifluormethansulfonsäure (gelöst in Triglyme)
 $(CF_3SO_2)_2O$ = Trifluormethansulfonsäureanhydrid (gelöst in Cyclohexan)
 $HClO_4$ = Perchlorsäure (gelöst in Triglyme)

MTBE = Methyl-tert. Butylether
 Temperatur bedeutet Starttemperatur

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren b) und Cokatalysatoren c) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern d), und anschließend das Polymer gegebenenfalls desaktiviert und danach abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Cokatalysator c) Ketone einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei Temperaturen von 50 bis 250°C durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysator c) aliphatische oder aromatische Ketone oder deren Mischungen einsetzt, welche Heteroatome als Substituenten aufweisen können.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Desaktivator e), Ammoniak, aliphatische Amine, aromatische Amine, basische Salze, organische (Erd)alkaliverbindungen, (Erd)alkalialkyle oder deren Mischungen einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Lösungsmittel arbeitet, in welchem das entstehende Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisat weitestgehend unlöslich ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man inerte Lösungsmittel bei der Polymerisation einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe einsetzt, welche Halogensubstituenten tragen können.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Cokatalysator c) in Mengen

von 10 bis 5000 ppm einsetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen