

Opublikowano dnia 8 maja 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46569

Kl. 39 ~~a-10~~

Kl. internat. C 08 f

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania wysoko cząsteczkowych polimerów formaldehydu

Patent trwa od dnia 9 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 23 sierpnia 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Znane jest prowadzenie polimeryzacji monomeru formaldehydu wysoko cząsteczkowe polimery formaldehydu w obecności katalizatorów, w roztworze lub zawiesinie, w temperaturach od temperatury zamarzania do temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub środka zawieszającego. Jako rozpuszczalnik względnie środek zawieszający, stosuje się węglowodory alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne, eter i inne cieczce obojętne w stosunku do formaldehydu i katalizatora. Jako katalizatory polimeryzacji stosuje się np. związki alkilowe pierwiastków V grupy układu okresowego pierwiastków o ogólnym wzorze $M.R.R'R''$, w którym M oznacza fosfor, arsen lub antymon, a R, R' i R'' — jednowartościowe grupy węglowodorowe. Innymi katalizatorami polimeryzacji formaldehydu są sole zasad amoniowych fosfoniowych i sulfoniowych. Oprócz tego wy-

soko cząsteczkowe polimery formaldehydu można otrzymywać w obecności związków metaloorganicznych i karbonylków metali. Jako katalizatory również znane są aminoalkohole i kopolimery estrów trzeciorzędowych aminoalkoholi z nienasyconymi kwasami karboksylowymi.

Jako katalizatory polimeryzacji stosuje się w końcu wyższe alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne aminy, hydrazyny i morfoliny.

Przy stosowaniu znanych katalizatorów trudno jest jednak sterować procesem polimeryzacji, a powstające polimery mogą stanowić mieszaniny cząsteczek polimerów o różnej długości łańcucha. Długość łańcucha, a tym samym stopień polimeryzacji polimeru jest jednak ściśle związany z jego właściwościami fizycznymi, zwłaszcza z ciągliwością i lepkością stopu.

Tak więc jako materiał do wtłusku stosuje się korzystnie produkt polimeryzacji o niskiej lepkości stopu, podczas gdy przy stosowaniu jako materiału do wytłaczania pożądany jest polimer o wysokiej lepkości stopu. Z tego względu bardzo ważne jest, ażeby stopień polimeryzacji polimerów formaldehydu można było nastawić w czasie polimeryzacji odpowiednio do celu zastosowania.

Wiadomo, że przez dodatek substancji prze-rywających łańcuch, jak woda, alkohole, kwa-sy karboksylowe, bezwodniki kwasów karbo-ksylowych, amidy, imidy, iminy, i inne związki, w czasie polimeryzacji można wpływać na sto-pień polimeryzacji polimerów formaldehydu. Sposoby te pozwalają wprowadzić na sterowanie polimeryzacją formaldehydu odnośnie stopnia polimeryzacji jednak są stosunkowo skompli-kowane.

Stwierdzono, że można wytwarzać w prosty sposób polimery formaldehydu o średnim sto-pniu polimeryzacji od 700—10000, jeżeli jako katalizatory polimeryzacji formaldehydu zas-to-suje się amoniak lub produkty kondensacji amoniaku z aldehydami alifatycznymi. Jako szczególnie odpowiednia okazała się sześciome-tylenoczworoamina i aldehyd amoniak.

W celu przeprowadzenia sposobu według wy-nalazku monomer formaldehydu wprowadza się do rozpuszczalnika lub środka zawieszającego, służącego jako środowisko reakcji. Katalizator wprowadza się w ten sposób albo równo-cześnie podczas wprowadzania formaldehydu do środowiska reakcji albo uprzednio rozpusz-cza się w środowisku reakcji.

W czasie wprowadzania formaldehydu do środowiska reakcji, w którym już wkrótce za-czynają wytrącać się polimery formaldehydu utrzymuje się temperaturę jak w znanych sposobach, między temperaturą zamrażania i temperaturą wrzenia środowiska reakcyjnego, przy czym stosuje się intensywne mieszanie. Korzystnie pracuje się w temperaturach mię-dzy 20—30°C.

Jako środowisko reakcji nadają się znane cieczce obojętne względem formaldehydu i ka-talizatorów. Podstawany polimeryzacji monomer formaldehydu może być dowolnego pochodze-nia i powinien zawierać mniej wody aniżeli 0,2%, korzystnie mniej aniżeli 0,2% i powin-nien być wolny od innych zanieczyszczeń.

Sposób można prowadzić pod ciśnieniem lub pod zmniejszonym ciśnieniem, jednak ze wzgle-du na prostotę pracuje się pod ciśnieniem atmosferycznym.

Ilość środowiska reakcyjnego również nie wywiera żadnego określonego wpływu na pro-wadzenie sposobu. Stosunek wagowy formal-dehydu do środowiska reakcyjnego może wy-nosić, jak w znanych sposobach 1:1, do 1:1000 i zależy tylko od tego jak gęsta ma być utwo-rzona w czasie polimeryzacji zawiesina poli-meru, w środowisku reakcji.

Korzystnie stosuje się 10—30 części wago-wych środowiska polimeryzacyjnego na 1 część wagową formaldehydu.

Stężenie katalizatorów według wynalazku może wynosić między 10 mg katalizatora na kg środowiska reakcyjnego i 1000 mg katalizatora na kg środowiska reakcyjnego w odniesieniu do środowiska reakcyjnego i między częścią wagową katalizatora na 100 części wagowych formaldehydu i jedną częścią wagową katali-zatora na 1000 części wagowych formaldehydu, w odniesieniu do formaldehydu, przy czym nie ma to zasadniczego wpływu na stopień poli-meryzacji polimerów formaldehydu.

Szczególną korzyścią sposobu według wyne-lazku jest to, że otrzymane w czasie polime-ryzacji wysoko cząsteczkowe polimery formal-dehydu nie trzeba wywalać od przyczepionej substancji katalizacyjnej, lecz można je pro-wadzić bezpośrednio do dalszej przeróbki po oddzieleniu i usunięciu środowiska reakcyjne-go przez przemycanie rozpuszczalnikami or-ganicznymi. Okazało się mianowicie, że przy-czepiona substancja katalizacyjna nie wywiera w sposóbie według wynalazku ujemnego wpły-wu na polimery formaldehydu, lecz w pewnym stopniu działa jako stabilizator.

Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest wysoka stabilność i aktywność stosowa-nych substancji katalizacyjnych, które umożliwia-ją stosowanie środowiska reakcyjnego uwolnio-nego od polimerów formaldehydu, bez oczysz-czenia, ponownie do polimeryzacji formaldehydu. Środowisko reakcji może więc być w obiegu kołowym bez obniżania jakości polimerów for-maldehydu, dzięki czemu zostaje wybitnie uproszczone wytwarzanie wysoko cząsteczko-wych polimerów formaldehydu.

Przykład I. Do naczynia polimeryzacyj-nego zawierającego 4 kg toluenu jako środo-wiska reakcyjnego wprowadza się na godzinę 100 litrów gazowego monomeru formaldehydu. Równocześnie do środowiska reakcyjnego wpro-wadza się na godzinę 1,2 g amoniaku gazo-wego, przy czym intensywnie miesza się i utrzy-muje temperaturę 20—25°C. Tworzą się przy tym ciągle wysoko cząsteczkowe polimery for-

maldehydu. Po około 2 godzinach utworzyła się w naczyniu polimeryzacyjnym gęsta masa z cząstek polimeru i środowiska polimeryzacyjnego i reakcję przerwano przez zaprzestanie dodawania formaldehydu i katalizatora. Zdyspergowane cząstki polimeru uwalnia się od środowiska reakcji przez filtrację. Otrzymuje się 235 g wysoko cząsteczkowych polimerów formaldehydu o lepkości wewnętrznej 0,65, mierzonej w dwumetyloformamidzie, o termicznej odporności $K_{225} = 2,25\%/minutę$ mierzonej za pośrednictwem stałej szybkości termicznego rozkładu przy 220°C. Polimer można formować na ciągliwy film na drodze prasowania w temperaturze 205°C.

Przykład II. Do naczynia polimeryzacyjnego zawierającego 4 kg n-heptanu jako środowiska reakcyjnego i 2 g sześciometylenocztveroaminy jako katalizatora wprowadza się, intensywnie mieszając, gazowy formaldehyd z szybkością 120 l/godzinę. Utrzymuje się temperaturę 20—25°C i wprowadza równocześnie aldehyd. Tworzą się przy tym ciągle polimery formaldehydu i po około 2 godzinach powstaje gęsta masa z polimerów formaldehydu i środowiska reakcyjnego, którą odsąca się po przerwaniu reakcji przez zaprzestanie dodawania formaldehydu. Po usunięciu obecnego jeszcze środowiska reakcyjnego na drodze suszenia otrzymuje się 240 g polimerów formaldehydu, o wewnętrznej lepkości 0,75 i odporności termicznej $K_{225} = 1,65\%/minutę$.

Przykład III. Monomer formaldehydu wprowadza się do środowiska reakcyjnego według przykładu II, zawierającego jednak jako katalizator polimeryzacji 2,2 g związku acetaldehydu z amoniakiem zamiast sześciometylenocztveroaminy. Temperatura reakcji wynosi 20—25°C. Po około 2 godzinach reakcji otrzymuje się 200 g polimerów formaldehydu o wewnętrznej lepkości 0,92 i termicznej odporności $K_{225} = 3,1\%/minutę$.

Przykład IV. Do środowiska reakcyjnego składającego się z n-heptanu i zawierającego 0,2 g sześciometylenocztveroaminy na kg, jako katalizatora reakcji wprowadza się ciągle 120

l/godz. gazowego monomeru formaldehydu. Temperatura reakcji wynosi 30—40°C. Polimery formaldehydu powstają w sposób ciągły, przy czym otrzymaną masę odbiera się ciągle w ilości 3 kg/godz. Odpowiednio do tej ilości dodaje się ciągle do naczynia polimeryzacyjnego środowisko reakcji składające się z n-heptanu i zawierające jako katalizator polimeryzacji 0,2 g sześciometylenocztveroaminy/kg, przy czym czas przebywania wynosi około 10 minut. Produkt w postaci szlamu zawierający około 5% polimerów formaldehydu odsąca się i po wysuszeniu obsączonego produktu otrzymuje się 120 g/godz. polimerów formaldehydu, o wewnętrznej lepkości 0,55 i termicznej odporności $K_{225} = 1,75\%/minutę$. Środowisko reakcyjne oddzielone od polimerów można natychmiast zwrócić do procesu polimeryzacji, przy czym nie jest konieczne oczyszczanie go.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysoko cząsteczkowych polimerów formaldehydu na drodze katalizacyjnej polimeryzacji monomeru formaldehydu w obecności rozpuszczalników lub środków zawieszających, w temperaturach między ich temperaturą zamarzania i wrzenia, znamieny tym, że jako katalizatory polimeryzacji stosuje się amoniak lub produkty kondensacji amoniaku z aldehydami alifatycznymi, jak sześciometylenocztveroamina lub aldehydoamoniaki.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator w ilości 0,01—1 części wagowych na 1 część wagową środowiska reakcyjnego, zaś w odniesieniu do formaldehydu — 1 część wagową katalizatora na 100 części wagowych i 1 część wagową katalizatora na 1000 części wagowych formaldehydu.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy