



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.III.1962 (P 98 431)

Pierwszeństwo: 12.V.1961 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 16.V.1966

Kl. 39 ^{65, 1/02} ~~12~~

MKP C 08 g ^{1/02}

UKD



Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen-Rayerwerk (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych polioksymetylenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych polioksymetylenów.

Wiadomo, że praktycznie bezwodny formaldehyd o wysokim stopniu czystości i zawartości wody mniejszej, aniżeli 0,1% może polimeryzować w obojętnym rozpuszczalniku do wysokocząsteczkowych polioksymetylenów w obecności licznych katalizatorów jak trzeciorzędowe i czwartorzędowe zasady amoniowe, sole metali, alkoholany metali, związki metaloorganiczne, sole sulfoniowe, sole fosfoniowe.

W celu otrzymania wysokocząsteczkowych polioksymetylenów o cennych właściwościach fizycznych, jak wysoka odporność na zginanie i udarność, według dotychczas znanych metod konieczne jest radykalnie obniżenie zawartości wszystkich zanieczyszczeń formaldehydu, na przykład wody, kwasu mrówkowego, metanolu, mrówczanu metylowego, na drodze skomplikowanych procesów oczyszczania, aby wynosiła nie więcej aniżeli 0,1% wagowych, przy czym zawartość wody nie powinna przekraczać 0,01—0,05%. Warunki te muszą być spełnione, ponieważ większe ilości zanieczyszczeń prowadzą do przedwczesnego przerywania łańcucha, tak, że powstają polioksymetyleny o zbyt niskim przeciętnym ciężarze cząsteczkowym, które z powodu swych złych właściwości fizycznych nie przedstawiają wartości technicznej.

Potrzebna dotychczas do polimeryzacji wysoka czystość gazowego formaldehydu wymaga z kolei licznych kosztownych procesów oczyszczania gazu

2

np. przez wymrożenie zanieczyszczeń względnie związanie ich przez wstępną polimeryzację formaldehydu. Wskutek tworzenia się we wstępnej polimeryzacji wysokocząsteczkowych polimerów, w których przez znaczną ilość formaldehydu zostaje związana tylko nieznaczna ilość wody, wykorzystanie formaldehydu stosowanego do polimeryzacji obniża się o około 25—40%.

Stwierdzono, że można znacznie uprościć otrzymywanie wysokocząsteczkowych polioksymetylenów przez polimeryzację formaldehydu, jeżeli formaldehyd o zawartości wody 1—5% i/lub zawartości metanolu do około 2% polimeryzuje się w obojętnych rozpuszczalnikach, środkach acylujących lub alkilujących lub ich mieszaninach w obecności katalitycznie działających związków cyny dwuwartościowej, przy czym wprowadzanie formaldehydu do środowiska polimeryzacyjnego przeprowadza się z wykluczeniem wstępnej polimeryzacji formaldehydu w przewodach doprowadzających. Sposób ten umożliwia stosowanie do polimeryzacji dość zanieczyszczonego formaldehydu, jaki otrzymuje się na przykład przez pirolizę paraformaldehydu, bez oczyszczania pośredniego przez wymrażanie, wstępną polimeryzację lub inne środki i pozwala przeprowadzić ten zanieczyszczony formaldehyd w wysokocząsteczkowe polioksymetyleny o wartościowych właściwościach technicznych.

Ten stan rzeczy jest o tyle niespodziewany, że dotychczas za pomocą znanych katalizatorów po-

limeryzacji zarówno anionowych (trzecio- lub czwartorzędowych zasad amoniowych) jak i kationowych (BF_3 , AlCl_3) przy ilościowym wprowadzaniu par formaldehydu, wytworzonych przez rozkład paraformaldehydu, do najróżniejszych środowisk polimeryzacyjnych otrzymuje się tylko bardzo niskocząsteczkowe polioksymetyleny podobne do paraformaldehydu, ponieważ w przypadkach tych reakcje przerywania łańcucha spowodowane przez wodę i inne zanieczyszczenia przebiegają bardzo szybko i nie dopuszczają do powstawania wysokocząsteczkowych polioksymetylenów. Również za pomocą związków innych metali dwu- i więcej wartościowych, jak soli miedzi, kadmu, cynku, żelaza, kobaltu, niklu, czterowartościowej cyny, tytanianów metali, związków Grignarda, nie udaje się przeprowadzić formaldehydu o poprzednio wspomnianym wysokim stopniu zanieczyszczenia, z zadawalającą wydajnością w wysokocząsteczkowe polioksymetyleny. Reakcje takie jak przerywanie łańcucha pod wpływem zanieczyszczeń przebiegają znacznie wolniej lub wcale nie zachodzą przy stosowaniu do polimeryzacji związków cyny dwuwartościowej.

W celu przeprowadzenia polimeryzacji sposobem według wynalazku, stosuje się korzystnie pary formaldehydu, zawierające około 2% metanolu i około 1—5% wody. Formaldehyd o takim stopniu zanieczyszczenia, można otrzymać w prosty sposób przez poddanie pirolizie paraformaldehydu przy ogrzewaniu przeponowym lub bezprzeponowym. Otrzymane z pirolizy gazy, wprowadza się następnie w temperaturze około 70—150°, bez stosowania jakiegokolwiek wstępnej polimeryzacji, do reaktora, ewentualnie pod ciśnieniem. Dobrym źródłem otrzymania par formaldehydu, zawierających metanol i uboższych w wodę jest gazowy formaldehyd, który otrzymuje się przy odwodornianiu metanolu w nieobecności akceptorów wodoru. Czasami konieczne jest oczyszczenie takiego gazu od zabarwionych łatwo lotnych domieszek przy ogrzaniu powyżej 70°, przy czym przy temperaturze do 150°C nie zachodzi, jakakolwiek polimeryzacja wstępna.

Przykładami katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku są sole dwuwartościowej cyny z kwasami: mrówkowym, octowym, propionowym, masłowym, 2-etylokapronowym, palmitynowym, stearynowym, olejowym, alkilowanymi kwasami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, aromatycznymi, aryloalifatycznymi kwasami karboksylowymi, które mogą być podstawione np. grupami chlorowcowymi, nitrowymi, zetyfikowanymi grupami wodorotlenowymi, grupami alkilowymi. Stosuje się również sole cyny dwuwartościowej z kwasami wielokarboksylowymi jak z kwasem sześciowodoroftalowym i kwasem czteropropenylobursztynowym. Nadają się również związki metaloorganiczne cyny dwuwartościowej jak na przykład dwufenylocyna, a poza tym świeżo otrzymane bardzo drobnoziarniste, względnie koloidalne roztwory wodorotlenków cyny-II, które otrzymuje się w szczególnie drobnoziarnistej postaci np. przez hydrolizę soli cyny dwuwartościowej kwasami organicznymi w zawierającym wodę dioksanie. Na-

dają się nawet sole cyny dwuwartościowej z dość silnymi kwasami organicznymi jak np. z kwasem dwu-n-butylo-naftalenosulfonowym-1. Mniej odpowiednie natomiast są halogenki i hydroksyhalogenki cyny — II.

Mogą być zastosowane także jako katalizatory łatwo dostępne obojętne lub zasadowe sole cyny dwuwartościowej z organicznymi kwasami karboksylowymi o więcej niż dwóch atomach węgla.

Jeżeli stosuje się sole zasadowe wówczas zasadowość tych soli można zdefiniować następująco:

$$\text{Zasadowość (B)} = \left(\frac{M}{E} - 1 \right) \cdot 100\%$$

przy czym M oznacza ilość równoważników metalu, a E liczbę równoważników kwasu organicznego zawartych w 100 g próbki. Zasadowość stosowanych soli może wahać się w szerokich granicach. Korzystnie stosuje się sole o zasadowości 5—20%. Sole te zawierają więc metale w 5—20%-owym nadmiarze w przeliczeniu na ilość teoretycznie potrzebną do wyparcia atomów wodoru w kwasie organicznym. Szczególnie zasadowe sole o konsystencji od woskowatej do oleistej rozpuszczają się klarownie w dość stężonych roztworach obojętnych rozpuszczalników organicznych zwłaszcza tych, w których zachodzi polimeryzacja, podczas gdy w rozcieńczonych roztworach są skłonne do wytrącenia opalizujących, drobnych zawieszonych cząstek. Te zasadowe składniki, np. dające się łatwo wytrącać eterem naftowym nie są dokładnie chemicznie zdefiniowane, odpowiadają jednak mniej więcej produktom o składzie $\text{R-O-Sn-O-Sn-O-Sn-CH}$ przy czym R oznacza acyl. Tego rodzaju polimeryczne związki cyny nie zostają rozszczepione np. przez słabe kwasy organiczne jak kwas masłowy, kapronowy, olejowy itp. tak, że również możliwe jest stosowanie do polimeryzacji formaldehydu zasadowych soli w obecności nadmiaru kwasu.

Korzystnie stosowane sole cyny-II można łatwo otrzymać znanymi sposobami przez poddanie reakcji wodorotlenków metalu z kwasami karboksylowymi w rozpuszczalniku organicznym, albo przez doprowadzenie do reakcji halogenków metalu z kwasami organicznymi w obecności stężonego NaOH lub KOH, przy czym powstającą wodę korzystnie oddestylowuje się azeotropowo za pomocą rozpuszczalnika organicznego jak benzenu lub toluenu. Otrzymywanie zasadowych soli o dowolnych wartościach zasadowości (mniejszych lub większych od 100%) można łatwo przeprowadzić np. według danych w brytyjskim opisie patentowym nr 786.167.

Związki cyny dwuwartościowej stosowane przy zapoczątkowaniu polimeryzacji formaldehydu wykazują znaczne różnice aktywności w zależności od budowy. Tak sole cyny — II z kwasem 2-metoksybenzoesowym lub z wyżej hydroksyetylowanymi kwasami salicylowymi są znacznie aktywniejsze, aniżeli sole cyny — II z alifatycznymi kwasami karboksylowymi, podczas gdy te ostatnie są dużo aktywniejsze aniżeli sole cyny — II z karboksylowymi kwasami organicznymi podstawionymi II — lub III — rzędowymi grupami aminowymi. Różna aktywność wyżej wymienionych soli cyny może być wykorzystana w zależności od potrzeby

do wytwarzania różnych typów polioksymetylenów o różnych lepkościach wewnętrznych.

Przy stosowaniu sposobu polimeryzacji według wynalazku ważne jest ażeby formaldehyd wprowadzać stopniowo do środowiska polimeryzacyjnego i przy tym stale aktywować go świeżo doprowadzanym katalizatorem. Dzięki temu zwiększa się wydajność wysokocząsteczkowych polioksymetylenów. Na ogół pracuje się z ilością 0,000015—0,01 mola, korzystnie 0,0001—0,002 mola katalizatora na mol formaldehydu, o ile polimeryzuje się w rozpuszczalnikach obojętnych lub działających alkilująco. Jeżeli natomiast polimeryzuje się w bezwodniku kwasu octowego lub innych środkach acylujących, wówczas korzystnie stosuje się znacznie wyższe stężenie, mianowicie 0,001—0,006 mola katalizatora na mol formaldehydu.

Katalizatory stosuje się korzystnie w postaci 0,01—1%-owych roztworów w rozpuszczalnikach obojętnych, w rozpuszczalnikach działających acylująco lub alkilująco np. w chlorku metylenu, 1,2-dwuchloropropanie, czterochlorku węgla, aromatycznych węglowodorach jak toluen, w octanie etylu, bezwodniku kwasu octowego, estrze etylowym kwasu orto-mrówkowego, dwumetylowym acetalu formaldehydu. Podczas procesu polimeryzacji należy możliwie równomiernie dozować katalizator. Szybkość doprowadzania katalizatora ustala się w zależności od szybkości dopływu formaldehydu do reaktora. Na przykład przy okresowym sposobie pracy początkowo wprowadza się korzystnie 30—70% potrzebnego roztworu katalizatora, a pozostałą ilość doprowadza za pomocą pompy dozującej przez cały okres polimeryzacji. Dokładne i ciągłe dozowanie katalizatora jest z tego względu ważne, ponieważ formaldehyd np. o stopniu zanieczyszczenia 2,5% i zawierający 0,1—0,3% kwasu mrówkowego wprowadza zanieczyszczenia, które same działają katalitycznie. Przy dostatecznej ilości katalizatora z racji wielokrotnie wyższej aktywności związków cyny — II, katalityczna aktywność zanieczyszczeń praktycznie nie wchodzi w rachubę.

Jeżeli polimeryzuje się w rozpuszczalniku działającym acylująco lub w mieszaninie rozpuszczalnika obojętnego z działającym acylująco takim jak bezwodnik kwasu octowego (stosunki ilościowe w częściach wagowych 1:1 — 1:9), wówczas należy uwzględnić, że liczne sole cyny — II o dłuższych resztach organicznych łatwo wymieniają te reszty na resztę acylową, szczególnie szybko przy ogrzewaniu, przy czym na zimno pozostaje praktycznie nierozpuszczalny octan cyny — II. Z tego względu w czasie polimeryzacji w bezwodniku kwasu octowego korzystnie stosuje się sole cyny — II tylko o stężeniu około 0,1—0,3%, ponieważ nie prowadzi ono do szybkiego wytrącenia trudno rozpuszczalnego octanu cyny — II.

Znacznie korzystniejsze jest jednak dodawanie do tak przygotowanych katalizatorów związków takich jak 1-fenyl-2,3-dwumetylo-pirazolon-(5), sześciometylenoczteroaminę względnie jej produktów reakcji z bezwodnikiem kwasu octowego (dwuocetan dwumetyloacetamidu), ponieważ związki te bardzo łatwo tworzą z solami cyny-II

kompleksy, które są znacznie lepiej rozpuszczalne, aniżeli octan cyny-II. Związki tworzące kompleksy stosuje się korzystnie w ilości około 1—5 mola na 1 mol katalizatora. Przy bardzo długim ogrzewaniu katalizatorów w bezwodniku kwasu octowego nie wytrąca się przy oziębieniu, przy zachowaniu normalnych stężeń to jest 0,1—0,3%, trudno rozpuszczalny octan cyny — II.

Te związki tworzące kompleksy wpływają poza tym na długość łańcucha w czasie polimeryzacji tak, że o ile to jest konieczne, istnieje możliwość zmniejszenia średnich ciężarów cząsteczkowych polioksymetylenów i otrzymania w ten sposób produktów dających się lepiej przerabiać, o lepkości około 0,5—3 w 0,5%-owym roztworze butyrolaktanu w temperaturze 150°C.

Katalizatory, które dzięki wytworzonym kompleksom stają się łatwiej rozpuszczalne, mogą być łatwo i całkowicie wydzielone z polimeru na przykład przez wymywanie. Wskutek tego polepsza się odporność polioksymetylenów na działanie podwyższonej temperatury. Pozostałe w produkcie katalizatory użyte do polimeryzacji na ogół wpływają również korzystnie na depolimeryzację. Nieoczekiwanie stwierdzono, że związki kompleksowe znacznie opóźniają rozpad nieacylowanych polimerów w podwyższonej temperaturze. Mogą one również być obecne w ilości 1—5% w stosunku do polioksymetylenów przy stabilizowaniu grup końcowych za pomocą acylowania, przy czym nie istnieje obawa by produkt końcowy pogorszył się wskutek ich obecności.

Analogicznie zachowują się wysokocząsteczkowe tworzące błony poliamidy i poliuretany na przykład polikaprolaktam lub poliuretan wytworzony z 1 mola sześciometylenodwuzycyanianu i glikolu butylenowego-1,4. W obecności tych związków, katalizator polimeryzacji nic nie traci na swojej zdolności do polimeryzacji, natomiast związki te zmniejszają depolimeryzację produktu. Obecność poliamidów lub poliuretanów nie zakłóca bardzo wolno przebiegającej reakcji katalitycznego acylowania polioksymetyleny za pomocą octanu sodowego.

Korzystną odmianą przeprowadzenia sposobu według wynalazku jest więc prowadzenie polimeryzacji w obecności rozcieńczonych zawiesin żywicy poliuretanowych lub poliamidowych (około 0,01—0,2%-owych) względnie w obecności wyżej wymienionych związków kompleksowych. W taki sposób, prowadzonym procesie po stabilizacji grup końcowych zawartość popiołu przy spalaniu polimerów jest minimalna, wskutek czego osiąga się największą odporność na działanie podwyższonych temperatur i najlepszą podatność do barwienia się wysokocząsteczkowych polioksymetylenów. To optimum osiąga się zwłaszcza wtedy, jeżeli sposobem według wynalazku wytworzy się polioksymetyleny o wewnętrznej lepkości wynoszącej 0,6—1.

Dalszą ważną funkcją jaką spełniają wymienione związki tworzące kompleksy jest zapobieganie reakcjom ubocznym a mianowicie rozkładowi bardzo czystego bezwodnika kwasu octowego w czasie ogrzewania w obecności katalizatorów acylujących np. bezwodnego octanu sodu. Podczas, gdy

np. 1000 części objętościowych bezwodnika kwasu octowego o zawartości 0,2% wolnego kwasu octowego w obecności 1 części wagowej octanu sodowego przechodzi przy 20-godzinnyim ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną w czarno-brunatny roztwór, przy czym mimo dokładnego wyeliminowania wilgoci powstają znaczne ilości wolnego kwasu (około 4–5%), to przy takim samym sposobie postępowania jednak z dodatkiem 4 części wagowych 1-fenyl-2,3-dwumetylopyrazolanu-(5) lub sześciometylenoczteroaminy otrzymuje się żółto-żółty roztwór. Jest samo przez się zrozumiałe, że w tych warunkach we wszystkich reakcjach acetylowania polioksymetylenów przebiegają te same reakcje uboczne. Przyrost poziomu kwasu należy przy tym przypisać katalizowanej przez octan sodowy kondensacji grup karbonylowych z grupami CH_3 , przy wydzielaniu wody albo rozpadowi na keten i wolny kwas octowy. Tworzące się przy tym żywicowate, brunatno-czarne substancje mogą wpływać bardzo ujemnie na zabarwienie otrzymywanych polioksymetylenów, przy długich okresach acetylowania, które stosuje się zwłaszcza przy wysokocząsteczkowych produktach. Przy zastosowaniu wymienionych związków tworzących kompleksy otrzymuje się produkty, które całkowicie są bez zarzutu pod względem zabarwienia.

Jako obojętne rozpuszczalniki do polimeryzacji można stosować węglowodory aromatyczne, aryloalifatyczne, cykloalifatyczne i/lub alifatyczne jak też ich produkty chlorowcowania. Korzystnie pracuje się jednak przy użyciu chlorku metylenu, ponieważ stanowi on doskonały rozpuszczalnik dla tworzących się bardzo niskocząsteczkowych wodnianów formaldehydu i ponieważ rozpuszczalnik ten może być otrzymany o wysokiej czystości. Korzystne są także rozpuszczalniki takie jak 1,3-dwuchloropropan. Cterochlorek węgla i chloroform można również stosować do polimeryzacji jeżeli są one w wystarczającym stopniu pozbawione chlorowodoru i fosgeny.

Jeżeli polimeryzację prowadzi się w środkach acylujących, korzystnie stosuje się bezwodnik kwasu octowego ewentualnie w mieszaninie z innymi rozpuszczalnikami. Poza tym można stosować inne środki acylujące takie jak bezwodnik kwasu propionowego, bezwodnik kwasu masłowego, bezwodnik kwasu stearynowego, bezwodnik kwasu benzoowego oraz podstawione pochodne tych bezwodników, poza tym bezwodnik kwasu maleinowego i bezwodnik kwasu bursztynowego.

Jeżeli polimeryzację prowadzi się w środkach alkilujących, wówczas jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie ester etylowy kwasu orto-mrówkowego.

Stosowana ilość rozpuszczalnika może zmieniać się w szerokich granicach. Najczęściej korzystnie jest stosować na 1 część wagową formaldehydu około 7–12 części objętościowych rozpuszczalnika. Na ogół katalizator rozpuszcza się w tym samym rozpuszczalniku, w którym prowadzi się polimeryzację.

Polimeryzację można prowadzić w zakresie temperatur od -120° do $+70^\circ\text{C}$. Korzystnie jest pracować w temperaturach -20°C i $+40^\circ\text{C}$. Szybkość

doprowadzania pary formaldehydu do reaktora jest zmienna i zależy od szybkości pirolizy formaldehydu jak też od temperatury w polimeryzatorze.

W celu zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego stosuje się korzystnie w kombinacji z wyżej wymienionymi katalizatorami dwuocian glikolu metylenowego, sześciometylenoczteroaminę, wyższe ciekłe homologe dwuocianu glikolu metylenowego i niskocząsteczkowe wodzianu formaldehydu. Można również stosować dwuocian glikolu metylenowego w kombinacji z bezwodnikiem kwasu octowego albo sam bezwodnik kwasu octowego jako wysokoaktywny czynnik przerywający łańcuch. Dwuocian glikolu metylenowego i jego wyższe homologe mają szczególne znaczenie jako czynniki przerywające łańcuch, ponieważ w ich obecności stwierdzono wyraźny wzrost szybkości polimeryzacji prowadzonej za pomocą związków cyny-II.

Można poza tym dodać trzeciorzędowe zasady jak pirydyna, trój-n-butyloamina, N-metylomorfolina, dwumetyloanilina, w celu zmniejszenia średnich ciężarów cząsteczkowych, otrzymanych polimerów. Należy przy tym zważać na to, ażeby molowa ilość zasady nie przekraczała o ile to możliwe, molowej ilości związku cyny-II, ponieważ w tym przypadku następują często zakłócenia w procesie polimeryzacji, np. całkowite zdezaktywowanie związków cyny-II. W celu uniknięcia tego rodzaju zakłóceń trzeba uważać, ażeby stosowane w czasie polimeryzacji rozpuszczalniki były możliwie wolne od niedających się skontrolować ilości substancji zasadowych, a poza tym od śladów silnych kwasów jak H_2SO_4 , tlenków siarki, HCl itp. Poza tym ewentualnie stosowane gazy nośnikowe takie jak azot, dwutlenek węgla lub HCl powinny być wolne od zanieczyszczeń zasadowych i możliwie wolne od tlenu.

O ile polimeryzację prowadziło się w rozpuszczalniku obojętnym, wówczas wytworzony polimer uwalnia się od rozpuszczalnika przez filtrację lub odwirowanie. Polimeryzację można prowadzić metodą ciągłą lub półciągłą. W takiej ilości w jakiej następuje oddzielenie polimeru, doprowadza się do polimeryzatora nowy rozpuszczalnik i nowy katalizator. Tak otrzymane wysokocząsteczkowe polioksymetyleny stabilizuje się w znany sposób przez acylowanie lub eteryfikowanie jak np. według brytyjskich opisów patentowych nr nr 864.403, 868.356 i 869.323.

O ile polimeryzację prowadzi się w rozpuszczalnikach działających acylująco, wówczas do mieszaniny po ukończonej polimeryzacji dodaje się katalizatorów acylujących i korzystnie środków tworzących kompleksy jak sześciometylenoczteroaminę, i ogrzewa do temperatury powyżej 100°C , w celu przereagowania wszystkich grup końcowych i usunięcia resztek katalizatora.

Zaletą sposobu według wynalazku jest, że można polimeryzować dość silnie zanieczyszczony formaldehyd do wysokocząsteczkowych polioksymetylenów, przy czym całkowicie odpada oczyszczanie par formaldehydu przez wstępną polimeryzację, jak też uciążliwe ciągłe usuwanie wstępnych polimerów. Poza tym zanieczyszczony formaldehyd stosowany do polimeryzacji jest łatwo dostępny. Sposób

według wynalazku pozwala na znacznie łatwiejsze usuwanie resztek katalizatora z wysokocząsteczkowych polioksymetylenów, dzięki czemu ich termostabilność i ich zabarwienie po przeróbce są znacznie lepsze. Osiąga się również lepszą możliwość regulowania długości łańcucha i wytwarzania dających się obrabiać wysokocząsteczkowych polioksymetylenów.

Wysokocząsteczkowe polioksymetyleny otrzymane i stabilizowane sposobem według wynalazku, można przerabiać z dodatkiem lub bez dodatku innych substancji na wysokowartościowe tworzywa sztuczne. Tego rodzaju substancjami są na przykład stabilizatory, przeciwutleniające, zmiękczacze, wypełniacze, farby pigmentowe.

W poniższych przykładach ilości rozpuszczalnika oznaczono w częściach objętościowych, a pozostałe — w częściach wagowych.

Przykład I. 140 części paraformaldehydu o zawartości wody 3% poddaje się rozkładowi w okrągłodennej kolbie w temperaturze 180—200°. Gorące pary formaldehydu przechodzą przez rurę z podwójnym płaszczem ze stali V A, ogrzewaną parą wodną do około 100° i przez ogrzewaną również parą wodną pokrywę, zaopatrzoną w króciec do termometru, mieszadło i przewód odprowadzający, do cylindrycznego reaktora. Reaktor ma średnicę około 12 cm i pojemność około 2000 ml i połączony jest z gorącą pokrywą poprzez uszczelnienie działające izolująco. Miejsce wyłotu ogrzewanego przewodu doprowadzającego znajduje się około 2 cm nad poziomem polimeryzującego ciekłego środowiska.

Króciec odprowadzający w ogrzewanej pokrywie połączony jest z flaszką Wufła, która zawiera wodę jako ciecz zamykającą i pochłaniającą i która zabezpieczona jest przed nadciśnieniem za pomocą małej rurki nasadkowej. Środowisko polimeryzacyjne składa się z 1400 części czystego chlorku metylenu o zawartości 0,02% wody i 0,3 części cyny-II kwasu 2-etylokapronowego i 0,3 części 1-fenylo-2,3-dwumetylo-pyrazolonu-(5), w postaci rozpuszczonej. Gorące zanieczyszczone pary formaldehydu wprowadza się do cieczy, którą miesza się z szybkością 60 obrotów na minutę. Polimeryzacja zaczyna się natychmiast a piroliza ukończona jest w ciągu około 2 godzin. Chociaż pary formaldehydu wprowadza się tylko od góry, pobieranie formaldehydu jest doskonałe i pomimo otwartej w kierunku do flaszki Wulfa rury odprowadzającej gaz, po zakończeniu polimeryzacji w cieczy zamykającej znajduje się mniej, aniżeli 2% formaldehydu.

Temperaturę polimeryzacji w polimeryzatorze utrzymuje się przez chłodzenie wodą na poziomie około 10—20°C. Po skończonej polimeryzacji produkt polimeryzacji odsacza się na nūczy, przemycia acetonem i suszy w 30°C w próżni. Otrzymuje się czysto biały wysokocząsteczkowy polioksymetylen z wydajnością 110 części. W produkcie znajduje się około 9% oligomerów i niskocząsteczkowych produktów podobnych do paraformaldehydu, który w czasie 5—15 godzinnego acylowania w bezwodniku kwasu octowego w obecności octanu sodowego jako katalizatora i w obecności 4 części sześci-

metylenoczeroaminy, względnie 1-fenylo-2,3-dwumetylo-pyrazolonu-(5) zostają zniszczone i przeprowadzone w dwuocian glikolu metylenowego. Otrzymany czysto biały acylowany polioksymetylen posiada lepkość wewnętrzną 1,41 (mierzoną w 0,5%-owym roztworze dwumetyloformamidu przy 150°) i zawartość popiołu mniejszą, aniżeli 0,05% SnO₂.

Obecne w ługu macierzystym chlorku metylenu łatwo rozpuszczalne niskocząsteczkowe oligomery uwalnia się od chlorku metylenu przez łagodne odparowanie w próżni, w temperaturze poniżej 0°C przy zabezpieczeniu dostępu wilgoci. Otrzymane produkty w stanie świeżym zawierają 9% wody i z tego względu przeciętnie zawierają na około 7 cząsteczek formaldehydu 1 cząsteczkę związanej wody.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, podnosi się jednak temperaturę wprowadzonych par formaldehydu do około 135°C, zwiększa się poza tym ilość rozkładanego w jednostce czasu paraformaldehydu w ten sposób, że około 5000 części paraformaldehydu rozpuszcza się w ciągu 1/2 godziny w 180.000 częściach chlorku metylenu, poza tym zwiększa się szybkość mieszania z 60 obrotów na minutę do około 200 obrotów na minutę tak, że polimeryzacja następuje przy znacznie równomierniejszym rozdziale formaldehydu i jego zanieczyszczeń i przy mniejszym stężeniu tych zanieczyszczeń w rozpuszczalniku.

Otrzymuje się jednorodne, włókniste, wysokocząsteczkowe polioksymetyleny, które praktycznie są całkowicie wolne od niskocząsteczkowych, podobnych do paraformaldehydu oligomerów i które po zacylowaniu ich według przykładu I nawet w czasie 15 godzinnego acylowania tracą na ciężarze mniej, aniżeli 3%. Jeżeli oligomery obecne w ługu macierzystym chlorku metylenu wydzielili się według przykładu I, wówczas wykazują one zawartość wody około 35%.

W przykładzie I w mniej korzystnych warunkach aparaturowych i stężenia reagentów związana jest w oligomerach przeciętnie z 7 cząsteczkami formaldehydu 1 cząsteczka wody, zaś w tym przypadku z około 1,7 cząsteczkami formaldehydu związana jest 1 cząsteczka wody. Świeżo otrzymane oligomery stanowią lepkie oleje i składają się prawie tylko z wodzianu formaldehydu HO-CH₂-OH i HO-CH₂-O-CH₂OH a w czasie starzenia przechodzą na skutek kondensacji w produkty o konsystencji masła, a w końcu w produkty stałe, podobne do paraformaldehydu, przy czym odszczepia się woda. Przykład ten wykazuje, że polimeryzacja i powstawanie wodzianu formaldehydu przebiegają obok siebie praktycznie bez zakłóceń, przy stosowaniu związków cyny-II, jako katalizatorów polimeryzacji oraz, że w korzystnych warunkach reakcji prawie nie przebiega dalsza kondensacja niskocząsteczkowych wodzianów, przy nowym tworzeniu się wody.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, jednak do wytwarzania par formaldehydu, stosuje się paraformaldehyd zawierający 2,5% związanej wody i 0,8% grup metoksyłowych. Jako rozpuszczalnik stosuje się świeżo rozpuszczalny

chlerek metylenu, oraz stosuje się takie same stężenie katalizatora jak w przykładzie I, jednak do środowiska polimeryzacji nie dodaje się 1-fenylo-2,3-dwumetylo-pirazolonu. Po przeróbce i wysuszeniu według przykładu I, otrzymuje się 115 części wysokocząsteczkowego polioksymetyleny, który po zacylowaniu wykazuje lepkość wewnętrzną 1,78 (mierzona w 0,5%-owym roztworze butyrolaktonu). Jeżeli produkt acyluje się w bezwodniku kwasu octowego tylko za pomocą octanu sodowego względnie pirydyny jako katalizatora acylowania, i oczyszcza za pomocą acetonu, wody i acetonu, i suszy, wówczas w przeciwieństwie do acylowanego produktu z przykładu I otrzymuje się wysokocząsteczkowy polioksymetylen o zawartości popiołu 0,08%, który wykazuje znacznie gorszą stabilność termiczną aniżeli produkt według przykładu I.

Przykład IV. Postępuje się jak podano w przykładzie I (chlerek metylenu jako środowisko polimeryzacji) i stosuje następujące związki cyny-II, jako katalizatory:

- a) 0,7 części oleinianu cyny
- b) 0,8 „ sześciohydroftalanu cyny
- c) 0,5 „ soli cyny-II z kwasem 2-hydroksy-5-trzeciorzęd. butylobenzoowym
- d) 3 „ soli cyny-II z kwasem cztero-prope-nylo-bursztynowym
- e) 0,5 „ dwufenylocyny
- f) 0,7 „ drobnoziarnistego wodorotlenku cyny-II otrzymanego z oktanianu cyny-II w 100 częściach objętościowych dioksanu i z 1 części objętościowej wody
- g) 1 „ soli cyny-II z kwasem dwu-n-butylo-naftaleno-sulfonowym-(1).

Po polimeryzacji, zacylowaniu i przeróbce według przykładu I otrzymuje się podane w tablicy wysokocząsteczkowe polioksymetyleny o lepkościach wewnętrznych mierzonych w 150°C w 0,5%-owym roztworze butyrolaktonu.

Katalizator	Lepkość wewnętrzną	Wydajność (w częściach)
a	1,84	105
b	1,42	95
c	1,35	82
d	1,49	91
e	1,26	75
f	1,25	79
g	1,35	71

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I. Jako środowisko polimeryzacji stosuje się środki alkilujące podane w tablicy. Na 1400 części rozpuszczalnika dodaje się na początku polimeryzacji 0,4 części soli cyny-II z kwasem 2-etylokapronowym rozpuszczonej w 10 częściach toluenu. W czasie polimeryzacji wprowadza się równomier- nie kroplami dalsze 0,3 części katalizatora w roz- cieńczonym roztworze rozpuszczalnika, który sta-

nowi środowisko polimeryzacji. Produkty podane w tablicy odsącza się po polimeryzacji, przemycia acetonem i suszy w 40° w próżni. Zawierają one około 10—15% dających się łatwo usunąć produk- tów podobnych do paraformaldehydu i z 90 — 85% wysokocząsteczkowych polioksymetylenów, które w nieznacznym stopniu są zalkilowane. Aby ozna- czyć lepkość wewnętrzną tych częściowo zalkilo- wanych produktów acyluje się je całkowicie. Przy tej reakcji, którą należy bardzo ostrożnie prowa- dzić, nie zmienia się ciężar cząsteczkowy produktu. Byłoby też możliwe całkowicie alkilować produkty przez ogrzewanie w środkach alkilujących w obec- ności małych ilości eterowego kompleksu BF₃. Ta reakcja, która wymaga ostrzejszych warunków powoduje jednak rozpad substancji. Wobec tego przy dodatkowym alkilowaniu nie można oznaczyć lepkości, którą mają częściowo alkilowane produk- ty pierwotnie otrzymane. Wewnętrzne lepkości po- dane w tablicy odnoszą się przeto do acylowych pochodnych polimerów.

Rozpuszczalnik	Wewnętrzna lepkość	Wydajność (w częściach)
Metylal	1,25	65
Ester etylowy kwasu orto mrówkowego	1,48	105
Metylal + acetal for- maldehydowy glikolu etylenowego (2:1)	1,35	88

Przykład VI. Postępuje się jak w przykła- dzie I. Do otrzymania par formaldehydu stosuje się paraformaldehyd zawierający 2,5% związanej wody i o zawartości 0,8% grup metoksylo- wych. Środo- wisko polimeryzacji składa się z 1400 części roz- puszczalnika z podanych w tablicy, który zawiera każdorazowo w drobnej zawieszinie 0,5 części wysokocząsteczkowego poliuretanu otrzymanego z sześciometylenodwuwizocyjanianu i 1,4 — glikolu butylenowego, względnie 0,5 części wysokocząstecz- kowego poliamidu otrzymanego ze spolimeryzowa- nego kaprolaktanu. Te polimery przerabia się we- dług przykładu I, miele ewentualnie z 4 częściami sześciometylenoczeroaminy na 100 części polioksy- metylenu, względnie z taką samą ilością wagową 1-fenylo-2,3-dwumetylo-pirazolu-(5), acyluje pro- dukty w znany sposób w obecności katalitycznych ilości octanu sodu to jest 0,2 — 0,6% i otrzymuje wysokocząsteczkowe polioksymetyleny o doskona- łej jakości barw i z lepszą wydajnością, przy dłuż- szych czasach acylowania wynoszących 15 godzin, a poza tym bez, albo z bardzo małą zawartością popiołu. Wewnętrzną lepkość produktów mierzy się przy 150°C w 0,5%-owym roztworze butyrolaktonu. Wyniki dla poszczególnych wsadów podano w ta- blicy 1.

Tablica 1

Wsad	Rozpuszczalnik	Lepkość wewnętrzna	Wydajność (w częściach)	Popiół
1	Chlorek metylenu	1,57	91	0,22%
2	Chlorek metylenu + pol- iamid + 0,015 % sześciometyleno- czteroaminy	0,95	105	—
3	Chlorek metylenu + pol- iuretan	1,39	108	0,03
4	Chlorek etylowy kwasu octowego	1,78	89	0,05
5	Toluen + poliamid	1,59	85	0,04
6	1,2-dwuchloropropan + pol- iamid	1,28	80	0,06

Wsad 1 (podany w tablicy 1) do acylowania bez sześciometylenoczeroaminy i bez wymienionych dodatków po 15 godzinym acylowaniu w obecności katalitycznych ilości octanu sodu wykazuje brunatno-czarne zabarwienie. Produkty otrzymane z tego wsadu po oczyszczeniu posiadają w postaci proszku dość jasne zabarwienie, jednak w stanie stopionym wykazują żółtawy odcień. W przeciwieństwie do tego ługi macierzyste produktów acylowania przeprowadzonego z dodatkami są zabarwione jasno-żółto, a wydzielone sproszkowane produkty są śnieżno-białe, przy czym wytworzone z nich produkty stopione wykazują doskonałą jakość barwy, która utrzymuje się zwłaszcza w produktach wolnych od popiołu, również przy dłuższym działaniu termicznym. Szczególnie doskonałą wytrzymałość termiczną wykazują produkty wolne od popiołu, tak na przykład rozkład mniejszy, aniżeli 0,1% CH_2O na minutę przy 222°C, podczas, gdy produkt 1 o zawartości popiołu 0,22% wykazuje znacznie gorszą odporność termiczną na przykład rozkład 0,85% CH_2O na minutę przy 222°.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie VI. Jako środowisko polimeryzacji stosuje się bezwodnik kwasu octowego wolny od chlorowców, alkaliów i tlenków siarki o zawartości 0,35% wolnego kwasu octowego. Jako katalizator stosuje się znacznie podwyższone ilości soli cyny-II np. 2,5 części soli cyny-II z kwasem 2-etylokapronowym. Katalizator przepuszcza się w małej ilości toluenu i dodaje 1400 części bezwodnika kwasu octowego. Po ukończonej polimeryzacji otrzymaną zawiesinę zadaje się 0,8 częściami octanu sodu z 4 częściami sześciometylenoczeroaminy, względnie z 4 częściami 1-fenyl-2,3-dwumetylo-pirazolonu-(5) i ogrzewa do wrzenia przez 5—15 godzin. Produkt odsącza się wygotowuje z acetonem usuwa resztki bezwodnika, przemywa wodą dobrze mieszając przy 50°C następnie przemywa znowu acetonem i suszy w próżni w 40°C. Otrzymuje się 75 części wysoko-cząsteczkowego polioksymetyleny nie wykazującego praktycznie zawartości popiołu i o wewnętrznej lepkości 0,89 (mierzonej w 0,5%-owym roztworze butyrolaktonu przy 150°C). Ług macierzysty o kolorze żółtożółtym poddaje się frakcjonowanej destylacji i rozprowadza w kwasie octowym, bez-

wodnikiem kwasu octowego i dwuocianu glikolu metylenowego i wyższych homologach.

Przykład VIII. Jak wynika z licznych uprzednich przykładów w czasie polimeryzacji par formaldehydu przeprowadzonej ze związkami cyny-II otrzymuje się mimo wysokiego stopnia zanieczyszczenia wysokocząsteczkowe polioksymetyleny, których lepkość wewnętrzna wynosi 1,5—2. Najlepszą przeróbką na tworzywa sztuczne a poza tym szybsze i ilościowo przebiegające reakcje acylowania, dają polimery wykazujące lepkość wewnętrzną około 0,65—1,1. Produkty o takich lepkościach można wytworzyć przez dodatek bardzo małych ilości czynników przerywających łańcuch, względnie przenoszących łańcuch; postępuje się jak w przykładzie VI, jako środowisko polimeryzacji stosuje się chlorek metylenu. Na 1400 części chlorku metylenu stosuje się 0,6 części kaprylanu cyny-II jako katalizatora. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się wymienione w tablicy czynniki regulujące łańcuch, w podanych tam ilościach. Po przeróbce, acylowaniu, oczyszczeniu i wysuszeniu otrzymuje się produkty o następujących lepkościach wewnętrznych mierzonych w 0,5%-owym roztworze butyrolaktonu w 150°C.

Czynnik przerywający łańcuch	Lepkość wewnętrzna	Wydajność (w częściach)
Brak	1,65	109
2 części dwuocianu glikolu metylenowego	1,15	105
1 część dwuocianu glikolu metylenowego + 1 część bezwodnika kwasu octowego	1,05	102
2 części dwuocianu glikolu metylenowego + 0,3 części 1-fenyl-2,3-dwumetylo-pirazolonu	0,85	100
2 części $\text{HO-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-OH}$	1,21	104
2 części bezwodnika kwasu octowego	1,1	98
0,1 część trój-n-butyloaminy	1,19	106

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie I. Do wytwarzania par formaldehydu stosuje się paraformaldehyd zawierający 1,2% wody związanej i wykazujący zawartość 0,5% grup metoksylowych. Środowisko polimeryzacji składa się z 1400 części objętościowych bezwodnika kwasu octowego o zawartości 0,35% wolnego kwasu octowego.

Jako katalizatory stosuje się następujące związki cyny-II.

- 2,5 części mrówczanu cyny-II
- 2,5 „ propionianu cyny-II
- 2,5 „ benzoesanu cyny-II
- 2,5 „ soli cyny-II z kwasem fenyllooctowym
- 2,5 „ soli cyny-II z kwasem sześciohydrobenzoesowym
- 2,5 „ soli cyny-II z kwasem 3-chloropropionowym
- 2,5 „ soli cyny-II z kwasem metylo-etylooctowym

- h) 2,5 części soli cyny-II z kwasem krotonowym
 i) 2,5 „ soli cyny-II z kwasem etoksyoctowym
 j) 2,5 „ soli cyny-II z kwasem 4-hydroksy-masłowym
 k) 2,5 „ soli cyny-II z kwasem 4-chloroben-zoesowym
 l) 2,5 „ soli cyny-II z kwasem 4-nitrobenzo-esowym
 m) 2,5 „ soli cyny-II z kwasem cynamono-wym
 n) 2,5 „ soli cyny-II z kwasem 2-metyloben-zoesowym

Po polimeryzacji, acylowaniu i przeróbce według przykładu VII, otrzymuje się wysokocząsteczkowe polioksymetyleny o lepkościach wewnętrznych podanych w tablicy, mierzonych w 0,5%-owym roztworze butyrolaktonu przy 150°C.

Katalizator	Lepkość wewnętrzna	Wydajność w częściach
a	0,85	70
b	0,78	81
c	0,98	75
d	1,05	75
e	0,74	65
f	0,65	59
g	1,2	73
h	0,89	79
i	0,92	74
j	0,63	61
k	0,75	69
l	0,59	51
m	0,66	62
n	0,83	64

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych polioksymetylenów ze stosunkowo nieczystego formaldehydu, **znamienny tym**, że formaldehyd o zawartości wody około 1—5% i zawartości metanolu do około 2% polimeryzuje się w obojętnych rozpuszczalnikach, w środkach alkilujących lub acylujących, względnie ich mieszaninach w obecności katalitycznie działających związków dwuwartościowej cyny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że formaldehyd wprowadza się do środowiska polimeryzacji w postaci gazu nie stosując polimeryzacji wstępnej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że formaldehyd przed wprowadzeniem do środo-

wiska polimeryzacji ogrzewa się do temperatury około 100—150°C.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturach od około -20 do +40°C.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że związki działające katalitycznie wprowadza się do środowiska polimeryzacji stopniowo w czasie przebiegu polimeryzacji.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się obojętne lub zasadowe sole cyny dwuwartościowej z kwasami karboksylowymi zwłaszcza alifatycznymi.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako katalizator polimeryzacji stosuje się obojętną lub zasadową sól cyny dwuwartościowej z kwasem 2-etylokapronowym.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się formaldehyd, który otrzymuje się przez pirolizę paraformaldehydu o zawartości wody około 2—3,5% i zawartości grup metoksylowych około 0,5—1,5%, a otrzymane pary formaldehydu bez oddzielania zanieczyszczeń na drodze wstępnej polimeryzacji stosuje się do polimeryzacji.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w chlorku metylenu.
10. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w 1,2-dwuchloropropanie.
11. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w estrze etylowym kwasu ortomrówkowego.
12. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w bezwodniku kwasu octowego.
13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności czynników tworzących z katalizatorem kompleksy, jak 1-fenyl-2,3-dwumetylo-pirazolon-(5), sześciometylenocztteroamina.
14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności poliamidów i/lub poliuretanów.
15. Sposób według zastrz. 1—14, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności dwuoctanu glikolu metylenowego i/lub jego wyższych homologów.
16. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności dwuoctanu glikolu metylenowego i bezwodnika kwasu octowego.

