

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54188

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 19.XII.1964 (P 106 695)

Pierwszeństwo: 20.XII.1963 Francja

Opublikowano: 20.X.1967

Kl. 39 ~~106~~

MKP C 08 g

UKD

65, 1/04

1/04

Właściciele patentu: Houilleres du Bassin du Nord du Pas-de-Calais Douai
(Nord) (Francja), Ethylene — Plastique S.A., Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania polioksymetylenów drogą polimeryzacji radiochemicznej trioksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksymetylenów drogą polimeryzacji radiochemicznej trioksanu.

Opisane jest stosowanie różnych obojętnych nośników pod kątem prowadzenia polimeryzacji w zawiesinie trioksanu stałego, uprzednio poddanego napromieniowaniu. Jednakże różne znane nośniki reagują z cząsteczkami trioksanu w zawiesinie, tak że wydajność polimeryzacji i jakość otrzymanego polimeru wyraźnie na tym cierpią.

Przeprowadzono systematyczne badania nad różnymi nośnikami odpowiednimi dla trioksanu pod kątem jego polimeryzacji w celu wyszukania takich, które prowadziłyby do najlepszych rezultatów.

Wynalazek dotyczy ulepszonych sposobu wytwarzania paraformaldehydu drogą polimeryzacji radiochemicznej trioksanu, który polega na tym, że polimeryzację trioksanu uprzednio poddanego napromieniowaniu przeprowadza się w węglowodarach parafinowych o liczbie atomów węgla 7 — 12, stanowiących mieszaniny dekanów i undekanów o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, oczyszczone przez uwodornienie i zawierające około 30 ppm (części na milion) wody.

Wymienione obojętne nośniki mieszają się z trioksanem, czym różnią się od innych znanych nośników. Poza tym zastosowane nośniki nie wpływają na przebieg polimeryzacji i na ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru, określany lepkością zredukowaną, w przeciwieństwie do zmian właści-

2

wości, które następują przy użyciu nośników znanych.

Liczne znane nośniki znacznie zmniejszają lepkość zredukowaną otrzymanego polimeru. Zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego może nastąpić wskutek dyfuzji nośnika do cząsteczek trioksanu w zawiesinie, przy czym dyfuzja może wpłynąć na zahamowanie wzrostu łańcuchów. Zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego może także nastąpić, przy pewnych nośnikach, na skutek nietrwałości, rozpuszczania się i krystalizacji, które niszczą ośrodki aktywne krótko po doprowadzeniu trioksanu do temperatury, w której następuje polimeryzacja. Rzeczywiście zauważono, że gdy stosuje się jako nośnik metylocykloheksan, polimeryzacja zatrzymuje się w kilka godzin po osiągnięciu równowagi termicznej, wtedy gdy pod nieobecność takiego nośnika, polimeryzacja mogłaby postępować w ciągu kilku dni przy jednoczesnym wzroście wydajności i lepkości zredukowanej otrzymanego polimeru.

Jeżeli polimeryzacja odbywa się w obecności nośników według wynalazku, to przebiega ona tak, jakby nie było w rzeczywistości ośrodka z zawiesziny, jeśli chodzi z jednej strony o bieg procesu, a z drugiej — o ciężar cząsteczkowy otrzymanych polimerów. Ponadto w porównaniu z polimeryzacją w fazie stałej polimeryzacja w zawiesinie jest korzystniejsza, prostsza technicznie i nie wymaga odpowietrzenia polimeryzatora, ponieważ tlen prak-

tycznie nie przenika poprzez nośniki według wynalazku.

Ilości nośnika i trioksanu nie stanowią wartości krytycznych. Stosuje się 1 — 3 części wagowych nośnika na jedną część trioksanu. Mniejsze ilości nośnika dają nieodpowiednią zawiesinę, a większe ilości wymagają niepotrzebnego wydatku napromieniowania, rozproszonego w nośniku.

Sposób przeprowadzania napromieniowania i polimeryzacji jest taki sam jak podany we francuskim opisie patentowym nr 1,292,224.

Po dokonanej polimeryzacji można bez trudu usunąć nieprzereagowany trioksan. Wystarczy bądź wyraźnie podwyższyć temperaturę nośnika, aby rozpuścić trioksan, bądź usunąć trioksan bezpośrednio przez destylację, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Jakość polimeru nie pogarsza się na skutek bezpośredniego usuwania nieprzereagowanego trioksanu, w przeciwieństwie do procesu, w którym usuwa się trioksan na drodze destylacji lub sublimacji mieszaniny polimeru i trioksanu w przypadku polimeryzacji w fazie stałej. W tym ostatnim przypadku zwiększa się wydajność polimeryzacji, lecz otrzymany polimer jest bardzo złej jakości.

Obecność nośnika według wynalazku pozwala na łatwiejsze przeprowadzenie dodatkowych procesów obróbki i stabilizacji polimerów, bez konieczności stosowania suszenia przejściowego.

Według sposobu wynalazku korzystnie jest, jeżeli zawieszinę z trioksanu w nośniku tworzy się stosując trioksan w postaci granulek o kształcie kulek lub pastylek, korzystnie o średnicy rzędu 0,2 — 1 cm. Zastosowanie trioksanu w takiej postaci pozwala na sterowanie polimeryzacją, a także ma wpływ na właściwości włókniste otrzymanego polimeru.

Przykład I. Jako substancję wyjściową stosuje się 500 g trioksanu zawierającego następujące zanieczyszczenia:

woda	200 ppm (części) 1.000.000)
formaldehyd	150 ppm
kwask mrówkowy	20 ppm
mrówczan metylu	15 ppm
tetraoksan	200 ppm
dwuoksolan i mrówczan metylenoglikolu	ślady

Trioksan stapia się w temperaturze 65°C i wlewa go cienkim strumieniem do 2 kg produktu stanowiącego mieszaninę węglowodorów parafinowych, znanego pod nazwą „Sinarol”, utrzymywanego w temperaturze 0°C. W czasie wlewania miesza się energicznie stosując mieszadło turbinowe, a gdy cały trioksan strąci się w „Sinarolu” przez chwilę dekantuje się warstwę wierzchnią, usuwając w ten sposób 750 g „Sinarolu”.

Otrzymaną zawiesinę poddaje się w temperaturze 50°C napromieniowaniu źródłem kobaltu 60 przy średniej mocy dawki 1000 radów/godzinę, tak aby zawieszina otrzymała w całości dawkę 30.000 radów. W czasie napromieniowania, które trwa 30 godzin, zawieszinę miesza się lekko aby cząsteczki nie dekantowały i nie skupiały się.

Następnie zawieszinę wprowadza się do drugiego naczynia zaopatrzonego w mieszadło, w którym

pozostaje ona przez dalsze 30 godzin w tej samej temperaturze 50°C. W ten sposób otrzymuje się polimer z wydajnością 41%. Następnie usuwa się nieprzereagowany trioksan wprowadzając mieszaninę do kolumny o czterech półkach, skąd usuwa się trioksan pod zmniejszonym ciśnieniem, tak aby destylował w temperaturze 75°C. W ten sposób unika się zatykania przewodów.

Stwierdzono, że obróbka ta nie szkodzi jakości polimeru pozbawionego trioksanu, w przeciwieństwie do tego, gdy usuwa się nieprzereagowany trioksan przy niestosowaniu nośnika, za pomocą sublimacji lub przez destylację pod próżnią, wskutek czego tworzy się pewna ilość polimeru, która zwiększa wydajność kosztem jakości.

Wydajność i jakość polimeru końcowego wolnego od trioksanu, z zawiesziny w „Sinarolu” nie zmieniają się w porównaniu z takim samym produktem po przemyciu acetonem.

Lepkość zredukowana produktu końcowego, oznaczona w temperaturze 135°C na 0,6%-owym roztworze produktu w anilinie, wynosi 1,4.

Tę samą próbę przeprowadzono stosując metylocykloheksan zamiast „Sinarolu” i stwierdzono, że reakcja zatrzymuje się po 5 godzinach. Stopień polimeryzacji wynosi wówczas 12%, a otrzymany polimer ma lepkość zredukowaną 0,7, co jest nie wystarczające biorąc pod uwagę użyteczność przemysłową. Ponadto prężność pary metylocykloheksanu jest zbliżona do prężności pary trioksanu i zwracanie do obiegu monomeru staje się bardziej złożone niż przy stosowaniu nośników według wynalazku.

Przykład II. 500 g trioksanu o tym samym składzie co w przykładzie I wlewa się do „Sinarolu” oziębionego do temperatury 5°C. Strumień ciepłego trioksanu wprowadza się pod prąd „Sinarolu” w taki sposób aby tworzyły się kulki trioksanu o przeciętnej średnicy 0,5 cm.

Kulki te umieszcza się na ruchomej siatce w pojedynczej warstwie. Następnie kulki przesuwają się przed wiązką elektronów z akceleratora 1,5 Me. aż uzyskują dawkę 30.000 radów. Po napromieniowaniu kulki wrzuca się do „Sinarolu” o temperaturze 52°C. Stosuje się 500 g „Sinarolu” na 500 g trioksanu i pozostawia kulki w „Sinarolu” w tej temperaturze w ciągu 40 godzin.

Polimeryzacja trioksanu osiąga wydajność 55%.

Trioksan zawraca się do obiegu w sposób podany w przykładzie I, a 4/5 „Sinarolu” pozostałego usuwa się przez odwirowanie.

Przykład III. Przy pomocy przebijaka wycina się w płytce z trioksanu pastylki o średnicy 1 cm i grubości 1 cm, zawierające następujące zanieczyszczenia: woda 40 ppm, metanol 0,4 ppm, kwas mrówkowy 20 ppm, formaldehyd 100 ppm, tetraoksan 300 ppm, dioksolan 10 ppm, ślady mrówczanu glikolu metylenowego, popiół 8 ppm.

500 gramów tych pastylek napromieniowuje się w naczyniu cylindrycznym, zaopatrzonym w dowolne mieszadło kotwiczne. W naczyniu znajdują się także 3 objętości „Sinarolu”. Dawka pochłonięta wynosi 60.000 radów (źródło Co₆₀ o mocy 2000 radów/godzinę). Następnie usuwa się naczynie

5

spod źródła promieniowania i ogrzewa je do temperatury 53°C w ciągu 48 godzin.

Potem całość reagentów umieszcza się w aparacie destylacyjnym i usuwa nieprzereagowany trioksan pod ciśnieniem 200 mm Hg.

Otrzymuje się 350 g polimeru o doskonałej jakości i dobrej trwałości: lepkość zredukowana wynosi 4,1, a rozkład termiczny w temperaturze 160°C po 24 godzinach następuje w 5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polioksymetylenów drogą polimeryzacji radiochemicznej trioksanu, **zna-**

6

mienny tym, że polimeryzację trioksanu uprzednio napromieniowanego przeprowadza się w węglowodorach parafinowych o liczbie atomów węgla wynoszącej 7—12, w postaci mieszanin dekanów i undekanów o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, oczyszczonych przez uwodornienie i zawierających około 30 ppm wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawieszinę z trioksanu w nośniku tworzy się stosując trioksan w postaci granulek, takich jak kulki lub pastylki korzystnie o średnicy rzędu 0,2—1 cm.