



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216652
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 59/02

(22) Přihlášeno 12 01 72
(21) [PV 199-72]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 01 71
[P 21 01 817.7] a od 07 10 71
[P 21 50 038.9]
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 15 12 84

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

KERN RUDOLF dr., MAINZ, SCHMIDT HEINZ dr., FRANKFURT/M.,
BURG KARLHEINZ dr., LANGENHAIN/TS., WOLTERS ERNST dr.,
FRANKFURT/M., SEXTRO GÜNTHER dr., NAUROD/TS. (NSR)

(54) Termoplastická tvarovací hmota

1

2

Vynález se týká termoplastické tvarovací hmoty na bázi polyoxymethylenu obsahující kromě 99,999 až 90 % hmotnostních lineárního polyoxymethylenu 0,001 až 10 % hmotnostních nukleární přísady tvořené rozvětveným nebo síťovaným polyoxymethylenem.

Vynález se týká termoplastické tvarovací hmoty na bázi polyoxymethylenů.

Je známo, že polyacetal (polyoxymethylen POM) mají výrazný sklon ke krystalizaci. Již při malém podchlazení jejich taveniny je patrný rychlý růst sférolitů, které jsou často mnohem větší než délka vlny světla, a které materiálu dávají značnou opacitu. Mimoto, jako důsledek krystalizačního procesu, vznikají uvnitř a na povrchu materiálu bohaté, mikroskopické trhlinky a vnitřní pnutí. Těmito trhlínkami a vnitřním pnutím jsou nevýhodně ovlivněny mechanické vlastnosti tvarových tělísek z polyoxymethylenů, například dílů získaných vstříkovým litím. Shora uvedené vady jsou tím výraznější, čím větší jsou jednotlivé sférolity.

Dále je známo, že se přidáním 0,0001 až 0,5 % hmotnostních mastku k vysokomolekulárním polyoxymethylenům a stejnoměrným rozptýlením této anorganické přísady v organickém materiálu, může dosáhnout sjednocení krystalické struktury vstříkovaných tvarovaných předmětů, přičemž lze dospět od hrubé sférolitické struktury se středními průměry sférolitů 100 μm k homogenním strukturám o průměru sférolitů 4 až 8 μm (srovn. britský patentní spis 1 133 490). Poněvadž se přitom jedná o vstříkované vzorky, vztahují se uvedené velikostní údaje na výrobky, které krystalovaly pod tlakem při teplotách mezi 80 až 100 stupni Celsia.

Dále je známo, že se velikost sférolitů polyoxymethylenů může zmenšit, když se polyoxymethyleny před roztavením smísí s určitými organickými nukleárními prostředky, které nejsou v tavenině polyoxymethylenů rozpustné nebo jsou v ní rozpustné pouze málo, například s deriváty imidazolu nebo pyrazinu, obsahujícími hydroxylové skupiny (srovn. britský patentový spis 1 193 708).

Mimoto je známo, že je možno krystalickou strukturu termoplastických, krystalovatelných vysokých polymerů, například oxymethylenových polymerů, modifikovat při ochlazování taveniny polymerů pomocí nukleárních prostředků, které jsou při teplotách nad teplotou krystalizace taveniny polymerů chemicky stabilní (srov. USA patentový spis 3 367 926). Vedle velkého počtu různých chemických sloučenin jsou jako nukleární prostředek zmíněny i polyoxymethyleny, avšak chybí jakýkoli údaj o tom, zda jsou polyoxymethyleny vhodné jako nukleární prostředek pro ostatní polyoxymethyleny. Zkouší-li se však nukleovat známé lineární homo- nebo kopolymery formaldehydu nebo trioxanu trimer formaldehydu, trioxymethylen) přidávkou stejného nebo jiného lineárního homo- nebo kopolymeru formaldehydu nebo trioxanu, tak se nikdy nedosáhne nukleárního efektu.

Předmětem vynálezu jsou termoplastické tvarovací hmoty, které sestávají ze směsi

99,999 až 90 % hmotnostních lineárního polyoxymethylenů a 0,001 až 10 % hmotnostních rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethylenů.

Lineární polyoxymethyleny používané v tvarovacích hmotách podle vynálezu se získávají známými způsoby a představují homopolymery formaldehydu nebo trioxanu nebo kopolymery trioxanu a alespoň jedné s trioxanem kopolymerovatelné, monofunkčně reagující sloučeniny.

Rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny používané podle vynálezu se mohou získat

a) kopolymerací trioxanu s alespoň jednou s trioxanem kopolymerovatelnou, více-funkčně reagující sloučeninou a popřípadě s alespoň jednou, s trioxanem kopolymerovatelnou, monofunkčně reagující sloučeninou,

b) reakcemi působícími rozvětvení nebo síťování, dodatečně provedenými na lineárním polyoxymethylenem s funkčními skupinami postranními nebo v řetězci, nebo

c) kopolymerací trioxanu s alespoň jednou, s trioxanem kopolymerovatelnou, monofunkčně reagující sloučeninou s rozvětveným nebo síťovaným polyetherem, případně reakcí lineárního polyoxymethylenů s rozvětveným nebo síťovaným polyetherem.

Podíl lineárního polyoxymethylenů ve tvarovacích hmotách podle vynálezu činí výhodně 99,99 až 95 % hmotnostních, zatímco podíl rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethylenů podle a) a b) je výhodně mezi 0,01 a 5 % hmotnostními. Zvlášť dobré vlastnosti ukazují tvarovací hmoty, které se skládají z 99,9 až 98 % hmotnostních lineárního polymeru a 0,1 až 2 % hmotnostních rozvětveného nebo síťovaného polymeru podle a) a b).

Tvarovací hmoty podle vynálezu s rozvětvenými nebo síťovanými polyoxymethyleny podle c) obsahují výhodně 99,9 až 95 proc. hmotnostních lineárního polyoxymethylenů a 0,1 až 5 % hmotnostních rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethylenů. Zvlášť dobré vlastnosti vykazují ty tvarovací hmoty podle vynálezu s rozvětveným nebo síťovaným polyoxymethylenem podle c), které obsahují 99,5 až 97 % hmotnostních lineárního polyoxymethylenů a 0,5 až 3 % hmotnostní rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethylenů.

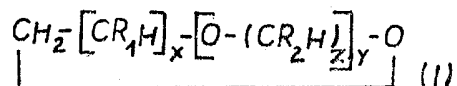
U rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů s nízkým indexem toku taveniny stačí všeobecně k uspokojivé nukleaci menší množství než u polyoxymethylenů s vyšším indexem toku taveniny.

Pod homopolymery formaldehydu nebo trioxanu se rozumí takové formaldehydové nebo trioxanové homopolymery, jejichž koncové hydroxylové skupiny jsou chemicky stabilizované proti odštěpení, například esterifikací nebo etherifikací.

Při použití lineárních trioxanových kopo-

lymerů přicházejí jako komonomery pro trioxan v úvahu cyklické ethery s 3 až 5, výhodně 3 kruhovými členy a od trioxanu odlišné cyklické acetaly s 5 až 11, výhodně 5 až 8 kruhovými členy a lineární polyacetaly, vždy v množství 0,1 až 20, výhodně 0,5 až 10 % hmotnostních. Nejlépe se hodí kopolymery z 99 až 95 % hmotnostních trioxanu a 1 až 5 % hmotnostních jedné z uvedených komponent.

Jako cyklické ethery a cyklické acetaly se používají sloučeniny vzorce I



ve kterém

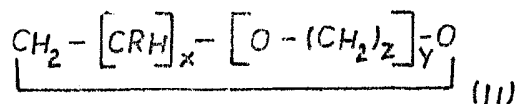
R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a značí vždy atom vodíku, alifatický alkylový zbytek s 1 až 6, výhodně 1 až 3 atomy uhlíku, který může obsahovat 1 až 3 atomy halogenu, výhodně chloru, nebo značí fenylový zbytek,

x značí buď celé číslo 1 až 3 a y je nula nebo je x nula, y celé číslo 1 až 3 a z se rovná 2, nebo x se rovná nule, y je 1 a z představuje celé číslo 3 až 6, výhodně 3 nebo 4, nebo ve kterém

R_1 značí alkoxymethylový zbytek se 2 až 6, výhodně 2 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxymethylový zbytek, přičemž x se rovná 1 a y se rovná nule a

R_2 má dříve uvedený význam.

Zejména jsou jako cyklické ethery a cyklické acetaly vhodné sloučeniny vzorce II



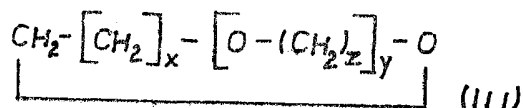
ve kterém

R značí atom vodíku, alifatický alkylový zbytek s 1 až 6, výhodně 1 až 3 atomy uhlíku, který může obsahovat 1 až 3 atomy halogenu, výhodně chloru, nebo značí fenylový zbytek,

x je buď celé číslo 1 až 3 a y se rovná nule nebo x se rovná nule, y je celé číslo 1 až 3 a z se rovná 2 nebo x se rovná nule, y je 1 a z je celé číslo 3 až 6, výhodně 3 nebo 4, nebo ve kterém

R značí alkoxymethylový zbytek se 2 až 6, výhodně 2 až 4 atomy uhlíku nebo značí fenoxymethylový zbytek, přičemž x se rovná 1 a y se rovná nule.

Výhodně se jako cyklické ethery a cyklické acetaly používají sloučeniny vzorce III



ve kterém

x je buď celé číslo 1 až 3 a y se rovná nule, nebo se x rovná nule, y je celé číslo 1 až 3 a z se rovná 2, nebo ve kterém se x rovná nule, y se rovná 1 a z představuje celé číslo 3 až 6, výhodně 3 nebo 4.

Jako cyklické ethery se hodí především ethery se 3 kruhovými členy, například ethylenoxid, styrenoxid, propylenoxid a epichlorhydrin a fenylglycidylether.

Jako cyklické acetaly se hodí především cyklické formaly alifatických nebo cykloalifatických α,ω -diolů se 2 až 8, výhodně 2 až 4 atomy uhlíku, jejichž uhlíkový řetězec může být ve vzdálenosti 2 uhlíkových atomů přerušen atomem kyslíku, například glykolformal (1,3-dioxolan), butandiolformal (1,3-dioxopropan) a diglykolformal (1,3,6-trioxokan) tak jako 4-chlormethyl-1,3-dioxolan a hexandiolformal (1,3-dioxonan).

Jako lineární polyacetaly se hodí jak homopolymery nebo kopolymery dříve definovaných cyklických acetalů, tak také lineární kondenzáty alifatických nebo cykloalifatických α,ω -diolů s alifatickými aldehydy nebo thioaldehydy, výhodně s formaldehydem. Zejména se používají homopolymery lineárních formalů alifatických α,ω -diolů se 2 až 8, výhodně 2 až 4 atomy uhlíku, například polydioxolan, poly-(1,3-propandiolformal) a poly-(1,4-butandiolformal).

Hodnoty pro redukovanou specifickou viskozitu (hodnoty RSV) lineárních polyoxymethylenů použitých podle vynálezu (měřeno v butyrolaktonu, který obsahuje 2 % hmotnostní difenylaminu, při 140 °C v koncentraci 0,5 g/100 ml) leží mezi 0,07 a 2,50 dl.g⁻¹, výhodně mezi 0,14 a 1,20 dl.g⁻¹. Bod tání krystalitů polyoxymethylenů leží v rozmezí 140 až 180 °C, jejich hustota mezi 1,38 a 1,45 g.ml⁻¹ (měřeno podle DIN 53 479).

Lineární, výhodně binární nebo ternární trioxanové kopolymery používané podle vynálezu se vyrábějí známým způsobem, polymerací monomerů v přítomnosti kationicky účinných katalyzátorů, při teplotách mezi 0 a 100 °C, výhodně mezi 50 a 90 °C (srovn. například britský patentní spis 903 668). Jako katalyzátory se přitom používají Lewisovy kyseliny, například fluorid boritý a fluorid antimonitý a komplexní sloučeniny Lewisových kyselin, výhodně etheráty, například diethyletherát fluoridu boritého a di-terc.butyletherát fluoridu boritého. Dále jsou vhodné protonické kyseliny, například kyselina chloristá a sloučeniny typu solí,

například trifenylmethylhexafluorofosfát, triethyloxaniumtetrafluoroborát nebo acetylperchlorát. Polymerace se může provádět ve hmotě, v suspenzi nebo v roztoku.

K odstranění nestabilních podílů se kopolymeru účelně podrobí termickému nebo hydrolytickému kontrolovanému, částečnému odbourávání až na primární alkoholické skupiny (srovn. například britské patentní spisy 924 903, 951 272 a 986 925).

Homopolymery formaldehydu nebo trioxanu používané podle vynálezu se rovněž vyrábí známým způsobem katalytickou polymerací monomeru (srovn. například USA patentní spis 2 768 994 a britský patentní spis 877 820).

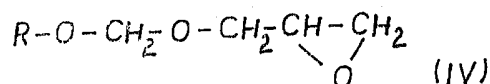
Při výrobě rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů podle a) kopolymerací trioxanu s alespoň jednou, s trioxanem kopolymerovatelnou, vícefunkčně reagující sloučeninou a popřípadě s alespoň jednou s trioxanem monofunkčně reagující sloučeninou, se vícefunkční sloučeniny všeobecně používají v množství 0,01 až 5, výhodně 0,05 až 2 % hmotnostní a monofunkční sloučeniny se všeobecně používají v množství 0,1 až 10, výhodně 1 až 5 % hmotnostních.

Jako monofunkčně reagující sloučeniny se používají cyklické ethery, cyklické acetalu a lineární polyacetalu zmíněné při výrobě lineárních trioxanových kopolymerů používaných podle vynálezu.

Jako vícefunkčně reagující sloučeniny se používají takové monomerní nebo oligomer-

ní sloučeniny, které obsahují jednu z dříve jmenovaných monofunkčních cyklických etherových nebo cyklických acetalových skupin a neobsahují žádné, nebo obsahují jednu nebo více lineárních acetalových skupin, přičemž celkový počet jmenovaných reaktivních cyklických etherových, cyklických acetalových a lineárních acetalových skupin však činí nejméně 2. Výhodně se používají alkylglycidylformaly, polyglykoldiglycidylethery, alkandioldiglycidylethery a bis(alkantriol)-triformaly.

Pod alkylglycidylformaly se rozumí sloučeniny vzorce IV

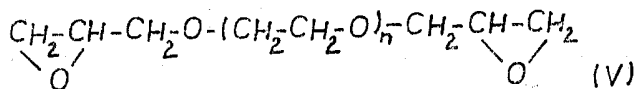


ve kterém

R značí alifatický alkylový zbytek s 1 až 10, výhodně 1 až 5 atomy uhlíku.

Zvláště dobře vhodné jsou alkylglycidylformaly výše uvedeného vzorce, ve kterém R značí lineární, nízký, alifatický alkylový zbytek, například methylglycidylformal, ethylglycidylformal, propylglycidylformal a butylglycidylformal.

Jako polyglykoldiglycidylethery se označují sloučeniny vzorce V

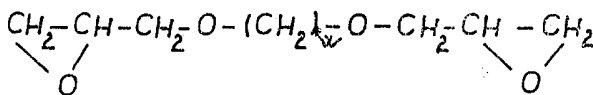


ve kterém

n značí celé číslo 2 až 5. Zejména se hodí polyglykoldiglycidylethery předcházejícího vzorce, ve kterém n značí 2 nebo 3, na-

příklad diethylenglykoldiglycidylether a triethylenglykoldiglycidylether.

Jako alkandioldiglycidylethery se označují sloučeniny vzorce VI

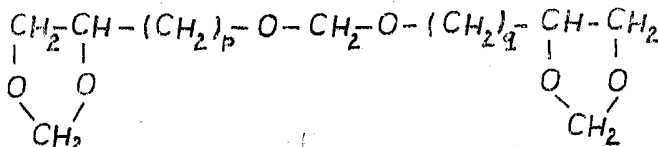


ve kterém

w značí celé číslo od 2 do 6, výhodně 2 až 4.

Obzvláště vhodný je butandiol diglycidylether.

Pod bis-(alkantriol)-triformaly se rozumí sloučeniny s jednou lineární a dvěma cyklickými formalovými skupinami, zejména sloučeniny vzorce VII



ve kterém značí

p a **q** vždy celé číslo od 3 do 9, výhodně 3 nebo 4. Především se hodí symetrické bis-(alkantriol)-triformaly předcházejícího vzorce, ve kterém **p** a **q** značí stejné číslo, například bis(1,2,5-pentantriol)-triformal a výhodně bis(1,2,6-hexantriol)-triformal.

Jako vícefunkčně reagující sloučeniny k výrobě rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů používaných podle vynálezu je možno použít i oligomerní formaly, které se získají reakcí 1 molu 1,2(5-11)-triole s 0 až 1 molem α,ω -diolu o molekulové hmotnosti 62 až 1000, 0 až 1 molu jednomocného alkoholu s 1 až 11 atomy uhlíku a 1 molu formaldehydu na každé 2 moly OH-skupin reakční směsí (srovn. britský patentní spis 1 171 107).

Kopolymerace trioxanu se jmenovanými vícefunkčními a monofunkčními sloučeninami se provádí způsobem již uvedeným pro výrobu lineárních trioxanových kopolymerů. Odštěpení nestabilních konců řetězců se může principiálně provádět podle metod známých pro stabilizaci koncových skupin trioxanových kopolymerů. Je však také možné jako nukleizačního prostředku používat rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů v jemně mleté formě přímo bez dalšího zpracování.

Další možnost výroby těchto rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů spočívá v reakci lineárních polyoxymethylenů s výše jmenovanými vícefunkčními sloučeninami za použití kationických katalyzátorů a výhodně za použití inertních ředidel, jako například cyklohexanu, n-hexanu nebo methylenchloridu.

Rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny b) používané podle vynálezu se získají intermolekulární reakcí lineárních polyoxymethylenů s postranními funkčními skupinami nebo s funkčními skupinami v řetězci, popřípadě po chemické přeměně těchto skupin v jiné funkční skupiny a popřípadě v přítomnosti bifunkčních síťovacích prostředků.

Dříve jmenované polyoxymethyleny s funkčními skupinami postranními nebo v řetězci se vyrábí polymerací směsí 99,9 až 60, výhodně 99,7 až 80 % hmotnostních trioxanu, 0 až 20, výhodně 0,1 až 10 % hmotnostních cyklického etheru se 3 až 5 kruhovými členy nebo od trioxanu odlišného cyklického acetalu s 5 až 11 kruhovými členy nebo lineárního polyacetalu a 0,1 až 20, výhodně 0,2 až 10 % hmotnostních nejméně jedné, s trioxanem kopolymerovatelné, vícefunkční sloučeniny. Zvlášť dobrých výsledků se dosáhne, když se použije 1 až 5 proc. hmotnostních monofunkčních a 1 až 5 proc. hmotnostních vícefunkčních sloučenin.

K výrobě lineárních, funkční skupiny obsahujících polyoxymethylenů se jako vícefunkčních sloučenin používá monomerních

sloučenin, které jednak obsahují jednu funkční skupinu reagující za podmínek polymerace a jednak obsahují nejméně jednu funkční skupinu, která za podmínek polymerace nereaguje. Obzvláště se k tomu hodí nasycené cyklické ethery nebo acetaly s aromatickými nebo alifatickými substituenty, které samy nesou nejméně jednu takovou, nejprve nereagující funkční skupinu, nebo alespoň jednoduše nenasyčené cyklické ethery nebo acetaly. Výhodně se používají aldehydové, hydroxy-, nitro- nebo esterové skupiny nebo epoxidové sloučeniny obsahující atomy halogenu, například o-, m- a p-glycidoxybenzaldehyd, 3-methyl-4-glycidoxybenzaldehyd, 3-methoxy-4-glycidoxybenzaldehyd, p-glycidoxynitrobenzen, 2,4-dinitro-1-glycidoxybenzen, 1,6-dinitro-2-glycidoxynaftalen, methylester kyseliny p-glycidoxybenzoové, methylester kyseliny epoxymetakrylové, methylester kyseliny p-glycidoxyskořicové a epichlorhydrin. Jako nenasyčené cyklické acetaly se používají zejména jednoduše nenasyčené cyklické formaly s více jak 6, výhodně 7 a 8 kruhovými členy, jako například 1,3-dioxacyklohepten-(5) nebo cyklické formaly s nestálými dvojnými vazbami v kruhu a 5 až 11, výhodně 5 až 8 kruhovými členy, jako například 4-vinyldioxolan-1,3 a 5-vinyl-1,3-dioxa-cyklohexan.

Jako nenasyčené cyklické ethery se používají zejména cyklické ethery se 3 až 5 kruhovými členy a jednou nestálou dvojnou vazbou v kruhu, například butandienmonooxid, dicyklopentadienmonooxid a vinylycyklohexenoxid (1-vinyl-3,4-epoxycyklohexan).

Polymerace se provádí známým způsobem polymerací monomerů v přítomnosti kationicky účinných katalyzátorů, při teplotách mezi 0 a 100 °C, výhodně mezi 50 a 90 °C (rovn. například britské patentní spisy 1 146 649, 1 179 260, 1 179 576, 1 031 705 a 1 039 936). Odštěpení nestabilních konců řetězců se může provádět principiálně známými metodami pro stabilizaci koncových skupin trioxanových kopolymerů.

Přeměna lineárních polyoxymethylenů s funkčními skupinami postranními nebo v řetězci v rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny se provádí, popřípadě po chemické přeměně funkčních skupin, buď přímou vzájemnou reakcí funkčních skupin, nebo reakcí s bifunkčními síťovacími prostředky. Přeměna se provádí v roztoku, v suspenzi nebo výhodně v tavenině. Jako rozpouštědla slouží inertní polární rozpouštědla, například benzylalkohol, chlorbenzen, dimethylformamid a γ -butyrolakton. Jako prostředek pro vytvoření suspenze se hodí inertní alifatické, cykloalifatické nebo aromatické uhlovodíky se 6 až 18 atomy uhlíku, například hexan, cyklohexan a toluen.

Síťování se provádí při teplotách mezi 50 a 230 °C. V roztocích je výhodná teplota

mezi 110 a 170 °C, v suspenzi mezi 50 a 170 stupni Celsia a v tavenině mezi 150 a 230 °C.

Rovněž jsou vhodné fotochemicky indukované reakce (srovn. britské patentní spisy 936 176 a 1 155 863):

Polyoxymethyleny obsahující aldehydicke skupiny se výhodně spolu vzájemně spojí kondenzací s bifunkčně účinnými síťovacími prostředky, zejména s hydrazinem, dihydrazidem kyseliny tereftalové, semikarbazidem, dikyandiamidem, močovinou, thiomčovinou, thioacetamidem, amoniakem, acetone, alifatickými a aromatickými diaminy, například hexamethyldiaminem a fenyldiaminem a diisokyanáty, například 4,4'-diisokyanatodifenylmethanem (srovn. například britský patentní spis 1 156 045). Popřípadě je účelná přítomnost bazických katalyzátorů, například piperidinu.

Polyoxymethyleny s postranními nitroskupinami se nejprve převedou známými metodami na polyoxymethyleny s postranními aminoskupinami. Sloučením těchto aminoskupin s vhodnými bifunkčními látkami jako dialdehydy (například tereftaldialdehydem, glyoxalem, glutardialdehydem), diisokyanáty (například hexan-1,6-diisokyanátem, toluyldiisokyanátem, naftalendiisokyanátem-[1,5] a 4,4'-diisokyanatodifenylmethanem) nebo anhydridy dikarboxylových kyselin (například anhydridem kyseliny maleinové, jantarové, ftalové) se získají rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny.

Polyoxymethyleny s postranními esterovými skupinami se po převedení esterových skupin na volné karboxylové skupiny (srovn. britský patentní spis 1 191 505) spolu vzájemně spojí bifunkčně účinnými síťovacími prostředky, zejména se nechají reagovat s diisokyanáty, diaminy (například fenyldiaminem, hexamethyldiaminem), dioly (například butandiolem-[1,4]), hydrazinem nebo dihydrazidy. Přímá reakce nezmýdlněných esterových skupin s dioly, například butandiolem-[1,4], výhodně v přítomnosti bazických přeesterifikačních katalyzátorů, například hydroxidu sodného je rovněž možná.

Polyoxymethyleny s postranními hydroxylovými skupinami, které se získají například kopolymerací trioxanu s epichlorhydrinem a výměnou atomů chloru za hydroxylové skupiny reakcí polymerů s roztoky hydroxidu alkalických kovů při zvýšené teplotě, se spolu vzájemně spojí pomocí bifunkčně účinných síťovacích prostředků, například diisokyanátů, anhydridů dikarboxylových kyselin, esterů dikarboxylových kyselin nebo diketenů.

Polyoxymethyleny s postranními atomy halogenu, výhodně atomy chloru se přemění v rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny přímou reakcí postranních atomů halogenu, se solemi alkalických kovů organických sloučenin s alespoň dvěma slabě kysele reagujícími skupinami v molekule, výhodně s bisfenoly, jako například 4,4'-di-

hydroxydifenyldimethylmethanem nebo 4,4'-dihydroxydifenylnmethanem.

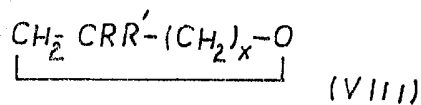
Lineární polyoxymethyleny s dvojnými vazbami v postranních nebo hlavních řetězcích se reakcí se sírou a 2-merkaptobenzthiazolem, přemění, výhodně v tavenině, v rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny.

Aby se dosáhlo síťovaných produktů, mohou se dále nechat spolu reagovat polyoxymethyleny s rozdílnými reaktivními skupinami, tak například obsahující aldehydicke skupiny s těmi, které obsahují aminoskupiny.

Výroba, podle vynálezu používaných rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů podle c) spočívá v polymeraci trioxanu s rozvětvenými nebo síťovanými polyethery, popřípadě v přítomnosti alespoň jedné, pro kopolymeraci s trioxanem známé sloučeniny. Přitom se k polymeraci berou směsi z 99,99 až 50, výhodně 99,8 až 70 % hmotnostních trioxanu a 0 až 20, výhodně 0,1 až 10 % hmotnostních sloučeniny známé pro kopolymeraci s trioxanem a 0,01 až 30, výhodně 0,1 až 20 % hmotnostních rozvětveného nebo síťovaného polyetheru. Nejlepších výsledků se dosáhne s 98,5 až 85 % hmotnostními trioxanu, 1 až 5 % hmotnostními alespoň jedné, pro kopolymeraci s trioxanem známé sloučeniny a 0,5 až 10 % hmotnostními rozvětveného nebo síťovaného polyetheru.

Jako rozvětvené nebo síťované polyethery se používají kopolymeru alespoň jednoho, výhodně dvou monofunkčně reagujících cyklických etherů se 3 až 5 kruhovými členy a jednoho bifunkčně reagujícího cyklického etheru, tj. alifatické nebo cykloalifatické sloučeniny, která obsahuje dvě etherové skupiny v kruhu a má 3 až 5, výhodně 3 nebo 4 kruhové členy.

Přitom jako monofunkčně reagující cyklické ethery slouží sloučeniny vzorce VIII



ve kterém

R a R' jsou stejné nebo různé a značí vždy atom vodíku, alifatický alkylový zbytek s 1 až 6, výhodně 1 až 3 atomy uhlíku, který může obsahovat 1 až 3 atomy uhlíku, který může obsahovat 1 až 3 atomy halogenu, výhodně chloru, nebo fenylový zbytek a x značí 0 nebo 1 nebo 2.

Jako příklad lze jmenovat ethylenoxid, propylenoxid, isobutylenoxid, epichlorhydrin, oxacyklobutan, 3,3-bis(chlormethyl)-oxacyklobutan a tetrahydrofuran.

Jako bifunkčně reagující cyklické ethery se používají zejména diglycidylethery α,ω -diolů se 2 až 8, výhodně 2 až 4 atomy uhlí-

ku, jejichž uhlíkový řetězec může být vždy po 2 uhlíkových atomech přerušen atomem kyslíku, nebo diglycidylethery bisfenolů, nebo oxacyklobutylovým zbytkem dvakrát substituované alifatické nebo cykloalifatické uhlovodíky s 1 až 6 atomy uhlíku. Jako příklady je možno uvést 1,3-propandioldiglycidylether, 1,4-butandiol-diglycidylether, glykoldiglycidylether, diglykoldiglycidylether, triglykoldiglycidylether, 4,4'-bis-glycidoxy-fenyldimethylmethan, 1,2-bis[3-oxacyklobu-2,4-dioxadispiro[3.2.3.2]duodekan.

Podíl monofunkčně reagujících cyklických etherů činí všeobecně 99,99 až 98, výhodně 99,95 až 99 % hmotnostních, zatímco podíl bifunkčně reagujícího cyklického etheru leží mezi 0,01 až 2, výhodně mezi 0,05 a 1 % hmotnostním.

Výroba rozvětvených nebo síťovaných polyetherů se obecně provádí známými metodami kopolymerací monomerů pomocí kationtových nebo aniontových iniciátorů. Polyethery se však mohou také získat dodatečným roubováním nebo kondenzací lineárních polyetherů.

Kopolymerace trioxanu s popsány rozvětvenými nebo síťovanými polyethery a popřípadě s nejméně jednou, pro kopolymeraci s trioxanem známou sloučeninou se provádí způsobem již uvedeným pro výrobu lineárních trioxanových kopolymerů.

Dále je možné docílit vestavby rozvětvených nebo síťovaných polyetherů do lineárních polyoxymethylenů tím, že se polyethery a polyoxymethyleny spolu smísí, výhodně v přítomnosti rozpouštědla polyetheru, jako například cyklohexanu nebo methylenchloridu a směs se nechá reagovat v přítomnosti kationtově účinných katalyzátorů při teplotě mezi 0 a 100 °C, výhodně 50 a 90 °C. Oddělení nestabilních podílů, případně chemická stabilizace koncových hydroxylových skupin se provádí jak popsáno dříve.

Rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny používané podle vynálezu mají index toku taveniny i_2 0 až 50 g/10 min., výhodně 0 až 10 g/10 min., podle DIN 53 735 při teplotě 190 °C a zatížení 2,16 kg. Údaj spodní hranice i_2 rovno nule znamená, že polyoxymethyleny používané podle vynálezu nejsou nad určitým stupněm zesíťování tavitelné nebo rozpustné, že tedy charakterizace prostřednictvím indexu toku taveniny nebo RSV-hodnotou není možná. Zvláště vhodné jsou rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny s tavným indexem i_2 0,1 až 5 g/min.

Obě komponenty tvarovacích hmot podle vynálezu se mohou za účelem stabilizace vůči vlivu tepla, kyslíku a světla míchat se stabilizátory a pak homogenizovat v tavenině. Jako tepelné stabilizátory se hodí například polyamidy, amidy vícesytných karboxylových kyselin, amidiny, hydraziny, močoviny a poly(n-vinylaktamy). Jako oxidační stabilizátory se používají fenoly, ze-

jména bisfenolu a aromatické aminy a jako světelné stabilizátory α -hydroxybenzofenonové a benzotriazolové deriváty, přičemž se stabilizátory přidávají v množství celkem 0,1 až 10, výhodně 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou směs.

K výrobě tvarovacích hmot podle vynálezu se komponenty spolu mísí vždy ve formě prášku nebo granulátu a pak se homogenizují tavením. Rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny s indexem toku taveniny pod 0,1 g/10 min se výhodně používají ve formě jemného prášku (velikost zrna <1 μ m).

Míchání a homogenizace komponent tvarovacích hmot podle vynálezu se provádí v libovolných, vyhřívatelných mísičích, například válcích, kalandrech, hnětačích nebo extruderech. Teplota při míchání leží účelně nad teplotou tání krystalitů komponent a je 150 až 250 °C, výhodně 170 až 200 stupňů Celsia.

Přítomnost rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethyleny ve tvarovacích hmotách podle vynálezu způsobuje při výrobě tvarových těles zřejmě nukleaci, která se projevuje zmenšením sférolitů a zlepšením mechanických vlastností tvarovaných těles.

Pozoruje se například zvýšení tvrdosti měřené vtláčováním kuličky, napětí při protažení, pevnosti v tahu a tuhosti v krutu oproti lineárnímu polyoxymethyleny, který nebyl modifikován. Dalším důsledkem nukleace je zvýšení rychlosti krystalizace, která umožňuje rychlejší zpracování. Tato rychlejší zpracovatelnost je znatelná zvláště v časovém zkrácení cyklu při vstřikovacím lití a v menších tolerancích dílů litých vstřikem.

Použití rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů jako nukleačního prostředku pro lineární polyoxymethyleny je výhodné zvláště tím, že se rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny mohou syntetizovat při zachování požadované kvality, aniž by bylo třeba produkt speciálně čistit, jak je to nutné například u přírodních minerálů, které jsou vhodné jako nukleační prostředky.

Možnost nukleace lineárních polyoxymethylenů přidávkou malých množství rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů platí zcela obecně. Zde vyčíslené možnosti výroby rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů nemohou samozřejmě být úplné. Výrobní příklady mohou pouze naznačit některé možné formy provedení, ale použití rozvětvených nebo síťovaných polyoxymethylenů se podle vynálezu neomezuje na použití látek připravených určitým speciálním způsobem výroby.

Tvarovací hmoty podle vynálezu je možno mechanicky rozmělnovat, například sekáním nebo mletím, na granuláty, třísky, vločky nebo prášek. Mohou se termoplasticky zpracovávat, například vstřikovým litím nebo vytlačováním. Hodí se k výrobě tvarovaných těles, které mají použití jako po-

lotovary nebo hotové výrobky, například tyčí, prutů, desek, filmů, pásů, skořepin a trubek. Zvlášť vhodné jsou k výrobě strojních dílů přesných rozměrů, například ozubených kol, součástí ložisek a ovládacích prvků.

Příklady 1 až 6

Lineární kopolymer z 98 % hmotnostních trioxanu a 2 % hmotnostních ethylenoxidu o hustotě 1,41 g/ml, hodnotě RSV 0,73 dl.g⁻¹ a teplotě tání krystalitů 166 °C v práškové formě se smísí s 0,5 % hmotnostními bis-(2-hydroxy-3-terc.butyl-5-methylfenyl)methanu a 0,1 % hmotnostního dikyandiamidu, vztaženo na množství lineárního polyoxymethylenu a s různým množstvím, vždy vztaženo na směs, předběžně stejným způsobem stabilizovaného, síťovaného terpolymeru z 98 % hmotnostních trioxanu, 1,8 proc. hmotnostního ethylenoxidu a 0,2 % hmotnostního 1,4-butandioldiglycidyletheru o indexu toku taveniny $i_2 = 0,2$ g/10 min ve formě granulátu a směs se homogenizuje ve šnekovém extrudéru při 200 °C. Doba prodlení ve válci extrudéru je asi 4 minuty. Získaná směs polyoxymethylenů se po opuštění extrudéru granulují.

U získaných produktů se měří velikost sférolitů. Přitom se připraví film o tloušťce 10 μ m tak, že se granulát nebo tvarované tělísko roztaví mezi dvěma skleněnými deskami při 180 °C a tavenina se nechá krystalovat při 150 °C za atmosférického tlaku. Film se pak prohlédne pod mikroskopem.

Mimoto se ze získané tvarovací hmoty vyrábějí vstřikováním desky o rozměrech 60 × 60 × 2 mm, při teplotě hmoty 200 °C a při teplotě formy 80 °C, které se používají ke zkoušce tvrdosti vtláčováním kuličky podle VDE 0302 (doba zatížení 10 sekund), napětí při protažení a pevnost v tahu se zjišťují vždy na 1 mm tlustých vstřikovaných tyčích (1/4 proporcionální tyč) podle DIN 53 455.

Tuhost v krutu se měří na zkušebních tyčích z 2 mm silných lisovaných desek podle DIN 53 447 při teplotě 20 °C a při době zatížení 60 sekund.

Velikost sférolitů a mechanické vlastnosti tvarovaných těles z tvarovacích hmot podle vynálezu, jsou patrné z tabulky I. Ke srovnání jsou uvedeny údaje o lineárním polyoxymethyleny, který nebyl podroben nukleaci.

Tabulka 1

Příklad	Množství ter-polymeru % hmot.	Velikost sférolitů (μ m)	Tvrdost měřená vtláčováním kuličky (MPa)	Napětí při protažení (MPa)	Pevnost v tahu (MPa)	Tuhost v krutu (MPa)
a	—	350	156,0	65,0	50,6	760,0
1	0,08	32	160,0	69,0	56,0	818,0
2	0,06	38	159,0	68,5	56,0	816,0
3	0,04	40	159,0	68,0	55,0	800,0
4	0,02	45	158,0	68,0	54,5	803,0
5	0,01	55	158,0	67,0	54,0	795,0
6	0,005	65	157,5	67,0	53,0	795,0

Příklady 7 až 11

Lineární kopolymer z 97 % hmotnostních trioxanu a 3 % hmotnostních dioxolanu o hustotě 1,41 g.ml⁻¹, hodnotě RSV 0,72 dl.g⁻¹ a teplotě tání krystalitů 166 °C v práškové formě se smísí se stabilizátory jmenovanými v příkladech 1 až 6 v uvedeném množství a vždy s 0,5 % hmotnostního, v tabulce 2

jmenovaných práškových terpolymerů z trioxanu, 2 % hmotnostních ethylenoxidu a proměnlivého množství 1,4-butandioldiglycidyletheru a směs se homogenizuje. V tabulce 2 jsou uvedeny index toku taveniny i_2 použitých terpolymerů a velikost sférolitů tvarovaných předmětů, získaných ze směsi z lineárního a síťovaného polyoxymethylenu.

Tabulka 2

Příklad	obsah trioxanu % hmotnostní	Terpolymer obsah ethylenoxidu % hmotnostní	obsah butandioldiglycidyletheru (% hmotnostní)	Index toku taveniny (g/10 min)	Velikost sférolitů (μ m)
b	—	—	—	—	530
7	97,8	2	0,2	0,06	17
8	97,4	2	0,6	0,01	13
9	97,0	2	1,0	0	15
10	98,0	2	2,0	0	11
11	95,0	2	3,0	0	9

Příklady 12 až 18

Lineární kopolymer z 98 % hmotnostními trioxanu a 2 % hmotnostními ethylenoxidu o hustotě $1,41 \text{ g.ml}^{-1}$, hodnotě RSV $0,73 \text{ dl.g}^{-1}$ a teplotě tání krystalitů 166°C se v práškovité formě smísí s 0,5 % hmotnostního bis[2-hydroxy-3-terc.butyl-5-methylfenyl]methanu a 0,1 % hmotnostního dikyandiamidu, vztaženo na množství lineárního polyoxymethyleny a s různým množstvím předběžně stejným způsobem stabilizovaného, síťovaného terpolymeru z 98 % hmotnostních

trioxanu, 1,95 % hmotnostního ethylenoxidu a 0,05 % hmotnostního 1,4-butandioldiglycidyletheru o indexu toku taveniny $i_2 = 1,0 \text{ g/10 min}$ ve formě granulátu a homogenizuje se při 200°C ve šnekovém extrudéru. Doba prodlení ve válci extrudéru je asi 4 minuty.

Velikost sférolitů a mechanické vlastnosti tvarovaných těles z tvarovacích hmot podle vynálezu jsou patrné z tabulky 3. Ke srovnání jsou uvedeny údaje o lineárním polyoxymethyleny, který nebyl podroben nukleaci.

Tabulka 3

Příklad	Terpolymer množství [%]	Velikost sférolitů [μm]	Tvrdost tlakem kuličky [MPa]	Napětí v protažení [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Tuhost v krutu [MPa]
c	—	230	157,0	65,2	51,6	760,0
12	0,5	16	158,5	70,6	56,4	818,0
13	1,0	14	159,0	71,6	56,2	816,0
14	2,0	13	160,0	72,0	56,6	814,0
15	3,0	12	161,0	72,6	56,7	826,0
16	4,0	11	162,5	72,6	55,2	830,0
17	5,0	9	161,5	72,9	57,5	843,0
18	8,0	9	161,0	72,8	56,0	845,0

Příklady 19 až 23

Lineární kopolymer z 96 % hmotnostních trioxanu a 4 % hmotnostních dioxolanu o hustotě $1,40 \text{ g.ml}^{-1}$, hodnotě RSV $0,68 \text{ dl.g}^{-1}$ a teplotě tání krystalitů 164°C se v práškovité formě smísí se stabilizátory jmenovanými v příkladech 12 až 18 a vždy s 1 %

hmotnostním práškového terpolymeru jmenovaného v tabulce 4 a homogenizuje se jako v příkladech 12 až 18. Jako terpolymery se použijí terpolymery z trioxanu, 2 % hmotnostních ethylenoxidu a různé množství 1,4-butandioldiglycidyletheru. U získaných produktů se měří velikost sférolitů.

Tabulka 4

Příklad	trioxan [% hmotnostní]	ethylenoxid [% hmotnostní]	Terpolymer z butandioldiglycidylether [% hmotnostní]	Velikost sférolitů [μm]
d	—	—	—	592
19	97,9	2	0,1	6
20	97,5	2	0,5	14
21	97,0	2	1,0	15
22	96,0	2	2,0	21
23	93,0	2	5,0	17

Příklady 24 až 28

Lineární kopolymer z 98 % hmotnostních trioxanu a 2 % hmotnostních ethylenoxidu o hustotě $1,41 \text{ g.ml}^{-1}$, hodnotě RSV $0,71 \text{ dl.g}^{-1}$ a teplotě tání krystalitů 166°C se v práškovité formě smísí a homogenizuje se stabilizátory jmenovanými v příkladech 1 až 6 v množství tam uvedeném a vždy s 1 proc. hmotnostním v tabulce 5 jmenovaných terpolymerů z trioxanu, ethylenoxidu (EO) nebo dioxolanu (DO) a jednou vícefunkčně

reagující sloučeninou podle příkladů 1 až 6. Jako vícefunkčně reagující sloučeniny se použijí dicyklopentadiondioxid (I), methylen glycidylformal (II), formal z 1,2,6-hexantriolu a polyglykolu MG 1000 (III), 1,2,6-hexantriolfomal (IV) a formal z 1,2,6-hexantriolu a 1,6-hexandiolu (V). V tabulce 5 jsou uvedeny indexy toku taveniny i_2 síťovaných terpolymerů a velikostí sférolitů tvarovaných těles, získaných z tvarovacích hmot podle vynálezu a tvrdost vtláčováním kuličky a napětí při protažení.

Tabulka 5

Příklad	trioxan [%] hmotnostní]	Terpolymer z EO nebo DO [% hmotnostní]	vícefunkční sloučenina [% hmot- nostní]	Index toku taveniny [g/10 min.]	Velikost sférolitů [μm]	Tvrdość vtlačová- ním kuličky [MPa]
						Napětí v prota- žení [MPa]
e	—	—	—	—	387	154,5 62,0
24	97,9	2 EO	0,1 I	0	9	167,5 66,0
25	97,9	2 EO	0,1 II	0,08	21	158,5 64,0
26	95,0	2 DO	3,0 III	0,05	19	161,5 64,5
27	97,9	2 DO	0,1 IV	0	16	161,5 64,5
28	97,0	2 DO	1,0 V	0	8	166,0 66,0

Příklady 29 až 38

Lineární kopolymer z 98 % hmotnostních trioxanu a 2 % hmotnostních ethylenoxidu o hustotě $1,41 \text{ g.ml}^{-1}$, teplotě tání krystalitů 166°C a hodnotě RSV $0,73 \text{ dl.g}^{-1}$ se smísí se stabilizátory uvedenými v příkladech 1 až 6 v uvedeném množství a s různým množstvím jemně rozemletých polyoxymethylenů (POM I až VIII) popsaných dále a extruduje se v jednošnekovém extruderu při teplotě 190°C ve válci a 180°C v hlavě, při frekvenci otáček šneku 60 min^{-1} a pak se granulují. Doba prodlení ve válci extrudéru je 4 minuty.

V tabulce 6 jsou uvedeny poměry mísení lineárních a síťovaných polyoxymethylenů a velikost sférolitů a tvrdost měřená vtlačováním kuličky tvarovaných těles získaných z tvarovacích hmot podle vynálezu.

POM I

Ke směsi 1000 g trioxanu, 20 g ethylenoxidu a 30 g methylesteru kyseliny p-glycidoxyskořicové se přidá 35 ml roztoku katalyzátoru 1 objemového dílu dibutyletherátu fluoridu boritého ve 40 obj. dílech cyklohexanu. Směs se polymeruje v uzavřené nádobě při tloušťce vrstvy 0,8 cm v lázni o konstantní teplotě 70°C . Polymeruje se 30 minut. Získaný polymer se mele a k odstranění nestabilních poloacetalových koncových skupin a zbytkových monomerů se na něj působí 30 minut při 150°C benzylalkoholem, který obsahuje 1 % hmotnostní triethanolaminu. Po ochlazení se polymer odsaje, několikrát vyvaří v methanolu a suší se za sníženého tlaku při 50 až 70°C . Výtěžek polymeru činí 670 g, hodnota RSV polymerů je $0,78 \text{ dl.g}^{-1}$ a hodnota $i_2 = 1,27 \text{ g/10 min.}$

Potom se získaný polymer mele a 10 ho-

dín se ozařuje xenonovou testovací lampou. Pak se již hodnota RSV nemůže měřit, poněvadž je polymer pouze z malé části ještě rozpustný v butyrolaktonu. Index tání $i_2 = 0,77 \text{ g/10 min.}$

POM II

Ke směsi 85 g trioxanu, 5 g dioxolanu a 10 g p-glycidoxybenzaldehydu se přidá 1,5 ml roztoku katalyzátoru, 1 obj. dílu dibutyletherátu fluoridu boritého v 10 obj. dílech cyklohexanu. Směs se polymeruje v uzavřené nádobě v lázni o konstantní teplotě 70°C . Získaný polymer se udržuje ještě 60 minut při 70°C a pak, jak popsáno pro POM I, se zpracuje benzylalkoholem, promyje se a suší. Získá se 79 g bílého prášku, který má hodnotu RSV $0,34 \text{ dl.g}^{-1}$.

Polymer se 10 minut hne v Brabenderově plastografu při 195°C pod dusíkem, s 0,5 % hmotnostního bis(2-hydroxy-3-terc.-butyl-5-methylfenyl)methanu a 0,1 % hmotnostního dikyandiamidu. Získaný produkt již není rozpustný v butyrolaktonu, jeho hodnota $i_2 = 0,15 \text{ g/10 min.}$

POM III

Na 10 g kopolymeru z 1000 g trioxanu, 20 g ethylenoxidu a 50 g p-glycidoxybenzaldehydu se v 350 ml benzylalkoholu působí 30 minut při 120°C 0,3 ml roztoku hydratinhydrátu v koncentraci 80 % hmotnostních: index toku taveniny polymeru se tím změní z $i_2 = 156 \text{ g/10 min}$ na $i_2 = 1,0 \text{ g/10 min.}$

POM IV

K 5 g kopolymeru z 1000 g trioxanu, 20 g ethylenoxidu a 50 g p-glycidoxybenzaldehy-

du se přidá 40 mg bishydrazidu kyseliny adipové a pak se provede stabilizace 35 mg bis(2-hydroxy-3-terc.butyl-5-methylfenyl)-methanu.

Po 40 minutách tavení při 190 °C je index toku taveniny i_2 neměřitelně malý, zatímco před reakcí byl 165 g/10 min.

POM V

Ke směsi 95 g trioxanu a 5 g p-glycidoxy-nitrobenzenu se přidá 0,7 ml roztoku katalyzátoru tvořeného 1 dílem objemovým di-butyletherátu fluoridu boritého ve 40 dílech objemových cyklohexanu. Polymerace a zpracování se provádí jako v POM I, avšak s tím rozdílem, že je doba polymerace 60 minut. Promytý a suchý prášek polymeru se při 120 až 130 °C rozpustí ve 2 litrech benzylalkoholu, ke kterému je přidáno 50 ml vodného roztoku hydrozinhydrátu o koncentraci 80 % hmotnostních a po rozpuštění se přidá stopa Raneyova niklu. Reakční směs se udržuje 30 minut při 120 až 130 °C. Po ochlazení se polymer odsaje, vyvaří se v methanolu a suší se ve vakuu při 50 až 70 °C. Výtěžek polymeru obsahujícího aminové skupiny je 77 g, jeho index toku taveniny je 15,7 g/10 min.

25 g polymeru se roztaví při 190 °C s 200 mg 1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktanu, jak popsáno pro POM II. V průběhu 3 minut se po malých částech přidá 300 mg 4,4'-diisokyanatodifenylmethanu. Viskozita taveniny přitom silně stoupne. Po dalších 3 minutách je reakce ukončena. V důsledku vysokého stupně zesítnění není již možné měření hodnoty RSV. Hodnota $i_2 = 0,5$ g/10 min.

POM VI

Směs 9 dílů hmotnostních trioxanu a 1 dílu hmotnostního epichlorhydrinu se polymeruje, jak popsáno pro POM II, za použití 0,05 dílu hmotnostního směsi 20 dílů obj. cyklohexanu a 1 dílu obj. di-n-butyletherátu fluoridu boritého. Získaný blok polymeru se mele a prášek se 30 minut vyvaří v methanolu. Po odsátí a sušení při 50 °C pod dusíkem se získá prášek polymeru s hodnotou RSV 0,64 dl.g⁻¹ a s obsahem 4,1 % hmotnostního.

1 díl hmotnostní tohoto polymeru se mí-

chá 2 hodiny při 155 °C, pod dusíkem v autoklávu, s 1 dílem hmotnostním hydroxidu draselného, 17 díly hmotnostními vody a 33 díly hmotnostními methanolu. Hmotá, která zůstane po ochlazení se mele a několikrát se vyvaří v methanolu. Po usušení při 50 stupňů Celsia v proudu dusíku zůstane 0,6 dílu hmotnostního slabě nažloutlého prášku, jehož IČ-spektrum vykazuje výrazné hydroxylové pásy.

25 g tohoto, hydroxylové skupiny obsahujícího polymery se při 190 °C, pod dusíkem, v Brabenderově plastografu roztaví se 125 miligramy bis(2-hydroxy-3-terc.butyl-5-methyl-fenyl)methanu a 25 mg dikyandiamidu. Po přidání 200 mg 1,4-diazobicyklo-[2.2.2]oktanu se po malých částech přidá celkem 500 mg 4,4'-diisokyanatodifenylmethanu. Viskozita taveniny přitom silně stoupá. Po dalších 5 minutách se nechá chladnout. Hodnota i_2 produktu je 0,1 g/10 min. Měření viskozity není možné, vzhledem k nerozpustnosti polymeru v butyrolaktonu.

POM VII

25 g polymeru získaného obdobně jako při výrobě POM II z 88 dílů hmotnostních trioxanu, 2 dílů hmotnostních ethylenoxidu a 10 dílů hmotnostních p-glycidoxybenzaldehydu se roztaví se 125 mg bis(2-hydroxy-3-terc.butyl-5-methylfenyl)methanu při 190 °C pod dusíkem, v Brabenderově plastografu. V průběhu 15 minut se po malých dávkách přidá celkem 370 mg ethylendiaminu. Po uplynutí této doby je tavenina zcela pevná. Hodnota i_2 polymeru je již neměřitelná.

POM VIII

10 g práškového kopolymeru z 98 % hmotnostních trioxanu a 2 % hmotnostních di-oxolanu o indexu toku taveniny i_2 9,0 g/10 min. se suspenduje ve 100 ml cyklohexanu (sušeného lithiualuminiumhydridem a destilovaného) a za míchání se přidá 1,0 ml 1,4-butandiol diglycidyletheru a 0,15 ml di-n-butyletherátu fluoridu boritého. Směs se udržuje pod dusíkem 40 minut při 45 °C a zpracuje se s benzylalkoholem jak popsáno u POM I, promývá se a suší. Hodnota i_2 polymeru je neměřitelná.

Tabulka 6

Příklad	Lineární POM [% hmotnostní]	Rozvětvený nebo síťovaný POM [% hmotnostní]	Velikost sférolitů [μm]	Tvrdość vtláčování kuličky [MPa]
f	100	—	550	154,5
29	99	1 POM I	15	163,5
30	99	1 POM II	7	161,5
31	97	3 POM II	6	164,5
32	99	1 POM III	10	161,0
33	99	1 POM IV	12	161,5
34	99	1 POM V	25	160,0
35	99	1 POM VI	10	161,5
36	99,95	0,05 POM VII	30	160,0
37	99	1 POM VII	25	160,5
38	97	3 POM VIII	16	161,0

Příklad 39

Lineární homopolymer formaldehydu s acetalovými skupinami o hustotě $1,45 \text{ g.ml}^{-1}$, hodnotě RSV $0,70 \text{ dl.g}^{-1}$ a teplotě tání krystalitů 174°C se smísí se stabilizátory jmenovanými v příkladech 1 až 6 v množství

tam uvedeném a se 2 % hmotnostními POM IV použitého v příkladu 33 a směs se homogenizuje a granuluje způsobem popsaným v příkladech 29 až 38. V tabulce 7 je uvedena velikost sférolitů a tvrdość měřená vtláčováním kuličky ve srovnání s modifikovanými homopolymery.

Tabulka 7

Příklad	Lineární POM [% hmotnostní]	Rozvětvený nebo síťovaný POM [% hmotnostní]	Velikost sférolitů [μm]	Tvrdość vtláčova- nou kuličkou [MPa]
g	100	—	482	174,0
39	98	2 POM IV	27	179,0

Příklady 40 a 41

Lineární kopolymer z 98 % hmotnostních trioxanu a 2 % hmotnostních ethylenoxidu hustoty $1,41 \text{ g.ml}^{-1}$, s teplotou tání krystalitů 166°C a hodnotou RSV $0,73 \text{ dl.g}^{-1}$ se smísí se stabilizátory jmenovanými v příkladech 1 až 6 v množství tam uvedeném a 1 proc. hmotnostním dále popsaného POM IX a POM X a směs se homogenizuje a granuluje jako v příkladech 29 až 38. V tabulce 8 je udána velikost sférolitů tvarovaných těles získaných z tvarovacích hmot podle vynálezu.

POM IX

Ke 100 g směsi 26,75 dílů hmotnostních trioxanu, 2 dílů hmotnostních dioxolanu a 1,25 dílů hmotnostního polyetheru z tetrahydrofuranu, ethylenoxidu a 2,9-dioxa-dispiro[3.2.3.2]dodekanu ve hmotnostním poměru 50:50:0,05 se přidá 0,3 ml roztoku katalyzátoru a 1 dílu objemového dibutyletherátu fluoridu boritého a 20 dílů obj. cyklohexanu a polymeruje se 30 minut při 70°C .

Jmenovaný polyether se připraví polymerací vždy 100 g směsi monomerů za použití 150 mg trifenylmethylhexafluorofosfátu jako katalyzátoru v hliníkových tubách při 20°C stupních Celsia. Doba polymerace je 24 hodiny, zpracování se provádí destilací vodní párou.

Získaný polyoxymethylen se ochladí na 0°C a ihned se rozemele na jemný prášek. Prášek se v koncentraci 50 g polymeru/1000 ml podrobí odbourávání v roztoku methanol:voda:triethylamin jako 66:34:0,1 (objemové díly) v autoklávu pod dusíkem, při 150°C , po dobu 30 minut. Pak se důkladně promyje acetonem a suší se při 70°C stupních Celsia v proudu dusíku. Získaný produkt má index toku taveniny $i_2 = 2,8 \text{ g/10 min.}$

POM X

Výroba se provádí jako POM IX, avšak jako polyetheru se použije terpolymeru z tetrahydrofuranu, ethylenoxidu a 1,4-butanedioldiglycidyletheru ve hmotnostním poměru 50:50:0,5. Získaný blok polymeru má index toku taveniny $i_2 = 4,1 \text{ g/10 min.}$

Tabulka 8

Příklad	Lineární POM [% hmotnostní]	Rozvětvený nebo síťovaný POM [% hmotnostní]	Velikost sférolitů [μm]
h	100	—	493
40	99	1 POM IX	20
41	99	1 POM X	25

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Termoplastická tvarovací hmota, vyznačená tím, že sestává ze směsi 99,999 až 90 proc. hmotnostních lineárního polyoxymethyleny a 0,001 až 10 % hmotnostních rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethyleny.

2. Termoplastická tvarovací hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že rozvětvené nebo síťované polyoxy-methyleny jsou kopolymery trioxanu a s trioxanem kopolymerovatelné, vícefunkčně reagující sloučeniny a případně s trioxanem kopolymerovatelné, monofunkčně reagující sloučeniny.

3. Termoplastická tvarovací hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny jsou dodatečně

rozvětvené nebo síťované lineární polyoxymethyleny s funkčními skupinami postranními nebo v řetězci.

4. Termoplastická tvarovací hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že rozvětvené nebo síťované polyoxymethyleny jsou kopolymery trioxanu a s trioxanem kopolymerovatelné, monofunkčně reagující sloučeniny a rozvětveného nebo síťovaného polyetheru.

5. Termoplastická tvarovací hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že podíl lineárního polyoxymethyleny činí 99,9 až 90 % hmotnostních a podíl rozvětveného nebo síťovaného polyoxymethyleny činí 0,1 až 10,0 % hmotnostního.