



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133451

(51) Int. Cl.² C 08 G 2/06, C 08 G 2/10

(21) Patensøknad nr. 2286/72

(22) Inngitt 27.06.72

(23) Løpedag 27.06.72

(41) Alment tilgjengelig fra 29.12.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 26.01.76

(30) Prioritet begjært 28.06.71, USA, nr. 157668

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av oxy-
methylensampolymerer med god varme- og
hydrolysebestandighet.

(71)(73) Søker/Patenthaver CELANESE CORPORATION, (a Corporation of Delaware)
522 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10036,
USA.

(72) Oppfinner MUNOZ, EDWARD,
Kingsville, Kleberg,
Tex., USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 992986

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av oxymethylensampolymerer med forbedret termisk stabilitet og forbedret hydrolysefasthet.

Oxymethylensampolymerer med periodiske $-OCH_2-$ enheter og som har spredt innflettede oxalkylenenheter med minst to tilstøtende carbonatomer, har vært kjent i mange år.

Disse polymerer er blitt fremstillet ved sampolymerisasjon av trioxan med cycliske ethere som har minst to tilstøtende carbonatomer, i nærvær av en Lewis syrepolymerisasjonskatalysator.

Selv om disse Lewis syrepolymerisasjonskatalysatorer er nyttige ved sampolymerisasjonen av trioxan med cycliske ethere som har minst to tilstøtende carbonatomer, må de derved dannede sampolymerer senere behandles for å fremstille sampolymerer med akseptbar termisk stabilitet og hydrolysefasthet. Slike behandlinger er vanligvis oppløsnings- og smeltehydrolyse som beskrevet i US patentskrifter 3.174.948, 3.219.623, 3.318.848, 3.337.504, 3.418.280 og 3.419.529.

Foreliggende oppfinnelse angår følgende en fremgangsmåte ved fremstilling av oxymethylensampolymerer med god varme- og hydrolysebestandighet ved sampolymerisasjon av trioxan med en cyclisk ether som har minst to tilstøtende carbonatomer, fortrinsvis ethylenoxyd eller 1,3-dioxolan, med en Lewis-syre polymerisasjonskatalysator valgt blant bortrifluorid eller fosforpentaklorid, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at Lewis-syrekatalysatoren anvendes i mengder på fra 20 til 100, fortrinsvis 30 - 70 deler pr. million deler basert på den kombinerte vekt av trioxan og cyclisk ether, og at polymerisasjonen utføres ved en temperatur på fra 50 til 90, fortrinsvis 60 til 80°C, i nærvær av en ikke-sur organotinnforbindelse som har minst én direkte

133451

2

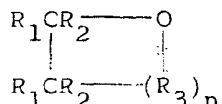
kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom i mengder på fra 50 til 500, fortrinsvis 60 til 250 deler pr. million deler basert på den kombinerte vekt av trioxan og cyclisk ether.

Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatorer og en fremgangsmåte for deres anvendelse i sampolymerisasjonen av trioxan og cycliske ethere med minst 2 tilstøtende carbonatomer er beskrevet i detalj i US patentskrifter nr. 2.989.506, 2.989.507, 3.027.352 og 3.434.399.

Ennvidere er ikke-sure organotinnforbindelser som har minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom, og som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse som co-katalysatorer ved sampolymerisasjonen av trioxan med cycliske ethere med minst 2 tilstøtende carbonatomer, selv om de ikke i seg selv vil polymerisere trioxan, kjent som polymerisasjonskatalysatorer ved polymerisasjon av formaldehyd. Slike katalysatorer og en fremgangsmåte for deres anvendelse ved polymerisasjon av formaldehyd er beskrevet i US patentskrifter nr. 3.256.245, 3.311.591, 3.311.592, 3.313.780, 3.316.219 og 3.470.135.

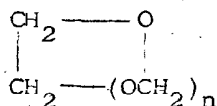
Selv om disse ikke-sure organotinnforbindelser med minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom ikke i seg selv vil polymerisere trioxan, vil bruk av disse i kombinasjon med en Lewis-syrepolymerisasjonskatalysator ved sampolymerisasjon av trioxan med cycliske ethere med minst 2 tilstøtende carbonatomer, danne oxymethylensampolymerer med forbedret termisk stabilitet og forbedret hydrolysefasthet.

De oxymethylensampolymerer som omfattes av denne oppfinnelse kan fremstilles ved sampolymerisasjon av trioxan med cycliske ethere som har minst 2 tilstøtende carbonatomer. Vanligvis har de cycliske ethere som anvendes, følgende generelle formel:



hvor hver av R_1 og R_2 er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, lavere-alkyl og lavere-halogensubstituerte alkylradikaler og hver R_3 er valgt fra gruppen bestående av metylen, oxymetylen, lavere-alkyl og halogenalkylsubstituert metylen og lavere-alkyl og halogenalkylsubstituerte oxymetylenradikaler og hvor n er en faktor fra 0 til 3.

De foretrukne cycliske ethere som anvendes ved fremstilling av de ønskede sampolymerer er ethylenoxyd og 1,3-dioxolan som kan angis av formelen:



hvor n er en faktor fra 0 til 2. Andre cycliske ethere som kan anvendes er 1,4-dioxan, trimethylenoxyd, tetramethylenoxyd, pentamethylenoxyd, 1,2-propylenoxyd, 1,2-butylenoxyd, 1,3-butylenoxyd og 2,2-di(klormethyl)-1,3-propylenoxyd.

Fortrinsvis inneholder sampolymeren minst 60 mol% periodiske oxymethylenenheter, fortrinsvis fra 85 til 99.9 mol% periodiske oxymethylenenheter og fra 0,1 til 15 mol% oxyalkylenenheter som har minst 2 tilstøtende carbonatomer avledet fra den tidligere angitte cycliske ether. Det skal selvfølgelig forstås at uttrykket "oxymethylensampolymerer" som det anvendes her, innbefatter oxymethylenterpolymerer fremstillet ved terpolymerisasjon av trioxan med mer enn 1 av de ovenfor angitte cycliske ethere eller med polyepoxydene eller diformalene som er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.026.777, dvs. butandioldiglycidylether.

De ikke-sure organotinnforbindelser som omfattes av denne oppfinnelse er slike som inneholder minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom. Med direkte kjemisk binding menes at bindingen fra tinnatomet til oxygenatomet er en som tilfredsstiller en primær valens til tinnatomet og oxygenatomet. Følgelig omfattes ikke organotinnforbindelser som ikke inneholder en slik direkte kjemisk binding fra tinnatomet til oxygen, men som er koordinerte komplekser mellom tinnatomet og oxygen innen den angitte definisjon av organotinnforbindelser med minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom.

Typiske ikke-sure organotinnforbindelser som inneholder minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom og som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse er: tinncarboxylater, fortrinsvis tinn-II-octoat eller dibutyltinndilaurat.

Ifølge foreliggende fremgangsmåte kan Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren og den ikke-sure organotinnforbindelse

med minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom samtidig tilsettes til trioxanet og cyclisk ether og frembringe sampolymerisasjon av disse, eller Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren og den ikke-sure organotinnforbindelse kan tilsettes hver for seg til trioxanet og cyclisk ether, eller Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren og den ikke-sure organotinnforbindelse kan forblendes under dannelse av en enkel blanding under betingelser som ikke frembringer kompleks dannelse mellom disse og den enkle blanding kan tilsettes trioxanet og cyclisk ether. Komplekser av Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatorer og ikke-sure organotinnforbindelser og en fremgangsmåte ved fremstilling av disse er beskrevet i norsk patentsøknad nr. 2285/72.

Mens der under de betingelser hvor polymerisasjonen av trioxan og cyclisk ether utføres er funnet at Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren og den ikke-sure organotinnforbindelse kan danne et overgangskompleks in situ som er gunstig for fremstilling av termisk og hydrolysestabile oxymethylensampolymerer, er en direkte tilsetning av et kompleks av Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren og den ikke-sure organotinnforbindelse til trioxanet og den cycliske ether funnet å være ineffektiv for fremstilling av oxymethylensampolymerer. Fortrinsvis tilsettes Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren først til trioxanet og cyclisk ether for å starte sampolymerisasjon, hvorefter den ikke-sure organotinnforbindelse tilsettes til sampolymerisasjonsmediet.

Sampolymerisasjonen av trioxan og cyclisk ether utføres ved en temperatur fra 50 til 90°C, fortrinsvis fra 60 til 80°C, Lewis-syrepolymerisasjonskatalysatoren anvendes i mengder fra ca. 20 til 100 deler pr. million deler (ppm), fortrinsvis fra 30 til 70 ppm, basert på den kombinerte vekt av sammonomerene, og den ikke-sure organotinnforbindelse som har minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom, anvendes i mengder på fra 50 til 500 deler pr. million deler (ppm), fortrinsvis fra 60 til 250 ppm, og helst fra 75 til 125 ppm, basert på den kombinerte vekt av sammonomerene.

De etterfølgende eksempler illustrerer ytterligere oppfinnelsen. I alle de etterfølgende eksempler ble polymerisasjonene utført i en apparatur som er beskrevet i US patentskrift nr. 3.254.053.

Polymerene ble derefter knust, bråavkjølt i en 0,125 vekt% oppløsning av triethylamin i vann ved 24°C, filtrert og derefter tørket ved 100°C og 635 mm kvikksølv.

Det foreliggende hydrolyserbare av den ovenfor behandlede polymer som tilsvarer vekt% utviklet formaldehyd når polymeren ble alkalibehandlet, ble derefter bestemt ved analyse av formaldehyd ved natriumsulfitmetoden.

Den termiske stabilitet (Kd) til den ovenfor behandlede polymer som var blitt ytterligere sammensatt med stabiliserende mengder oxymethylenpolymerstabilisatorer slik som cyanoguanidin, melamin, kalsiumricinoleat og 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-t-butylfenol), og som tilsvarer vekttap i % pr. minutt av sampolymeren ved 230°C, ble derefter målt ved å plasere 5 g av polymeren ved en temperatur på 230°C i 45 minutter. Det totale vekttap nedtegnes da som vekt% tap pr. minutt.

Eksempel 1

I en utgangsstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd, basert på vekten av trioxan og 750 ppm methylal, basert på den blandede vekt av trioxanet og ethylenoxyd, som en molekylvektkontrollør, ble innsprøytet 61 ppm bortrifluoridkatalysator, basert på den totale vekt av utgangsstrømmen, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg/time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstillede sampolymer hadde en smelteindeks på 26,7 g pr. 10 minutt som målt ved 83°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 9,54 vekt%, og Kd var større enn 0,1 % pr. minutt.

Eksempel II.

I en utgangsstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan, og 880 ppm methylal basert på den kombinerte vekt av trioxan og ethylenoxyd som en molekylvektkontrollør, ble innsprøytet 60 ppm bortrifluoridkatalysator, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg/time i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet, ble 125 ppm dibutyltinndilaurat, basert på vekten av utgangsstrømmen, innsprøytet inn i polymerisasjonsapparatene.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 28,8 g pr. 10 minutter som målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 1,55 vekt% og Kd var 0,018% pr. minutt.

Hva dette eksempel beskriver er at co-katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen danner en meget mer stabil sampolymer ved lik molekylvekt, enn de kjente fremgangsmåter.

Resultatene er oppført i tabell I.

Eksempel III

I en utgangsstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd, basert på vekten av trioxan, ble innsprøytet 52 ppm bortrifluoridkatalysator basert på den totale vekt av utgangsstrømmen, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved temperatur på 73°C.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 1,2 g pr. 10 minutter som målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 3,25 vekt% og Kd var større enn 0,1% pr. minutt.

Eksempel IV

I en utgangsstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd ble innført 52 ppm bortrifluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet ble 90 ppm dibutyltinndilaurat, basert på vekten av utgangsstrømmen, innsprøytet inn i polymerisasjonsapparatene. Den fremstilte sampolymer hadde et smelte-

indeks på 0,8 g pr. 10 minutter som målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 1,84 vekt% og Kd var 0,017% pr. minutt.

Dette eksempel viser at kokatalysatorsystemet frembringer en meget mer stabil sampolymer ved ekvivalent molekylvekt enn de kjente fremgangsmåter.

Resultatene er oppført i tabell I.

Eksempel V

I en utgangsstrøm av trioxan inneholdende 1,3 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan, 605 ppm methylal basert på vekten av trioxanet og ethylenoxyd som en molekylvektkontrollør, og 0,025 vekt% butandioldiglycidylether som termonomer basert på den totale vekt av utgangsstrømmen, ble innsprøytet 61 ppm bortrifluoridkatalysator, basert på den totale vekt av utgangsstrømmen, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstilte terpolymer hadde et smelteindeks på 12,1 g pr. 10 minutter som målt ved 88°C.

Prosent hydrolyserbart i terpolymeren var 4,68 vekt% og Kd var større enn 0,1% pr. minutt.

Eksempel VI

I en utgangsstrøm av trioxan inneholdende 1,3 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan, 690 ppm methylal, basert på den kombinerte vekt av trioxan og ethylenoxyd som en molekylvektkontrollør og 0,025 vekt% butandioldiglycidylether som termonomer, basert på den totale vekt av utgangsstrømmen, ble innsprøytet 58 ppm bortrifluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet, ble 90 ppm dibutyltinndilaurat, basert på vekten av utgangsstrømmen, innført inn i polymerisasjonsapparatet.

Den fremstilte terpolymer hadde et smelteindeks på 12,9 g pr. 10 minutter som målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i terpolymeren var 3,80 vekt% og Kd var 0,039% pr. minutt.

Dette eksempel viser at co-katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen frembringer en meget mer stabil terpolymer ved ekvivalent molekylvekter enn de kjente fremgangsmåter.

Resultatene er oppført i tabell I.

Eksempel VII

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd, basert på vekten av trioxan, og 360 ppm methylal, basert på vekten av trioxan og ethylenoxyd, som molekylvektkontrollør, ble innsprøytet 61 ppm bortrifluoridkatalysator basert på den totale vekt av utgangsmaterialstrømmen, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 9,1 målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 5,95 vekt% og Kd var større enn 0,1% pr. minutt.

Eksempel VIII

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan og 600 ppm methylal basert på den kombinerte vekt av trioxan og ethylenoxyd, som en molekylvektkontrollør, ble innsprøytet 65 ppm bortrifluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet ble 90 ppm dibutyltinndilaurat, basert på vekten av utgangsmaterialstrømmen, innsprøytet inn i polymerisasjonsapparatene.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 10,1 g pr. 10 minutt målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 2,70 vekt% og Kd var 0,019% pr. minutt.

Dette eksempel viser at co-katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen frembringer en mer stabil sampolymer ved ekvivalent molekylvekt enn de kjente fremgangsmåter.

Resultatene er oppført i tabell I.

Eksempel IX

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt%

ethylenoxyd basert på vekten av trioxan, og 950 ppm methylal basert på vekten av trioxan og ethylenoxyd, som en molekylvektkontrollør, ble innsprøytet 50 ppm bortrifluoridkatalysator basert på den totale vekt av utgangsmaterialstrømmen, og blandingen ble innført med en hastighet av 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 260 g pr. 10 minutt målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 3,30 vekt% og Kd var større enn 0,1% pr. minutt.

Eksempel X

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan og 1050 ppm methylal basert på den kombinerte vekt av trioxan og ethylenoxyd ble innført 51 ppm bortrifluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet ble 55 ppm tinn-II-octoat basert på vekten av utgangsmaterialstrømmen innført i polymerisasjonsapparatet.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 25,4 g pr. 10 minutt målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 1,82 vekt% og Kd var 0,020% pr. minutt.

Dette eksempel viser at co-katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen frembringer en meget mer stabil sampolymer ved ekvivalente molekylvekter enn de kjente fremgangsmåter.

Resultatene er oppført i tabell I.

Eksempel XI

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd ble innført 50 ppm bortrifluoridkatalysator basert på den totale vekt av utgangsmaterialene, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 2,7 g pr. 10 minutter som målt ved 88°C.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 3,86 vekt% og Kd

var større enn 0,1% pr. minutt.

Eksempel XII

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd ble innført 50 ppm bortrifluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet, ble 100 ppm tinn-IV-klorid basert på vekten av utgangsmaterialstrømmen innført i polymerisasjonsapparatene.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 3,3 g pr. 10 minutter holdt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 5,60 vekt% og Kd kunne ikke måles på grunn av sampolymerens ustabilitet.

Dette eksempel viser at bruk av tinnforbindelser som ikke inneholder en direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygen eller svovelatom som α -katalysatorer med en Lewis syrepolymerisasjonskatalysator ikke frembringer sampolymerer med forbedret termisk stabilitet og forbedret hydrolysefasthet.

Disse resultater er oppført i tabell I.

Eksempel XIII

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan, og 120 ppm methylal basert på vekten av trioxan og ethylenoxyd, som en molekylvektkontrollør, ble innført 50 ppm fosforpentafluoridkatalysator basert på en totalvekt av utgangsmaterialstrømmen, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatene som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 1,2 g pr. 10 minutter målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren uttatt direkte fra polymerisasjonsapparatene uten noen bråkjøling, var 3,82 vekt% og når denne sampolymer ble sammensatt med stabilisatorer utviste den en Kd som var større enn 0,1 vekt% pr. minutt.

Eksempel XIV

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 2,2 vekt% ethylenoxyd basert på vekten av trioxan og 120 ppm methylal basert

på den kombinerte vekt av trioxan og ethylenoxyd som en molekylvektkontrollør, ble innført 50 ppm fosforpentafluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet, ble 200 ppm dibutyltinndilaurat, basert på vekten av utgangsmaterialstrømmen innført i polymerisasjonsapparatet.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 3,9 g pr. 10 minutter målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren uttatt direkte fra polymerisasjonsapparatet uten bråkjøling var 2,80 vekt%, og når denne sampolymer var sammensatt med stabilisatorer utviste den en Kd på 0,032 vekt% pr. minutt.

Dette eksempel viser at co-katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen frembringer en meget mer stabil sampolymer ved ekvivalente molekylvekter enn de kjente fremgangsmåter.

Eksempel XV

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 3,2 vekt% 1,3-dioxolan, basert på vekten av trioxan og 300 ppm methylal, basert på den kombinerte vekt av trioxan og dioxolan, som en molekylvektkontrollør, ble innført 55 ppm bortrifluoridkatalysator, og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 11,0 g pr. 10 minutter målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 5,5 vekt% og Kd var 0,081% pr. minutt.

Eksempel XVI

I en utgangsmaterialstrøm av trioxan inneholdende 3,2 vekt% 1,3-dioxolan basert på vekten av trioxan, og 490 ppm methylal, basert på den kombinerte vekt av trioxan og dioxolan som en molekylvektkontrollør, ble innført 55 ppm bortrifluoridkatalysator og blandingen ble innført med en hastighet på 13,6 kg pr. time inn i polymerisasjonsapparatet som ble holdt ved en temperatur på 73°C.

Etter at sampolymerisasjonen hadde startet, ble 110 ppm dibutyltinndilaurat, basert på vekten av utgangsmaterialstrømmen, innført i polymerisasjonsapparatet.

133451

12

Den fremstilte sampolymer hadde et smelteindeks på 7,1 g pr. 10 minutter målt ved 88°C ifølge ASTM.

Prosent hydrolyserbart i sampolymeren var 4,9 vekt% og Kd var 0,035% pr. minutt.

Dette eksempel viser at co-katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen frembringer en meget mer stabil sampolymer ved ekvivalente molekylvekter enn de kjente fremgangsmåter.

Resultatene er oppført i tabell I.

Tabell I

Eksempel nr.	Sammonomer (a) (vekt%)	Termonomer (b) (vekt%)	Lewis syre (ppm)	Organotinn (ppm)	Kd (vekttap i % pr. minutt)	Hydrolyserbart (vekt%)	Smelteindeks gram pr. 10 minutter ved 88°C.
--------------	---------------------------	---------------------------	---------------------	---------------------	--------------------------------------	---------------------------	--

I	2,2	0	61 (c)	0 (d)	>0,1	9,54	26,7
II	2,2	0	60 (c)	125 (d)	0,018	1,55	28,8
III	2,2	0	52 (c)	0 (d)	>0,1	3,25	1,2
IV	2,2	0	52 (c)	90 (d)	0,017	1,84	0,8
V	1,3	0,025	61 (c)	0 (d)	>0,1	4,68	12,1
VI	1,3	0,025	58 (c)	90 (d)	0,039	3,80	12,9
VII	2,2	0	61 (c)	0 (d)	>0,1	5,95	9,1
VIII	2,2	0	65 (c)	90 (d)	0,019	2,70	10,1
IX	2,2	0	50 (c)	0	>0,1	3,30	26,0
X	2,2	0	51 (c)	55 (e)	0,020	1,82	25,4
XI	2,2	0	50 (c)	0	>0,1	3,86	2,7
XII	2,2	0	50 (c)	100 (f)	(g)	5,60	3,3
XIII	2,2	0	50 (h)	0	>0,1	3,82	1,2
XIV	2,2	0	50 (h)	200 (d)	0,032	2,80	3,9
XV	3,2	0	55 (c)	0	0,081	5,5	11,0
XVI	3,2	0	55 (c)	110 (e)	0,035	4,9	7,1

(a) - ethylenoxyd

(f) - butandiol diglycidylether

(c) - börttrifluorid

(d) - dibutyltinn dilaurat

(e) - tinn-IV-o-toat

(f) - tinn-IV-klorid

(g) - polymeren var for ustabil til å kunne måles

(h) - fosforpentafluorid

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av oxymethylensampolymerer med god varme- og hydrolysebestandighet ved sampolymerisasjon av trioxan med en cyclisk ether som har minst to tilstøtende carbon-atomer, fortrinnsvis ethylenoxyd eller 1,3-dioxolan, med en Lewis-syrepolymerisasjonskatalysator valgt blant bortrifluorid eller fosforpentaklorid, k a r a k t e r i s e r t ved at Lewis-syre-katalysatoren anvendes i mengder på fra 20 til 100, fortrinnsvis 30 til 70 deler pr. million deler basert på den kombinerte vekt av trioxan og cyclisk ether, og at polymerisasjonen utføres ved en temperatur på fra 50 til 90, fortrinnsvis 60 til 80°C, i nærvær av en ikke-sur organotinnforbindelse som har minst én direkte kjemisk binding fra tinnatomet til et oxygenatom, i mengder på fra 50 til 500, fortrinnsvis 60 til 250 deler pr. million deler basert på den kombinerte vekt av trioxan og cyclisk ether.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at der som organotinnforbindelse anvendes et tinn-carboxylat i en mengde på fra 75 til 125 ppm basert på den kombinerte vekt av trioxan og cyclisk ether.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at der som tinn-carboxylat anvendes tinn-II-octoat.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at der som tinn-carboxylat anvendes dibutyltinndilaurat.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at organotinnforbindelsen tilsettes til sampolymerisasjons-reaktantene etter tilsetning av Lewis-syren.