

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction):

**2 483 933**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 12538**

(54) Procédé de préparation de polyacétals macromoléculaires.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 G 2/08, 2/18.

(22) Date de dépôt..... 5 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : GRISHIN Boris Petrovich, GRUZNOV Alexandre Georgievich et ROMANOV Leonid  
Mikhailovich, résidant en URSS.

(72) Invention de : Boris Petrovich Grishin, Alexandre Georgievich Gruznov et Leonid Mikhailovich  
Romanov.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne des procédés de préparation de polyacétals à haut poids moléculaire.

Les polyacétals macromoléculaires indiqués trouvent une large application dans l'industrie. Les polyacétals sont des matériaux thermoplastiques possédant un ensemble de propriétés techniques de valeur, ce qui permet aux polyacétals de concurrencer les métaux non ferreux dans la fabrication de diverses pièces de construction par exemple dans les constructions mécaniques et la fabrication d'appareils de contrôle et de mesure, l'industrie électrotechnique. Les ressources en matières premières pour la fabrication des polyacétals sont considérables et accessibles (le gaz naturel et le charbon), ce qui crée les conditions nécessaires à une augmentation incessante de leur production.

A l'heure actuelle, les polyacétals macromoléculaires s'obtiennent sous forme d'homopolymères et de copolymères. Les polyacétals à structure homopolymère se forment au cours de la polymérisation du formaldéhyde ou des oligomères cycliques du formaldéhyde. Les copolymères s'obtiennent lors de la copolymérisation du formaldéhyde avec divers comonomères, dont la teneur est de 2 à 3% en poids, c'est-à-dire la matière première de départ par la préparation de polyacétals macromoléculaires est le formaldéhyde monomère ou les oligomères cycliques du formaldéhyde, par exemple le trioxanne et le tétraoxanne (N.S. Enikolopyan, S.A. Wolfson, "Chimie et technologie du polyformaldéhyde", Ed. "Chimia" M. 1968).

L'un des moyens de perfectionner la technologie de production des polyacétals macromoléculaires consiste à réduire les stades du processus. La voie la plus prometteuse dans ce sens est l'utilisation à titre de matière de départ pour la production des polyacétals macromoléculaires, de formaldéhyde monomère, cette voie permettant d'éliminer le stade de la synthèse des produits intermédiaires.

La production, à l'échelle industrielle, du formaldéhyde comprend une déshydrogénération oxydante

catalytique du méthanol en présence d'oxygène atmosphérique sur des catalyseurs métalliques ou en oxydes. Le formaldéhyde formé contient divers composants : H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, etc. La 5 part du formaldéhyde dans le mélange dépend du catalyseur choisi et peut varier de 2 à 19%. L'extraction du formaldéhyde de ce mélange se réduit généralement à son absorption par l'eau ou les alcools. Les solutions formées peuvent servir de source pour l'obtention de 10 formaldéhyde monomère concentré ou de polymères bas-moléculaires. Les polymères bas-moléculaires peuvent à leur tour servir de source pour la préparation de formaldéhyde monomère par pyrolyse. Pour préparer le formaldéhyde monomère concentré, on soumet les solutions 15 de formaldéhyde mentionnées à une évaporation à une température de 110 à 130°C, suivie d'une condensation fractionnaire des vapeurs d'eau ou d'alcool et de leur isolement. On obtient alors le formaldéhyde à l'état monomère à teneur en produit principal de 95 à 99%. Le 20 formaldéhyde isolé de cette façon est ensuite soumis à une épuration jusqu'à une teneur en produit principal d'environ 99,9%. On utilise pour l'épuration divers procédés physiques et chimiques, basés sur une condensation profonde des impuretés ou leur transformation chimique en différentes modifications, suivie de l'isolement 25 du produit visé.

L'isolement et la purification du formaldéhyde monomère concentré est un processus technologique complexe à plusieurs stades vu l'activité chimique extrêmement 30 élevée du formaldéhyde et l'impossibilité de sa conservation à l'état pur (J. Walker "Formaldéhyde", G.N.-T Ed. de la littérature chimique, Moscou, 1957).

En effet, les difficultés liées à l'isolement et à la purification du formaldéhyde monomère, à l'impossibilité de sa conservation à l'état pur, entravent la simplification de la technologie et la réduction des frais de production des polyacétals macromoléculaires. 35

C'est un obstacle essentiel à l'augmentation de la production des polyacétals à base de formaldéhyde monomère.

Il existe un nombre de procédés de préparation de polyacétals macromoléculaires par polymérisation (copolymérisation) de formaldéhyde monomère. Ainsi, par exemple, on connaît un procédé qui consiste à polymériser (copolimériser) un formaldéhyde monomère gazeux. On admet pour cela le formaldéhyde gazeux isolé et purifié dans un réacteur contenant un solvant hydrocarboné inerte et un catalyseur de type ionique. En cas de copolymérisation, on admet additionnellement dans le réacteur un comonomère, par exemple des formals cycliques ou des oxydes cycliques. On réalise la polymérisation (copolymérisation) à une température de (-50°C) à (+120°C). La chaleur réactionnelle dégagée, égale à 15,0 - 16,0 kcal/mole de  $\text{CH}_2\text{O}$ , est évacuée à travers les parois du réacteur par un caloporeur quelconque (J.Furukawa,T.Saegusa, "Polymérisation des aldéhydes et des oxydes", Ed. "Mir", M., 1965).

Comme il a été indiqué plus haut, à la suite de la polymérisation (copolymérisation) du formaldéhyde gazeux, il se dégage une forte quantité de chaleur. On n'arrive à évacuer la chaleur réactionnelle par transfert de la chaleur à travers les parois du réacteur que dans des réacteurs de faibles dimensions. Lors de la mise en œuvre des réacteurs de grandes dimensions, le rapport entre la surface de transfert de chaleur et le volume du réacteur diminue, ce qui nécessite une réduction artificielle de la vitesse de polymérisation (copolymérisation) par diminution de la charge unitaire de formaldéhyde exprimée en g de  $\text{CH}_2\text{O}$  par litre de phase liquide et par unité de temps.

On a établi que toutes conditions égales par ailleurs le poids moléculaire du polymère diminue avec la réduction de la charge unitaire de formaldéhyde. Par exemple, la viscosité du polymère, déterminée dans une solution à 0,5% de diméthylformaldéhyde à la tem-

pérature de 150°C, diminue de 0,68 à 0,57 dl/g respectivement avec la diminution de la charge unitaire de formaldéhyde de 15 à 2 g/l min.

L'évacuation de la chaleur à travers les parois du réacteur ne permet pas de réaliser en continu la polymérisation (copolymérisation) du formaldéhyde gazeux à cause de la formation, sur les parois du réacteur, d'un film polymère altérant brusquement le transfert de chaleur. Le réacteur exige une régénération périodique de la surface des parois par élimination du film de polymère formé.

Du point de vue technique, l'évacuation de la chaleur réactionnelle par évaporation de la phase liquide et entraînement de ses vapeurs hors de la zone de réaction par un gaz inerte amené spécialement dans ce but, est la méthode la plus efficace.

On connaît un procédé de préparation de polyacétals macromoléculaires par polymérisation de formaldéhyde monomère gazeux dans un liquide inerte contenant un catalyseur de type ionique (brevet japonais N° 8223, 1972). Le procédé consiste à admettre le formaldéhyde gazeux, contenant 99,8% de produit principal, dans un réacteur chargé de n-hexane comprenant un catalyseur, 1,38% en poids de di-n-butyl-étain-dilaurate, à la température de 50°C. En même temps, on amène à travers un tube spécial le gaz N<sub>2</sub>, séparément du formaldéhyde. Les vapeurs formées de n-hexane sont évacuées du réacteur avec le gaz inerte. Ainsi, on réalise l'évacuation de la chaleur réactionnelle et on maintient le régime de température imposé.

Le procédé décrit permet de résoudre le problème de l'évacuation de la chaleur réactionnelle, mais la matière première, dans ce procédé est le formaldéhyde concentré et, par conséquent on est confronté à toutes les difficultés liées à l'isolation et la purification du formaldéhyde gazeux.

Sous ce rapport, le procédé de préparation de po-

lyacétals macromoléculaires, dans lequel, en qualité de matière de départ, on utilise une solution de formaldéhyde dans un hydrocarbure inerte, présente un certain intérêt, le formaldéhyde étant obtenu à partir des gaz résultant de la déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol (brevet français N 1336994). Suivant ce procédé, on purifie les gaz réactionnels de l'oxydation du méthanol à partir des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$  par condensation fractionnée et élimination des impuretés indiquées. Pour effectuer une purification profonde jusqu'à la teneur en impuretés de 0,1% en poids, on fait passer le mélange de gaz restant à travers un récipient contenant du n-heptane renfermant 0,01% de n-butylamine, à la température de (-10) °C.

Le mélange réactionnel débarrassé des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$  est ensuite envoyé dans un absorbeur pour l'extraction du formaldéhyde pur par son absorption avec un hydrocarbure inerte (le toluène ou toluol) à la température de (-70) °C. La solution de formaldéhyde dans le toluol ou toluène obtenue de cette façon est exempte d'impuretés des autres composants contenus dans les gaz réactionnels initiaux résultant de l'oxydation du méthanol, à savoir,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , etc, et représente la matière première de départ pour préparer les polyacétals macromoléculaires. On dirige ladite solution de formaldéhyde pur dans le réacteur où l'on ajoute le catalyseur de polymérisation, notamment la n-butylamine. Dans le réacteur s'effectue la polymérisation du formaldéhyde.

Le procédé décrit se distingue avantageusement des procédés antérieurs en ce que la solution de formaldéhyde dans le liquide inerte, utilisée au stade de la polymérisation est directement obtenue à partir des gaz réactionnels résultant de la déshydrogénéation oxydante du méthanol, après l'élimination des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$ . Cependant la nécessité d'obtenir la solution de formaldéhyde dans le liquide inerte

rend le processus sensiblement plus complexe, réduit l'efficacité économique du procédé.

On s'est donc proposé, dans le procédé de préparation de polyacétals macromoléculaires, de sélectionner une matière première de départ qui permettrait de simplifier le processus technologique et d'améliorer les indices économiques de la production.

La solution consiste en ce que dans le procédé de préparation de polyacétals macromoléculaires par polymérisation de formaldéhyde gazeux ou par sa copolymérisation avec des formals cycliques ou des oxydes cycliques au sein d'un solvant hydrocarboné inerte en présence d'un catalyseur de type ionique à une température de (-50°C) à (+120°), avec formation d'une phase de vapeur que l'on évacue de la zone de réaction, suivant l'invention, on amène le formaldéhyde dans la zone de réaction dans un mélange de gaz constitué d'un produit de déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol, mélange dans lequel on élimine  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$  avant son admission dans la zone de réaction.

A titre de formals cycliques on peut utiliser, par exemple, des dérivés de glycols et de formaldéhyde, en particulier le dioxolane-1,3, le trioxepane -1,3,5, le formalbutanediol-1,4.

A titre de solvant hydrocarboné inerte on peut utiliser, par exemple, des hydrocarbures aliphatiques cycloaliphatiques et aromatiques, leurs dérivés halogénés ainsi que les éthers.

Les solvants indiqués sont la phase liquide se trouvant dans la zone de polymérisation du formaldéhyde. En cas de copolymérisation, la composition de la phase liquide renferme également un comonomère.

Les catalyseurs dans le procédé proposé sont des catalyseurs de type ionique. On peut, en particulier, utiliser des oxydes, des hydroxydes et des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, des amines, des acides de Lewis, des complexes d'acides de Lewis avec des bases.

L'intervalle choisi de températures de polymérisation (copolymérisation) est assez large en cas d'utilisation de catalyseurs de type ionique. Dans cet intervalle de températures il est simple de réaliser l'évacuation de la chaleur de polymérisation (copolymérisation) par évaporation de la phase liquide et par élimination de ses vapeurs dans la composition de la phase vapeur la température de polymérisation (copolymérisation) dépend de la nature de la teneur en formaldéhyde du mélange gazeux initial et de la pression à laquelle on effectue la polymérisation (copolymérisation).

A titre de gaz réactionnels résultant de la déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol on peut utiliser les gaz résultant de l'oxydation du méthanol sur des catalyseurs métalliques ou d'oxydes contenant  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  etc. On a établi que, parmi ces composants, seuls  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$  sont nuisibles à la polymérisation (copolymérisation) du formaldéhyde, car ils sont des transmetteurs de la chaîne de polymérisation (copolymérisation) aboutissant à une réduction du poids moléculaire du produit.

Après leur élimination, le mélange gazeux consiste en un mélange de formaldéhyde et de gaz inertes vis-à-vis de la polymérisation (copolymérisation), la concentration en formaldéhyde du mélange étant alors de 5 à 50% en vol.

L'utilisation à titre de matière première de départ, d'un mélange gazeux constitué par le produit de déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol, mélange débarrassé de certaines impuretés, permet de réduire sensiblement les frais de production des polyacétals macromoléculaires, étant donné que la matière première de départ utilisée est beaucoup moins chère que la matière première de départ employée jusqu'à présent, notamment le formaldéhyde concentré monomère gazeux ou les solutions de formaldéhyde dans des hydrocarbures inertes.

L'utilisation, à titre de matière première de

départ, des mélanges réactionnels gazeux résultant de la déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol, permet également de simplifier considérablement l'appareillage nécessaire à la mise en oeuvre du procédé, par exemple au stade du transport de la matière première de départ jusqu'à la zone de réaction, ainsi que de résoudre le problème de l'évacuation de la chaleur de polymérisation (copolymérisation) grâce à l'évaporation de la phase liquide, l'entrainement de ses vapeurs hors de la zone de réaction sans introduction spéciale de gaz inertes dans ce but.

Le procédé peut être mis en oeuvre selon un schéma technologique continu à haute vitesse de polymérisation dépassant 5g/l.min, c'est-à-dire avec de hautes charges unitaires, ce qui intensifie considérablement le processus et permet d'obtenir un produit de haute qualité.

Le procédé de préparation de polyacétals macromoléculaires est simple à mettre en oeuvre au point de vue technologique.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, détails et avantages de celle-ci apparaîtront mieux à la lumière de la description explicative qui va suivre de différents modes de réalisation donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs :

Les gaz réactionnels résultant de la déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol sont soumis à une purification visant à les débarrasser des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$  par des procédés connus. A cette fin, on peut utiliser des méthodes connues, telles que celle basée sur le passage des gaz à travers un liquide contenant un catalyseur à la température de  $(-15)^\circ C$ , ou la méthode consistant à soumettre les gaz réactionnels résultant de la déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol à un contact avec une substance inerte refroidie jusqu'à  $(-20)-(75)^\circ C$ . A la suite de cette purification, le mélange gazeux de départ est libéré

presque complètement des impuretés  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{HCOOH}$ , le mélange obtenu contient du formaldéhyde à raison de 5 à 50% en volume, (en fonction du catalyseur utilisé au stade de la déshydrogénéation oxydante du méthanol et 5 des conditions dans lesquelles on réalise la purification), ainsi que tous les composants restant :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.

On envoie le mélange gazeux obtenu dans un réacteur chargé préalablement d'un solvant hydrocarboné inert et 10 d'un catalyseur de type ionique. On utilise le catalyseur à raison de  $10^{-2}$  mole/l à  $10^{-4}$  mole/l. Dans le cas de la copolymérisation du formaldéhyde, on charge également dans le réacteur un comonomère à raison de 0,5 à 50% du poids de solvant. On effectue la polymérisation 15 (copolymérisation) du formaldéhyde à une température de (-50) à (+ 120)°C. A la suite de la réaction, il se produit un dégagement de chaleur continu à raison de 15,0 à 16,0 kcal/mole de  $\text{CH}_2\text{O}$ . Cette chaleur est dépensée pour l'évaporation de la phase liquide. Les vapeurs 20 obtenues sont mélangées avec les gaz, en formant une phase de vapeur, et sont évacuées de la zone de réaction.

Le polyacétal macromoléculaire, obtenu à la suite de la polymérisation (copolymérisation) se trouve en phase liquide sous forme d'une phase de dispersion solide 25 (suspension), qu'on isole par des méthodes classiques telles que : centrifugation, filtration, etc.

Au cours de la réalisation du processus en continu, on évacue sans cesse du réacteur la suspension formée, on ajoute en continu dans le réacteur le mélange 30 gazeux initial et les composants de départ, y compris le catalyseur, en quantités égales à la quantité de ces composants évacués de la zone de réaction sous forme de phase de vapeur et de suspension de produit formée.

On établit la vitesse d'admission du mélange 35 gazeux de façon à assurer une charge unitaire de formaldéhyde par rapport à la phase liquide égale ou supérieure à 5,0 g de  $\text{CH}_2\text{O}/\text{l}.\text{min}$ .

On thermostabilise le produit obtenu (l'homopolymère) par acétylation des groupes terminaux avec l'anhydride acétique, et le copolymère, par traitement thermique dans une solution aqueuse à 7% de NH<sub>3</sub> à la température de 140°C.

5 On évalue le poids moléculaire du produit en déterminant la viscosité de sa solution à 0,5% dans le diméthylformamide à la température de 150°C.

10 Pour fixer les idées, plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs de l'invention sont décrits ci-après :

Exemple 1.

15 Un réacteur métallique de 100 mm de diamètre et de 600 mm de hauteur muni d'un thermomètre et d'un dispositif d'agitation, est rempli jusqu'à la moitié de sa hauteur d'éthylbenzène contenant 3% en poids de dioxolane-1,3. On introduit également dans le réacteur le catalyseur (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>OBF<sub>3</sub> à raison de 3.10<sup>-3</sup> mole/l.

20 On amène en continu dans le réacteur un mélange gazeux obtenu à la suite de la déshydrogénéation oxydante du méthanol, dans lequel, avant son admission dans le réacteur, on élimine préalablement les impuretés H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH et HC00H par mise en contact du mélange gazeux avec un hydrocarbure inert refroidi jusqu'à 25 la température de (-40)°C. La teneur globale du mélange gazeux en lesdites impuretés après la purification est alors non supérieure à 0,005% en poids. La teneur en formaldéhyde de ce mélange gazeux après la purification correspond à 22% en volume. La température de copolymérisation est de 41 à 43°C. La copolymérisation du formaldéhyde avec le dioxolane-1,3 s'effectue en présence des gaz CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc. La chaleur de la réaction est dépensée pour la formation de vapeurs de phase liquide qui sont évacuées en continu de la zone de réaction avec les gaz perdus. Les vapeurs entraînées par les gaz sont condensées dans un condenseur spécial situé en dehors de la zone de réaction et sont de

nouveau ramenées dans le réacteur .

Le produit visé formé est une phase solide dispersée dans une phase liquide. Au fur et à mesure que le produit s'accumule, à raison de 40% du poids de la phase liquide, on commence l'évacuation continue de la suspension à partir du réacteur, et on ajoute sans cesse dans le réacteur le mélange initial : l'éthyl-benzène, le dioxolane-1,3 et le catalyseur en quantités égales aux quantités évacuées du réacteur. De cette façon s'effectue en continu la copolymérisation du formaldéhyde avec le dioxolane-1,3.

Le produit obtenu est caractérisé par une viscosité déterminée pour une solution à 0,5% de copolymère dans le diméthylformamide à la température de 150°C et qui est  $\eta = 0,54$  à une vitesse d'admission du mélange gazeux de 10 l/min, et  $\eta = 0,66$  à une vitesse d'admission du mélange gazeux de 70 l/min.

#### Exemple 2.

On remplit le réacteur métallique décrit dans l'exemple 1, jusqu'à la moitié de sa hauteur, de benzine contenant 2% en poids de trioxepane 1,3,5. On introduit également dans le réacteur le catalyseur  $(\text{But})_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  à raison de  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/l. La benzine est un mélange d'hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et naphtoliques passant entre 117 et 143°C.

On admet en continu dans le réacteur le mélange gazeux résultant de la déshydrogénération oxydante du méthanol et débarrassé avant son admission dans le réacteur, des impuretés  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  par mise en contact du mélange gazeux avec un hydrocarbure inert refroidi. La teneur en formaldéhyde du mélange gazeux après la purification constitue 19% en volume. La température de la copolymérisation est égale à 57-65°C. Cette température est maintenue grâce à l'évaporation de la phase liquide et de l'entraînement de ses vapeurs hors de la zone de réaction avec les gaz perdus. Les vapeurs entraînées par les gaz sont condensées dans un condenseur situé en dehors de la zone de réaction et sont de nouveau ramenées dans le réacteur. Au fur et à mesure que le

produit s'accumule à raison de 40% du poids de la phase liquide, on commence à évacuer en continu la suspension du réacteur, et on amène sans cesse dans le réacteur le mélange de départ : la benzine, le trioxepane -1,3,5 et le catalyseur, en quantités égales à leurs quantités évacuées du réacteur.

La viscosité d'une solution à 0,5% de polymère dans le diméthylformamide obtenu à la température de 150°C est  $\eta = 0,58$  à 0,61 dl/g.

10 Exemple 3.

Un récipient en verre de 35 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur, muni d'un thermomètre présentant une partie élargie dans sa partie supérieure, est rempli de toluol jusqu'aux 2/3 de son volume. On introduit également dans le récipient un catalyseur, à savoir le stéarate de calcium, à raison de  $6 \cdot 10^{-3}$  mole/l. On fait passer à travers un tube de barbotage descendu jusqu'au fond du récipient un mélange gazeux résultant de la déshydrogénéation oxydante du méthanol, préalablement débarrassé des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$ . La teneur en formaldéhyde du mélange gazeux est de 21% en volume. La vitesse d'admission du mélange gazeux est de 5l/min. La durée de la polymérisation est de 21 min. La température de polymérisation du formaldéhyde est de 20°C. On obtient alors 19,7 g d'homopolymère caractérisé par une viscosité  $\eta = 0,71$  dl/g de sa solution à 0,5% dans le diméthylformamide à la température de 150°C.

Exemple 4.

Un récipient en verre tel que celui décrit dans l'exemple 3 est rempli jusqu'aux 2/3 de son volume d'éthylbenzène contenant 25% en poids de dioxolane-1,3. On introduit également dans le récipient un catalyseur ( $But_2OBF_3$ ) et on maintient dans un thermostat à la température de 40°C. On fait passer à travers un tube de barbotage descendu jusqu'au fond du récipient un mélange gazeux résultant de la déshydrogénéation oxydante du méthanol, préalablement débarrassé des impuretés

$H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$ . La teneur en formaldéhyde du mélange gazeux constitue 48% en volume. La vitesse d'admission du mélange gazeux est de 3l/min. La durée de copolymérisation est de 1,5 heure. La conversion du formaldéhyde en copolymère est alors de 96%.

La viscosité d'une solution à 0,5% de copolymère dans le diméthylformamide obtenu déterminée à la température de 150°C, constitue  $\eta = 0,66 \text{ dl/g}$ .

Exemple 5.

Un récipient en verre tel que celui décrit dans l'exemple 3 est rempli jusqu'aux 2/3 de son volume de n-butane. On porte le contenu du réacteur à la température de (-20°C), on ajoute de l'oxyde d'éthylène à raison de 2% en poids de n-butane et un catalyseur  $(But)_2O.BF_3$  à raison de  $7.10^{-3} \text{ mole/l}$ . On fait passer à travers un tube de barbotage abaissé jusqu'au fond du récipient un mélange gazeux résultant de la déshydrogénération oxydante du méthanol, préalablement débarrassé des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ , et  $HCOOH$ . La teneur en formaldéhyde du mélange gazeux constitue 21% en volume. La vitesse d'aménée du mélange gazeux est de 6l/min. La conversion du mélange formaldéhyde en copolymère constitue 79% la viscosité d'une solution à 0,5% du copolymère dans le diméthylformamide, déterminée à la température de 150°C, constitue  $\eta = 0,43 \text{ dl/g}$ .

Exemple 6.

Un réacteur métallique constitué par un récipient cylindrique de 37 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur est rempli jusqu'aux 2/3 de son volume de toluol ou toluène contenant un catalyseur, à savoir, le stéarate de calcium à raison de  $8.10^{-3} \text{ mole/l}$ . On maintient le réacteur à la température de 75°C et sous une pression relative de 2,0 atm., on amène un mélange gazeux résultant de la déshydrogénération oxydante du méthanol préalablement débarrassé des impuretés  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$ .

La teneur en formaldéhyde du mélange gazeux constitue 9% en volume. La vitesse d'admission du mélange gazeux est de 5l/min. La température monte jusqu'à 92-95°C au

cours de la polymérisation. La durée de la polymérisation est de 25 min. L'homopolymère formé alors se caractérise par une viscosité  $\eta = 0,47 \text{ dl/g}$  de sa solution à 0,5% dans le diméthylformamide à la température de 5 150°C.

Les propriétés des produits obtenus sont résumée dans le tableau qui suit :

Tableau

10

Propriétés	Indices	
	Homopolymère	copolymère
Indice de fusion 15 à la température de 190°C, g/10 min	2,5 - 10	5,5-15,0
Résistance à la traction à 20°C 20 bars	686-695,8	637-686
Densité à 20°C g/cm <sup>3</sup>	1,42	1,41
Allongement relatif à la rupture, %	15-45	25-40
Résistance au choc 30 sur éprouvettes entaillées à 20°C bars	7,35 - 12,250	5,88 - 7,84

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée  
35 aux modes de réalisation décrits qui n'ont  
été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle com-  
prend tous les moyens constituant des équivalents techniques

des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de polyacétals macromoléculaires par polymérisation de formaldéhyde gazeux ou sa copolymérisation avec des formals ou des oxydes cycliques au sein d'un solvant hydrocarboné inerte en présence d'un catalyseur de type ionique à une température de (-50)° à (+120)°C, avec formation d'une phase de vapeur que l'on évacue de la zone de réaction, caractérisé en ce qu'on admet le formaldéhyde dans la zone de réaction au sein d'un mélange gazeux consistant en un produit de déshydrogénéation oxydante catalytique du méthanol, mélange dont on élimine préalablement  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  et  $HCOOH$ .

2. Polyacétals macromoléculaires, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé faisant l'objet de la revendication 1.