



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 G 10/02
C 08 L 61/18



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

630 650

②① Gesuchsnummer:	10289/77	⑦③ Inhaber:	The Standard Oil Company, Cleveland/OH (US)
②② Anmeldungsdatum:	22.08.1977		
③⑩ Priorität(en):	23.08.1976 US 716545	⑦② Erfinder:	Walid Youssef Aziz, Warrensville/OH (US) Lawrence Ernest Ball, Cuyahoga Falls/OH (US) Irving Rosen, Warrensville Heights/OH (US)
②④ Patent erteilt:	30.06.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.06.1982	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von nicht oder schwach gefärbten, thermoplastischen Xylol-Formaldehyd-Polymeren.

⑤⑦ Nicht oder schwach gefärbte, thermoplastische Xylol-Formaldehyd-Polymere mit einem hohen Molekulargewicht, die wenig oder keinen Sauerstoff enthalten, werden erhalten, indem man Formaldehyd oder ein Formaldehyd bildendes Material in Gegenwart eines Säurekatalysators bei erhöhter Temperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß unter Ausschluss von Luft während der Reaktion mit Xylol umsetzt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Harze eignen sich für die Herstellung von geformten Kunststoffkörpern wie Flaschen, Tassen, Platten, Kisten und dgl., und sie eignen sich insbesondere zum Mischen mit bekannten Kunststoffmaterialien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von nicht oder schwach gefärbten, thermoplastischen Xylol-Formaldehyd-Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht, die wenig oder keinen Sauerstoff enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man Formaldehyd oder ein Formaldehyd bildendes Material in Gegenwart eines Säurekatalysators bei erhöhter Temperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß unter Ausschluss von Luft während der Reaktion mit Xylol umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Xylol m-Xylol verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Säurekatalysator mit einem pK_s -Wert innerhalb des Bereiches von -1 bis -11 in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von m-Xylol und Formaldehyd oder Formaldehyd bildendem Material, verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man im Falle der Verwendung eines Formaldehyd bildenden Materials Paraformaldehyd als solches Material verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man m-Xylol und den als solchen oder in Form von Paraformaldehyd eingesetzten Formaldehyd in im wesentlichen äquimolaren Mengen verwendet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Säurekatalysator aus der Gruppe Schwefelsäure und Perchlorsäure auswählt.

7. Nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestelltes Polymer, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mehr als 20 000, eine Glasumwandlungstemperatur von mindestens 120 °C und eine Gardner-Farbe von nicht mehr als 5 aufweist.

8. Polymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Sauerstoffgehalt von weniger als 2 Gew.-% aufweist.

9. Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie besteht aus (A) einem Polymer nach Anspruch 7 und (B) mindestens einem Polymer aus der Gruppe Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polyvinylacetat, Polyinden, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymere, Polyäthylen, Polypropylen und Acrylnitrilcopolymere in einem Gewichtsverhältnis von 75:25 bis 25:75.

10. Mischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (B) Polystyrol enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen, nicht oder schwach gefärbten Xylol-Formaldehyd-Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht und keinem oder einem niedrigen Sauerstoffgehalt in einem geschlossenen System sowie Erzeugnisse dieses Verfahrens.

Die Herstellung von Xylol-Formaldehyd-Polymeren, die kontrollierte Mengen an Sauerstoff innerhalb des Bereiches von etwa 3 bis etwa 18 Gew.-% enthalten und durch Umsetzung von Xylol und Formaldehyd bei erhöhten Temperaturen mit einem Säurekatalysator wärmegehärtet werden können, ist beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 700 640, 3 372 147 und 3 378 466 sowie aus «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Band 7, Seiten 539 bis 557, bekannt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nicht oder schwach gefärbten (Gardner-Farbe weniger als etwa 5), thermoplastischen Xylol-Formaldehyd-Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht (vorzugsweise beträgt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts mehr als 20 000), die wenig oder keinen Sauerstoff enthalten (vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%).

Die erfindungsgemäss erhaltenen Polymeren weisen eine Glasumwandlungstemperatur von mindestens 120 °C auf und besitzen hohe Erweichungspunkte.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man Formaldehyd oder ein Formaldehyd bildendes Material in Gegenwart eines Säurekatalysators bei erhöhter Temperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß unter Ausschluss von Luft während der Reaktion mit Xylol umsetzt. Als Xylol verwendet man bevorzugt m-Xylol und man arbeitet vorzugsweise bei 60 bis 200 °C.

Für die erfindungsgemässe Herstellung der Harze werden das Xylol und der Formaldehyd vorzugsweise in im wesentlichen äquimolaren Mengen verwendet.

Obgleich der allgemeine Ausdruck «Xylol-Formaldehyd-Harz» üblicherweise für die Identifizierung solcher Produkte verwendet wird, sind sie nahezu ausschliesslich von m-Xylol und Formaldehyd abgeleitet. In der Regel enthalten die aromatischen C_8 -Kohlenwasserstoff-Fractionen aus der Erdölreformierung gemischte Xylol-Isomere und Äthylbenzol. Die Isomer-Verteilung wird innerhalb bestimmter Grenzen durch thermodynamische Gleichgewichte festgelegt, welche die Bildung von m-Xylol in mindestens der doppelten Menge der o- und p-Xylol-Isomeren begünstigen. So hat beispielsweise eine typische kommerzielle aromatische C_8 -Erdölfraction die folgende Isomerenverteilung: 21% o-Xylol, 40% m-Xylol, 18% p-Xylol und 21% Äthylbenzol. Glücklicherweise fällt der grosse Überschuss an m-Xylol in aromatischen C_8 -Kohlenwasserstoffgemischen mit seiner höheren Reaktivität (im Vergleich zu anderen aromatischen C_8 -Isomeren) in säurekatalysierten Polykondensationsreaktionen mit Formaldehyd zusammen. Deshalb können Xylol-Formaldehyd-Harze in grosstechnischem Massstabe billig aus gemischten Xylole hergestellt werden, während gleichzeitig dadurch die Abtrennung der wertvolleren o- und p-Isomeren sowie von Äthylbenzol erleichtert wird. Die zuletzt genannten Isomeren werden heute in grosstechnischem Massstabe hergestellt, um die schnell zunehmende Nachfrage nach Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, Phthalsäureanhydrid und Styrol zu befriedigen. Obgleich m-Xylol kommerziell für die Herstellung von Isophthalsäure und ihren Derivaten verwendet wird, ist der derzeitige, kommerzielle Markt für diese Materialien verhältnismässig klein, so dass man sehr bemüht ist, neue Anwendungsgebiete für m-Xylol zu finden.

Anstelle von Formaldehyd können auch andere Formen von Formaldehyd, wie Formalin, Paraformaldehyd, Trioxan oder andere Formaldehyd liefernde Materialien, in dem erfindungsgemässen Verfahren mit Vorteil verwendet werden.

Bei dem erfindungsgemäss verwendbaren Säurekatalysator kann es sich um irgendeine starke Säure mit einem pK_a -Wert innerhalb des Bereiches von -1 bis -11 , wie z. B. Schwefelsäure, irgendeine Halogensäure einschliesslich Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Perchlorsäure, Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Essigsäure, die Chloressigsäuren, Chlormaleinsäure, p-Toluolsulfonsäure und andere bekannte organische und anorganische Säuren einschliesslich der sogenannten Lewis-Säuren, handeln. Die für das erfindungsgemässe Verfahren am meisten bevorzugten Säurekatalysatoren sind Perchlorsäure und Schwefelsäure wegen ihrer guten Aktivität und die unter Verwendung dieser Säuren hergestellten Harze weisen eine gute Farbe und ein hohes Molekulargewicht auf. Der Säurekatalysator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Xylole und Formaldehyds, verwendet.

Die bekannten Xylol-Formaldehyd-Harze haben im allgemeinen Molekulargewichte von 200 bis 1000, einen Sauerstoffgehalt von 8 bis 18% und ihre Konsistenz variiert von blassgelben bis dunkelgelben beweglichen Flüssigkeiten bis zu viskosen Halbfeststoffen, die beträchtliche Mengen Sauerstoff enthal-

ten. Die erfindungsgemäss herstellbaren Xylol-Formaldehyd-Harze haben dagegen ein bevorzugtes Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mehr als 20 000 und sie stellen Feststoffe mit einer verhältnismässig schwachen (hellen) Farbe dar, die praktisch keinen Sauerstoff enthalten.

Die erfindungsgemäss hergestellten Harze eignen sich für die Herstellung von geformten Kunststoffformkörpern wie Flaschen, Tassen, Platten, Kisten und dergleichen, und sie eignen sich insbesondere zum Mischen mit bekannten Kunststoffmaterialien, wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polyvinylacetat, Polyinden, Polycarbonat, Acrylnitril-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Polyolefinen und dergleichen, zur Verbesserung der Materialien in bezug auf die Erweichungstemperatur und die Kriechbeständigkeit. Wegen ihrer verhältnismässig niedrigen Herstellungskosten haben die erfindungsgemäss herstellbaren Harze, wenn sie mit konventionellen Kunststoffen gemischt werden, auch den Vorteil, dass die Gesamtkosten der Gemische sinken.

Die erfindungsgemässe Herstellung der Harze in einem geschlossenen System kann durch eine 1-Stufen- oder 2-Stufen-Reaktion, wie sie in den weiter unten folgenden Beispielen näher beschrieben wird, erfolgen:

Bei der bevorzugten 2-Stufen-Reaktion in dem geschlossenen System wird beispielsweise die Kondensation von m-Xylol mit Formaldehyd in der Regel in einem mit Glas ausgekleideten Behälter (einem Pyrex-Harz-Behälter), der mit einem gasdichten Rührer, gasdichten Öffnungen und einem Thermometer ausgestattet ist, durchgeführt. Das gesteuerte Erhitzen wird gewöhnlich mittels eines elektrischen Heizmantels oder eines Ölbad es erzielt. Die Reaktionskomponenten werden in der Regel in den Harzbehälter eingeführt, der Behälter wird gegenüber der Atmosphäre vollkommen abgedichtet (kein Material- oder Gaseinlass oder -auslass).

An den Reaktionsbehälter mit einem Rückflusskühler kann nach Beendigung der oben angegebenen Reaktion eine Dean-Stark-Destillationsvorlage angeschlossen werden. Die Temperatur der Mischung in dem Behälter wird dann auf 115 °C erhöht und in der Vorlage wird Wasser gesammelt. Wenn die Viskosität des Materials in dem Behälter ansteigt, wird die Temperatur langsam auf 160 °C oder mehr erhöht. Schliesslich werden Harze mit Molekulargewichten von mehr als 20 000 in einer Umwandlung von mehr als 98% erhalten. Das dabei erhaltene Polymere wird als heisse Flüssigkeit gewonnen, die abgekühlt und in Benzol gelöst wird. Die Benzollösung wird filtriert und das benzollösliche Harz wird unter Zugabe von Methanol zu der Benzollösung ausgefällt.

Das vorstehend beschriebene geschlossene System-Verfahren unterscheidet sich von den bekannten offenen System-Verfahren, bei denen keine Vorsichtsmassnahmen gegen die Einwirkung der Atmosphäre in der vorstehend beschriebenen Reaktionsstufe getroffen werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, in denen die Mengen der Komponenten, wenn nichts anderes angegeben ist, in Gewichtsteilen angegeben sind, näher erläutert.

Beispiel 1

Aus m-Xylol und Paraformaldehyd wurde unter Verwendung der folgenden Komponenten ein schwach gefärbtes Polymeres mit hohem Molekulargewicht, das praktisch keinen Sauerstoff enthielt, hergestellt:

Komponente	Menge in Mol	Menge in g
m-Xylol	2	212
Paraformaldehyd	2	63,15
Perchlorsäure (Reinheit 60%)	2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren	9,19

Das m-Xylol wurde in ein Reaktionsgefäss eingeführt und etwa 15 min lang unter einem Stickstoffstrom gerührt. Der Paraformaldehyd wurde dann zugegeben, die Mischung wurde unter ständigem Rühren in einem geschlossenen System auf 90 °C erhitzt (d. h. man liess keine Luft aus der Atmosphäre in das Reaktionssystem eintreten). Als die Reaktionsmischung 90 °C erreicht hatte, wurde Perchlorsäure zugegeben. Nach 3 Stunden wurde das System geöffnet und zum Sammeln von Wasser wurden ein Seitenarm und ein Rückflusskühler aufgesetzt. Der Grad der Umwandlung wurde bestimmt durch Messung des entfernten Wassers. Bei einer Umwandlung von 92% wurde der Stickstoffstrom wieder angestellt und es wurde eine Endumwandlung von 98,83% erhalten. Das erhaltene Polymere wurde in Benzol gelöst und mit Methanol koaguliert, filtriert und im Vakuum 48 Stunden lang bei 50 °C getrocknet. Das Endpolymere war ein glasartiger Feststoff mit den folgenden Eigenschaften:

Erweichungspunkt	165 °C
T _g (Glasumwandlungstemperatur n. DTA)	123 °C
Gewichtsmittel des Molekulargewichts	20 400
Sauerstoffgehalt	0,68%
Gardner-Farbe	2
Brabender-Plasticorder-Drehmoment	830 bis 650 m×g in
bei 35 UPM	13 min bei 180 °C
Intrinsik-Viskosität bei 25 °C in Benzol	0,12
Shore D-Härte	84

Es wurde gefunden, dass das Harz in Benzol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, p-Dioxan, Trichloräthylen, Toluol und Chloroform löslich war. In diesem und in den folgenden Beispielen wurde das Molekulargewicht des Harzes bestimmt mit einer Lösung des Harzes in Benzol unter Anwendung der Dampfdruckosmometrie unter Verwendung eines Hewlett-Packard-Messinstruments. Das dabei erhaltene zählendurchschnittliche Molekulargewicht wurde mit 2 multipliziert, wobei man das oben angegebene gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht erhielt.

Beispiel 2

Unter Verwendung von überschüssigem Formaldehyd und der nachfolgenden Komponenten und unter Anwendung eines offenen Systems wurde ein m-Xylol-Formaldehyd-Harz hergestellt, das ausserhalb des Rahmens der Erfindung liegt:

Komponente	Menge in Mol	Menge in g
m-Xylol	2	212
Paraformaldehyd	5	150
Perchlorsäure	0,0636	10,6

Die Komponenten wurden in das Reaktionsgefäss eingeführt, es wurde unter Rühren bei 95 °C unter Rückfluss erhitzt und das bei der Kondensation gebildete Wasser wurde mittels eines Rückflusskopfes und eines Seitenarmes gesammelt. Die Reaktion wurde 4½ Stunden lang durchgeführt, wobei man eine Umwandlung von 95% erhielt. Das Harz wurde wie in Beispiel 1 isoliert und es wurde gefunden, dass es die folgenden Eigenschaften hatte:

Erweichungspunkt	115 °C
Gewichtsmittel des Molekulargewichts	2000
Sauerstoffgehalt	9,08%
% unlösliche Materialien in Benzol	5
Rockwell-Härte (Shore D-Härte)	72
Gardner-Farbe	> 18 (schwarz, opak)
Brabender-Plasticorder	nicht durchführbar

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert ein 2-Stufen-Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen m-Xylol-Formaldehyd-Harzen mit einem niedrigen Sauerstoffgehalt, die innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegen.

A) In der ersten Stufe wurden die folgenden Komponenten verwendet:

Komponente	Menge in Mol	Menge in g
m-Xylol	6	636
Paraformaldehyd	6	185
Perchlorsäure	3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren (Reinheit 60%)	41,13

Das m-Xylol und der Paraformaldehyd wurden in das Reaktionsgefäß eingeführt und die Mischung wurde gerührt und unter einem Stickstoffstrom in einem geschlossenen System auf 90 °C erhitzt, wobei während der Reaktion Luft ausgeschlossen wurde. Die Perchlorsäure wurde dann zugegeben und die Reaktionstemperatur wurde auf etwa 115 °C gebracht. Die Umsetzung wurde 5 Stunden lang in einem geschlossenen System durchgeführt. Das Wasser wurde wie in den obigen Beispielen entfernt und das erhaltene Polymerisat wurde in Benzol gelöst, mit Methanol ausgefällt und getrocknet, wobei gefunden wurde, dass es die folgenden Eigenschaften hatte:

Erweichungspunkt	130 °C
T _g (Glasumwandlungstemperatur n. DTA)	96 °C
Gewichtsmittel des Molekulargewichts	4000
Sauerstoffgehalt	1,94%
Gardner-Farbe	3
Brabender-Plasticorder-Drehmoment	90 bis 60 m×g in 13 min bei 180 °C

B) Das Harz aus der Stufe A dieses Beispiels wurde mit Formaldehyd weiter umgesetzt, indem man 10 g des Harzes aus der Stufe A, 2 g Paraformaldehyd, 0,5 g Perchlorsäure und 50 g Methylenchlorid 12 Stunden lang in einem Reaktionsgefäß auf 60 °C erhitzte. Das lösliche Polymere wurde mit Methanol koagulierte und 48 Stunden lang bei 45 °C im Vakuum getrocknet, wobei man ein Polymeres mit den folgenden Eigenschaften erhielt:

Erweichungspunkt	200 °C
T _g	170 °C
Gewichtsmittel des Molekulargewichts	25 000
Sauerstoffgehalt	0,75%
Gardner-Farbe	3
Shore D-Härte	80
Brabender-Plasticorder-Drehmoment	500 bis 420 m×g in 20 min bei 230 °C

Das Harz war in Benzol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Toluol, p-Dioxan und Trichloräthylen vollständig löslich.

Beispiel 4

Das in Beispiel 1 beschriebene Harz wurde mit einem handelsüblichen Polystyrol in einem Gewichtsverhältnis von 75 g Polystyrol zu 25 g m-Xylol-Formaldehyd-Harz gemischt. Die Mischung wurde in einem Brabender-Innenmischer hergestellt. Die Eigenschaften der Mischung im Vergleich zu den Eigenschaften des Polystyrols sind nachfolgend angegeben.

	Polystyrol	Mischung
ASTM-Warmverformungstemperatur	84 °C	98 °C
T _g	98 °C	108 °C
Biegefestigkeit	4,53×10 ³	5,2×10 ³
Biegemodul	4,04×10 ⁵	4,62×10 ⁵
Zugfestigkeit	5,57×10 ³	5×10 ³
Rockwell M-Härte	65	83
Brabender-Drehmoment (200 °C)	1160–915 m×g	815–620 m×g
Wasserdampf-Durchlässigkeitsrate (g×0,025 mm (mil)/100 cm ³ /24 Stunden/atm-Einheiten)	8,5	6

Die Mischung war klar, transparent und praktisch farblos.

Beispiel 5

Unter Verwendung der nachfolgend angegebenen Komponenten wurde ein Polymeres von m-Xylol und Formaldehyd mit einem verhältnismässig niedrigen Molekulargewicht und übermässig viel Sauerstoff, das ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegt, hergestellt:

Komponente	Menge in Mol	Menge in g
m-Xylol	2,0	212
Paraformaldehyd	2,0	63,15
Perchlorsäure	2% (Reinheit 60%)	9,19

Das m-Xylol und der Formaldehyd wurden in ein Reaktionsgefäß eingeführt und unter Rühren auf eine Reaktionstemperatur von 90 °C gebracht, wobei an diesem Punkte die Perchlorsäure zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde gegenüber der Atmosphäre offen gelassen. Das Reaktionsgefäß enthielt einen Seitenarm und einen Rückflusskühler und es wurde beobachtet, dass ein Teil des Formaldehyds aus dem Kühler entwich. Nachdem kein Wasser mehr in den Seitenarm überging (nach etwa 6 Stunden), wurde das in dem Reaktionsgefäß zurückbleibende Endpolymere abgekühlt und in Benzol gelöst und in Methanol koaguliert. Das feste Produkt wurde in einem Vakuumofen 48 Stunden lang bei 45 °C getrocknet. Das Polymere hatte, wie gefunden wurde, die folgenden Eigenschaften:

Erweichungspunkt	110 °C
T _g	100 °C
Gewichtsmittel des Molekulargewichts	3176
Sauerstoffgehalt	2,55%
Gardner-Farbe	18
Intrinsik-Viskosität [η] in Benzol bei 25 °C	0,035
in Benzol unlösliche Bestandteile	18,20%

Beispiel 6

Unter Verwendung der folgenden Komponenten wurde ein weiteres Polymeres von m-Xylol und Formaldehyd hergestellt, das ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegt.

Komponente	Menge in Mol	Menge in g
m-Xylol	2,0	212
Paraformaldehyd	2,0	60
Ameisensäure	4,0	184

Die Ameisensäure und der Paraformaldehyd wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und die Mischung wurde unter Rühren auf 80 °C erhitzt, wobei zu diesem Zeitpunkt 10 ml m-Xylol zu der Mischung zugegeben wurden. Alle 5 min wurden weitere 10 ml m-Xylol zugegeben und die Reaktionstemperatur wurde bei 80 bis 85 °C gehalten. Die Reaktion wurde nach der US-Patentschrift 2 597 159 durchgeführt. Nachdem das m-Xylol zugegeben worden war, wurde die Reaktionstemperatur auf 100 bis 105 °C erhöht und der Rückfluss wurde 17 Stunden lang aufrechterhalten. Das erhaltene Polymere hatte, wie gefunden wurde, die folgenden Eigenschaften:

Gewichtsmittel des	532
Molekulargewichts	
Sauerstoffgehalt	3,81%
Gardner-Farbe	2

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten wurde ein Copolymeres von Xylol und Formaldehyd hergestellt, das innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegt:

Beispiel 7

Komponente	Menge in Mol	Menge in g
m-Xylol	2,0	212
Paraformaldehyd	2,2	69,45
H ₂ SO ₄	0,056	5,5

Das m-Xylol wurde in den Polymerisationsreaktor eingeführt, es wurde mit dem Rühren begonnen und das System wurde 15 min lang mit Stickstoff gespült. In das Reaktionsgefäß wurden bei 65 °C 2 Mol Paraformaldehyd (62,15 g) eingeführt. Dann wurde Schwefelsäure zugegeben und die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 95 °C erhöht. Die Reaktion wurde in einem geschlossenen System (ohne Einwirkung von Luft der Atmosphäre) drei Stunden lang bei 95 °C durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wurden ein Seitenarm und ein Küh-

ler in das Reaktionsgefäß eingesetzt und die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 115 °C gebracht und durch den Seitenarm wurde Wasser entfernt. Mit der Zunahme der Viskosität der Reaktionsmischung wurde die Temperatur der Reaktionsmischung pro Stunde um etwa 10 °C erhöht. Nach 4½ Stunden oder nach einer Umwandlung von 65% wurden weitere 3,15 g (0,1 Mol) Paraformaldehyd zu der Reaktionsmischung zugegeben und die gleiche Menge wurde wiederum bei einer Umwandlung von 80% zugegeben. Die Reaktion wurde fortgesetzt bis zu einer hohen Viskosität bei einer Temperatur, die 160 °C überstieg. Das in dem Reaktionsgefäß zurückbleibende resultierende Polymere wurde abgekühlt und in Benzol gelöst. Das Polymere wurde durch Ausfällung aus der Benzollösung durch Zugabe von Methanol isoliert und der gewonnene Feststoff wurde 48 Stunden lang bei 45 °C im Vakuum getrocknet. Es wurde eine Umwandlung von 98,6% erzielt und das Polymerisat hatte, wie gefunden wurde, die folgenden Eigenschaften:

20 Erweichungspunkt	185 °C
T _g	145 °C
Gardner-Farbe	3 bis 4
Gewichtsmittel des Molekulargewichts	27 000
Viskosität in Benzol bei 25 °C	0,14
25 Sauerstoffgehalt	0,97%
Brabender-Plasticorder-Drehmoment bei 35 UpM	1250 m×g nach 20 min bei 190 °C

30 Die optischen Eigenschaften des Harzes nach 20 min bei 190 °C in dem Brabender-Plasticorder bei 35 UpM waren folgende:

Transmission	71%
35 Vergilbungsindex	52,9
Trübung	26,5%
Dicke der Probe	0,66 mm (26 mil)