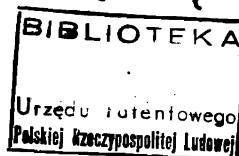


C08g 1/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43765

Kl. 39 ^{65A/02}

Instytut Tworzyw Sztucznych *)

Warszawa, Polska

Sposób polimeryzacji gazowego formaldehydu na polimery użytkowe

Patent trwa od dnia 5 grudnia 1959 r.

Znana jest metoda otrzymywania wielkocząsteczkowych polimerów formaldehydu, zwanych dalej poliformaldehydem, przez polimeryzację gazowego formaldehydu w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego wobec katalitycznych ilości niektórych amin II- i III-rzędowych, np. dwufenyloaminy, dwuetyloaminoetanolu, trójbutyloaminy. Warunkiem otrzymania poliformaldehydu o dostatecznej trwałości termicznej, a więc nadającego się do przetwórstwa metodami wtrysku i wytłaczania, jest zachowanie ściślej bezwodności środowiska polimeryzacji. Trwałość termiczną poliformaldehydu oznacza się przez pomiar procentowego ubytku ciężaru produktu pod wpływem ogrzewania w temperaturze 210°C w ciągu 1 minuty (tak zwana sta-

ła K). Dla polimerów użytkowych wartość K nie może przekraczać 1. Znana dotąd metoda polimeryzacji nie zapewnia otrzymywania poliformaldehydu o pożądanej wytrzymałości termicznej, nawet po dodatkowej stabilizacji, ze względu na trudności związane z utrzymaniem niezbędnej bezwodności rozpuszczalnika oraz z osuszeniem gazowego formaldehydu kierowanego do urządzenia w którym prowadzi się polimeryzację.

Wynalazek usuwa tę trudność, zapewniając ciągłą bezwodność środowiska w toku procesu polimeryzacji, przy czym pozwala na osiągnięcie wyższej niż dotąd wydajności produktu, dochodzącej do 80%.

Polimery otrzymane sposobem według wynalazku posiadają stałą $K < 1$.

Według wynalazku do urządzenia w którym prowadzi się polimeryzację, obok obojętnego rozpuszczalnika i katalizatora wprowadza się dwumetylodwuchlorosilan $(CH_3)_2SiCl_2$ najko-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Lech Zakrzewski, Jerzy Fejgin, Wanda Kosińska i Maria Tomaszewicz.

rzystniej w ilości stanowiącej 0,1 — 3% wagowych ilości rozpuszczalnika. Związek ten bardzo łatwo reaguje z wodą, ulegając hydrolizie, a następnie polikondensacji z utworzeniem polidwumetylosiloksanów, a głównie ośmiometyloczterosiloksanu $[(CH_3)_2SiO]_4$. Polidwumetyloksiloksany są zupełnie obojętne względem poliformaldehydu, rozpuszczają się w rozpuszczalnikach stosowanych zwykle do polimeryzacji, są więc łatwe do usunięcia ze środowiska reakcji. Dzięki stosowaniu dodatku dwumetylodwuchlorosilanu zapewnia się ciągle osuszanie środowiska reakcyjnego ze śladów wilgoci wprowadzanej z gazowym formaldehydem. Stwierdzono poza tym, że uzyskuje się zwiększoną wydajność polimeru, jeżeli w opisanym procesie jako katalizator stosuje się p-dwumetyloaminobenzaldehyd w ilości 0,01 — 0,4% ilości poliformaldehydu. Dodatkowa stabilizacja termiczna, np. przez acetylowanie, polepsza właściwości otrzymanych według wynalazku polimerów.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Gazowy formaldehyd otrzymuje się przez ogrzewanie w temperaturze 130°C 180 g α -polioksymetyleny w 300 g ftalanu dwuoktylowego. Pierwszą porcję CH_2O (36 g) wypuszcza się do atmosfery w celu pozbycia się najbardziej uwodnionego gazu, następnie zaś formaldehyd kieruje się z prędkością 1 g/min do układu suszącego złożonego z dwóch szeregowo połączonych U-rurek wypełnionych pierścieniami Raschiga i zanurzonych do łaźni chłodzącej o temperaturze -15°C. Ilość CH_2O zatrzymanego w układzie suszącym wynosi 30 g. Osuszony gaz wprowadza się do urządzenia, w którym przebiega polimeryzacja zawierającego 700 g wysuszonej nad sodem benzyny ekstrakcyjnej (temperatura wrzenia 80 — 100°C), 1,5 g dwumetylodwuchlorosilanu oraz 0,2 g p-dwumetyloaminobenzaldehydu. Polimeryzację CH_2O prowadzi się w atmosferze azotu przy ciągłym mieszaniu, chłodząc urządzenie tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 30°C. Po rozłożeniu całej ilości α -polioksymetyleny, co trwa około 130 minut, zawartość reaktora sący się, przemycza utworzony biały osad eterem i suszy przez 7 go-

dzin w temperaturze 70°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 90 g poliformaldehydu (80% wydajności teoretycznej) o następujących właściwościach:

Wartość K — 0,87

wytrzymałość na rozerwanie — 663 kg/cm²
wydłużenie do zerwania — 24%.

Produkt ten nadaje się do wtrysku i wytłaczania.

Przykład II. Poliformaldehyd otrzymany według sposobu opisanego w przykładzie I poddaje się stabilizacji termicznej przez acetylowanie 10 g polimeru za pomocą 50 g benwodnika octowego i 5 g pirydyny w temperaturze 120°C przez 60 minut. Uzyskany polimer po przemyciu i wysuszeniu posiada następujące właściwości:

Wartość K — 0,63

wytrzymałość na rozerwanie — 723 kg/cm²
wydłużenie do zerwania — 31%.

Produkt nadaje się do wtrysku i wytłaczania

Przykład III. Postępuje się tak, jak opisano w przykładzie I z tą różnicą, że polimeryzację prowadzi się wobec 0,7 g dwumetylodwuchlorosilanu i 0,1 g p-dwumetyloaminobenzaldehydu. Produkt posiada wartość K — 0,93.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji gazowego formaldehydu na polimery użytkowe, w środowisku bezwodnego rozpuszczalnika organicznego w obecności katalizatora, znamienny tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w obecności dwumetylodwuchlorosilanu jako czynnika zapewniającego bezwodność środowiska reakcji oraz w obecności p-dwumetyloaminobenzaldehydu jako katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się dwumetylodwuchlorosilan w ilości 0,1 — 3 % wagowych w stosunku do ilości rozpuszczalnika.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się p-dwumetyloaminobenzaldehyd w ilości 0,01 — 0,4% w stosunku do polimeru.

Instytut Tworzyw Sztucznych