

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197279
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 09 76
(21) (PV 5825-76)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 10 09 75
(P 25 40 207.7)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. C. 3
C 08 L 59/02
C 08 L 61/23

(72) Autor vynálezu AMANN HERBERT dr. a
MORLOCK GERHARD dr., HANAU (NSR)

(73) Majitel patentu DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS
ROESSLER, FRANKFURT (NSR)

(54) Tvarovací hmoty na základě polyoxymethylenu

1

Vynález se týká tvarovacích hmot na základě polyoxymethylenu, melaminoformaldehydových polykondenzátů, antioxidačních činidel, jakož i popřípadě jiných obvyklých přísad do polyoxymethylenových tvarovacích hmot.

V německém zveřejňovacím spise 1 694 097 jsou popsány polyoxymethylenové tvarovací hmoty, které obsahují polyoxymethylen, antioxidační činidlo a 0,05 až 5 % ve vodě rozpustného melaminoformaldehydového polykondenzátu, nebo směsného polykondenzátu melamin-dikyanidamid-formaldehyd. Popsané polykondenzáty nejsou však při vyšších teplotách stabilní a štěpí se alespoň částečně zpět na melamin a formaldehyd. Při zpracování se tudíž uvolňuje část melaminu. Při výrobě tvarových těles dochází k „vykvétání“ a přebarvování. Polykondenzáty se rovněž alespoň částečně z hotových tvarových těles extrahují vodou.

Předmětem tohoto vynálezu jsou zdokonalené tvarovací hmoty na základě polyoxymethylenu, melaminoformaldehydového polykondenzátu, antioxidačního činidla, jakož i popřípadě jiných obvyklých přísad k polyoxymethylenovým tvarovacím hmotám; jejich podstata podle vynálezu spočívá v tom, že obsahují 30 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost tvarovací hmoty,

2

jemně částicového, zesíteného, ve vodě nerozpustného sráženého polykondenzátu, vyrobeného z formaldehydu a melaminu nebo nejméně 80 molárních % melaminu a nejvýše 20 molárních % jiných zakondenzovatelných substancí, přičemž molární poměr formaldehydu k melaminu, popřípadě směsí z melaminu a jiných zakondenzovatelných substancí je mezi 1,2 : 1 a 10,0 : 1.

Ačkoli jsou srážené polykondenzáty, používané podle vynálezu jako stabilizátory, natavitelné a v roztavených polyoxymethylenech nerozpustné, způsobují překvapivě v kombinaci s antioxidy značné zlepšení tepelné stability polyoxymethylenů. Jsou stále i při zvýšených teplotách a poskytují málo tekavé štěpené produkty. Na tvarovacích tělesech nedochází k žádnému „vykvétání“ a ve zpracovacích strojích ke vzniku žádných nánosů. Jelikož rovněž nenastává další zesíťování, je znečišťování nebo změna zabarvení tvarovacích hmot podle vynálezu vyloučené, rovněž pak, provádějí se zpracování do polymerů s odštěpitelným formaldehydem.

Jemně částicové, zesítené, ve vodě nerozpustné srážené polykondenzáty mají specifické povrchy až 250 m²/g; primární částice jsou převážně menší, než 1 μm, částečně menší než 0,1 μm. Působí současně nukleač-

ně na polyoxymethylenové taveniny. Jejich podíl na polyoxymethylenových tvarovacích hmotách činí 0,001 až 30 hmotnostních %, s výhodou 0,01 až 5 hmotnostních %, zejména 0,08 až 1,0 hmotnostní %.

Srážené polykondenzáty je možno vyrobit o sobě známým způsobem tak, že se nejprve uvede v reakci formaldehyd a melamin v molárním poměru mezi 1,2 : 1 a 10 : 1, s výhodou mezi 1,2 : 1 a 2,0 : 1, ve vodném roztoku, popřípadě disperzi, za vzniku rozpustného předkondenzátu, který se poté následně zesítuje a vysráží. Při výrobě rozpustných předkondenzátů je možno pracovat v širokém koncentračním rozmezí, příkladně od 5 do 45 váh. % polymerotvorné látky. Kondenzace se provádí ve slabě alkalickém prostředí při teplotách s výhodou 50 až 80 °Celsia, přičemž melamin přechází adicí formaldehydu do roztoku. Čas k tomu potřebný závisí kromě teploty podstatně na molárním poměru formaldehyd : melamin. Čím větší je tento poměr, tím rychleji přechází melamin do roztoku. Při uvedených teplotách se získá po asi 30 až 60 minutách homogenní roztok. Poté se předkondenzát za intenzivního míchání okyslí a zahřívá asi jednu až dvě hodiny na teplotu mezi asi 70 a 100 °C. Přitom nastává další kondenzace za vytvoření zesítení a vysrážení zesíteného polykondenzátu. Zesíťovací reakce se nechá rovněž provádět tím způsobem, že se předkondenzát pozvolna vnese do okyselené horké vody. Samozřejmě je možno použít rovněž vyšších teplot a dalších kondenzačních časů, než bylo uvedeno. To může být účelné tehdy, když se jemně členěné zesítené polykondenzáty neizolují, ale používají ve formě, v jaké vznikají, zejména jako vodné disperze. Tím se malá množství ve vodě rozpustných kondenzačních produktů, které mohou být ještě přítomny v reakční směsi, rovněž zesítí a stanou ve vodě nerozpustnými. Zesítení se provádí s výhodou v pH-oblasti 5,0 až 6,9, zejména 6,0 až 6,9.

Za účelem usnadnění udržení požadované pH-oblasti se může použít pufrů. Předpokládá-li se použití jemně členěného zesíteného polykondenzátu jako disperze (ve formě rezultující po polykondenzaci), může být účelné udržovat obsah vlhkosti v disperzi co možná nejmenší tím, že se při předkondenzaci používá co možná nejméně, nebo vůbec žádných přídatnýchází (kromě melaminu a popřípadě jiných bazických kondenzovatelných sloučenin). Melamin se rozpouští rovněž bez použití přídatné báze ve vodném formaldehydovém roztoku, není-li poměr formaldehyd : melamin větší než asi 4.

Obzvláště výhodné je, když se již při výrobě předkondenzátu, zejména však před zesítením, přidá jeden nebo více ochranných koloidů. Vhodnými ochrannými koloidy jsou příkladně tragant, agar-agar, škroby, methylcelulóza, polyvinylalkohol, ko-

polymery z akrylonitrilu, akrylátu sodného a akrylamidu, kopolymery ze styrenu a kyseliny maleinové, blokované kopolymery ethylenoxid-propylenoxid, oxetylované mastné alkoholy, alkalické soli kyseliny polyoxykarbových, kopolymerů kyselina methakrylové-methylester kyseliny methakrylové a karboxymethylovaných škrobů. Obzvláště výhodnými ochrannými koloidy jsou želatina a karboxymethylcelulóza (jako sodná sůl), popřípadě směsi obou. Ochranných koloidů se používá účelně v množstvích asi 0,1 až asi 10 váh. %, s výhodou 0,5 až 5,0 váh. %, vztaženo na váhu formaldehydu a melaminu. Použité množství závisí kromě účinnosti ochranného koloidu především na koncentraci polymerotvorné látky. Se vzrůstající koncentrací, při stejném podílu ochranného koloidu (vztaženo na polymerotvornou látku), sráženiny hrubnou. Proti tomuto efektu lze působit zvýšením podílu ochranného koloidu. Srážecí polykondenzace poskytuje rovněž při koncentracích 20 procent melaminu a formaldehydu ještě velmi jemně členěné produkty, použijeli se obzvláště účinných ochranných koloidů, jako příkladně karboxymethylcelulózy ve formě sodné soli. Ochranné koloidy se za poměrů reakce částečně zabudovávají do polykondenzátu.

Melamin se účastní téměř úplně na zesíťovací reakci. Přeměna formaldehydu klesá naproti tomu s ubývající koncentrací a se stoupajícím molárním poměrem formaldehyd : melamin. Při koncentraci 20 % polymerotvorné látky v násadě a molárním poměru formaldehyd : melamin = 2 se zabuduje asi 95 % formaldehydu, při molárním poměru formaldehyd : melamin = 6 však ještě asi 70 %.

V jemně členěných, zesítených, ve vodě nerozpustných srážecích polykondenzátech, používaných podle výše uvedeného, může být nahrazeno až 20 molárních % melaminu jednou nebo několika jinými zakondenzovatelnými substancemi. Příklady takových látek jsou amidinové sloučeniny, jako dikyandi amid nebo 2,5-diamino-1,3,4-triazol; močovina a deriváty močoviny, například ethylenmočovina; amidy, jako amid kyseliny malonové nebo diamid kyseliny isoftalové; alifatické aminy, jako monoethanolamin nebo diethanolamin; aromatické aminy, jako o-toluidin, p-toluidin nebo p-fenylendiamin; aminoamidy, jako p-aminobenzamid; fenol a stericky chráněné fenoly, jako 2,4-di-terc-butylfenol; hydrazin a hydrazidy, například N,N'-bis-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionylhydrazin. Výroba takových směsných polykondenzátů se provádí popsaným způsobem za použití příslušně složené výchozí směsi. Podle okolností může přitom být zapotřebí dalších kondenzačních časů a/nebo vyšších reakčních teplot.

Do polyoxymethylenů mohou být sráženy polykondenzáty zapracovávány jako disperze, vznikající při výrobě; popřípadě po úpra-

vě hodnoty pH na požadovaný rozsah jako odstředivkově vlhký produkt, jako disperze zfiltrovaného a promytého produktu, jako suchý prášek, popřípadě po předchozím mokřem a suchém mletí, jako koncentrát („master-batch“) po smísení a popřípadě homogenizaci s polyoxymethylenem nebo jiným polymerem, kompatibilním s polyoxymethylenem.

Zpracování do polyoxymethylenu se může provádět diskontinuálně, nebo s výhodou kontinuálně v hnětacích strojích, účelně při teplotách nad bodem tání polyoxymethylenu. Přídavek se provádí přímo nebo po předchozím smísení ve vhodných zařízeních, popřípadě za současného nebo následujícího sušení.

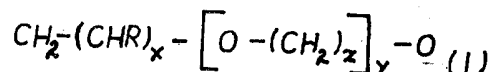
Podle podmínek může být výhodné přidávat při zapracovávání srážených polykondenzátů do polyoxymethylenu zásadité látky, příkladně aminy, hydroxidy alkalických kovů, hydroxidy kovů alkalických zemin, soli, zejména soli alkalických kovů a/nebo soli kovů alkalických zemin s jedno- nebo vícesytnými anorganickými, nebo organickými kyselinami. Tyto přísady se používají výhodně v rozpuštěné formě. Mohou se přidávat již ke sráženému polykondenzátu, nebo jeho disperzím, nebo také současně vmíchat do polyoxymethylenu. Používané množství zásaditých přísad je mimo jiné závislé na obsahu kyselin v přidávaném sráženém polykondenzátu a podobných přídatných látkách, ale rovněž polyoxymethylen samotným, dále na množství kyseliny, vznikající eventuálně při zapracovávání. Může se lehece zjistit pokusem. Příliš velké přísady bazických látek zhoršují stabilitu hotových tvarovacích hmot, zatímco při příliš malých přídatcích probíhá odbourávání eventuálně přítomných nestabilních podílů nedostatečně rychle.

Polyoxymethyleny, tvořící hlavní podíl tvarovacích hmot podle vynálezu, mohou být homopolymery formaldehydu nebo trioxanu, nebo kopolymery trioxanu. Mohou vykazovat lineární strukturu, nebo mohou být rovněž rozvětvené nebo zesítěné. Mohou se přidávat jednotlivě nebo jako směsi.

Homopolymery formaldehydu nebo trioxanu se přitom rozumí takové polymery, jejichž poloacetalické hydroxylové koncové skupiny jsou stabilizovány proti odbourání chemicky, příkladně esterifikací nebo etherifikací. Kopolymery trioxanu se rozumí kopolymery z trioxanu a nejméně jedné sloučeniny, kopolymerizovatelné s trioxanem.

Takovými sloučeninami, kopolymerizovatelnými s trioxanem jsou příkladně cyklické ethery se 3 až 5, s výhodou 3 členy kruhu, cyklické acetalý lišící se od trioxanu, zejména formaly, s 5 až 11, s výhodou 5 až 8 členy kruhu; a lineární polyacetalý, obzvláště polyformaly. Zmíněné přídatné složky se přidávají v množství 0,01 až 20, s výhodou 0,1 až 10, obzvláště 1 až 5 váh. %.

Jako komonomery jsou obzvláště vhodné sloučeniny obecného vzorce (I)



ve kterém

R značí atom vodíku, alkylový zbytek s 1 až 6, s výhodou 1, 2 nebo 3 atomy uhlíku, který může být substituován 1, 2 nebo 3 atomy halogenu, s výhodou atomy chloru, alkoxy-methylový zbytek se 2 až 6, s výhodou 2, 3 a 4 atomy uhlíku, fenylový zbytek nebo fenoxymethylový zbytek,

x představuje celé číslo od 1 do 3, přičemž y je rovno nule,

y značí celé číslo od 1 do 3, přičemž x je rovno nule a z je rovno 2, a

z značí celé číslo od 3 do 6, s výhodou 3 nebo 4, přičemž x je rovno nule a y je rovno 1.

Jako cyklické ethery se hodí především epoxidy, například ethylenoxid, styrenoxid, propylenoxid a epichlorhydrin, dále také glycidylethery jedno- nebo vícemocných alkoholů nebo fenolů.

Jako cyklické acetalý se hodí především cyklické formaly alifatických nebo cykloalifatických α,ω -diolů se 2 až 8, s výhodou 2, 3 nebo 4 atomy uhlíku, jejichž uhlíkový řetězec může být přerušen ve vzdálenosti 2 uhlíkových atomů jedním atomem kyslíku, například glykoformal (1,3-dioxolan), propandiolformal (1,3-dioxan), butandiolformal (1,3-dioxepan) a diglykolformal (1,3,6-trioxocan), jakož i 4-chlormethyl-1,3-dioxolan, hexandiolformal (1,3-dioxonan) a butandiolformal [1,3-dioxacyklohepten-(5)]. Vhodné jsou však rovněž, obzvláště pro výrobu terpolymerů trioxanu, diformaly, například diglycerindiformal.

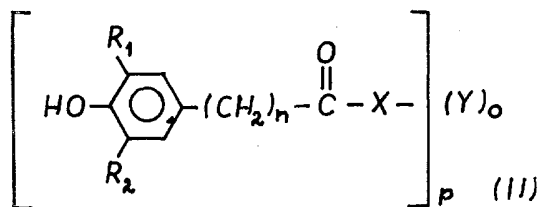
Jako lineární polyacetalý se hodí jak homo- nebo kopolymery vpředu definovaných cyklických acetalů, tak rovněž lineární kondenzáty z alifatických nebo cykloalifatických α,ω -diolů s alifatickými aldehydy nebo thioaldehydy, s výhodou formaldehydem. Používá se zejména homopolymerů cyklických formalů alifatických α,ω -diolů s 2 až 8, s výhodou 2, 3 nebo 4 atomy uhlíku, například poly-(1,3-dioxolanu), poly-(1,3-dioxanu) a poly-(1,3-dioxepanu).

Hodnoty pro viskozitní číslo polyoxymethylenů, používaných podle vynálezu (měřeno na roztoku polymerů v dimethylformamidu, který obsahuje 2 váh. % difenylaminu, při 135 °C v koncentraci 0,5 g/100 ml) mají činit obecně nejméně 30 (ml/g). Body tání krystalů polyoxymethylenu leží v oblasti 140 až 180 °C, s výhodou 150 až 170 °C, jejich hustoty činí 1,38 až 1,45 g. ml⁻¹, s výhodou 1,40 až 1,43 g. ml⁻¹ (měřeno podle DIN 53 479).

Binární nebo ternární kopolymery trioxanu, s výhodou používané podle vynálezu, se vyrábějí známým způsobem polymerizací monomerů v přítomnosti kationtově účinných katalyzátorů při teplotách mezi 0 a 150 °C, s výhodou mezi 70 a 140 °C (srov. německý vykládací spis 1 420 283). Jako katalyzátorů se přitom používá příkladně Lewisových kyselin, například bortrifluoridu a antimonpentafluoridu a komplexních sloučenin Lewisových kyselin, s výhodou etherátů, například bortrifluorid-diethyl-etherátu a bortrifluorid-di-terc.-butyletherátu. Dále jsou vhodné protonové kyseliny, například kyselina chloristá, jakož i sloučeniny typu solí, například trifenylmethylhexafluorofosfát, triethyloxoniumtetrafluoroborát, acetylperchlorát nebo estery kyseliny chloristé, například methoxymethylperchlorát nebo terc.butylperchlorát. K regulaci molekulové váhy je možno použít všech látek, o kterých je známo, že při polymerizaci trioxanu působí jako přenašeče řetězce. Polymerizaci je možno provádět ve hmotě, suspenzi nebo roztoku. Za účelem odstranění nestabilních podílů je možno kopolymery podrobit termickému nebo hydrolytickému regulovanému, částečnému odbourávání až na primární alkoholové koncové skupiny (srov. německé vykládací spisy 1 445 273 a 145 294). Obzvláště výhodné je však přímo přidávat surové kopolymery a provádět případné potřebné odbourání současně se zapracováním sráženého polykondenzátu.

Homopolymery formaldehydu nebo trioxanu, používané podle vynálezu, se rovněž vyrábějí známým způsobem katalytickou polymerací monomerů (srov. například německý vykládací spis 1 037 705 a německý vykládací spis 1 137 215).

K ochraně před škodlivým působením vzdušného kyslíku, obzvláště při zvýšených teplotách, musí tvarovací hmoty podle vynálezu obsahovat dále antioxidační činidlo. S výhodou se používá fenolických antioxidantů, především těch, které obsahují 2 až 6 hydroxyfenylových zbytků v molekule. Vhodné jsou zejména sloučeniny obecného vzorce (II)



ve kterém

R₁ značí methylový zbytek nebo rozvětvený alkylový zbytek se 3 až 8 atomy uhlíku,

R₂ značí rozvětvený alkylový zbytek s 3 až 8 atomy uhlíku,

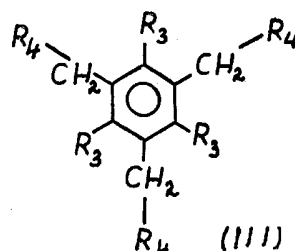
X značí atom kyslíku, nebo skupinu —NH—,

Y dvoj- až šestivazný, přímý nebo roz-

větvený alifatický zbytek, jehož řetězec může být přerušen cyklohexylen- nebo fenylenzbytkem, kyslíkovým nebo sírovým atomem, n představuje nulu, nebo celé číslo od 1 do 6, s výhodou 2,

o číslo 1, a

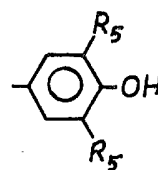
p celé číslo od 2 do 6 nebo pro X = —NH—, popřípadě rovněž o nulu a p číslo 2. Dobře vhodné jsou také sloučeniny obecného vzorce (III)



ve kterém

R₃ značí alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku,

R₄ zbytek



a R₅ rozvětvený alkylový zbytek se 3 až 8 atomy uhlíku. Příklady používaných antioxidantů jsou

3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát,

2,2-dimethyl-propandiol-bis-3'-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát, hexandiol-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzoát,

N,N'-ethylen-bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzamid).

Zvláště vhodné jsou

N,N'-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionyl-hydrazin,

hexandiol bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát,

N,N'-hexamethylen-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát,

tetrakis[methylen-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionát]-methan a

1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxybenzyl)-benzen.

Antioxidační činidla se přidávají v množství 0,001 až 2, s výhodou 0,1 až 1,0 váh. %, vztaženo na váhu polyoxymethylenu.

/20 torrech. Výtěžek: 88 g MF-polykondenzátu.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátu a 6 ml vodného, 0,1% roztoku uhličitanu sodného se míchá ve fluidním míšiči. Směs se potom homogenizuje ve dvojnokovém extrudru za odplynění čtyřmi odplynovacími hrdly a vytlačuje do provazců, ochladí ve vodní lázni a posléze granuluje. Počet otáček extrudru činí 150 min^{-1} , teplota hmoty v prvních třech zónách 200 až 220 °C, ve čtvrté zóně 210 až 215 °C a před tryskou asi 210 °C. Sušený granulát ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 3,6 % své váhy. Doba tuhnutí činí 11,2 sekund. Stabilita je značně lepší a doba tuhnutí mnohem kratší než při srovnávacím produktu bez melamin-formaldehydového polykondenzátu.

Srovnávací pokus 1

1000 g kopolymeru a 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátu se smísí, jak je popsáno v příkladu 1b), homogenizují, vytlačí na extrudru a dále zpracují. Srovnávací produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 7,1 % své váhy. Doba tuhnutí činí 44,8 sekund.

Příklad 2

1000 g kopolymeru a 1 g FM-polykondenzátu, vyrobeného podle příkladu 1a, jakož i 4 g hexandiolbis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátu a 2 ml vodného, 0,1% roztoku uhličitanu sodného se homogenizují, jak je uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracuje. Váhová ztráta produktu při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu činí 5,1 %, doba tuhnutí 23,8 sekund.

Příklad 3

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Vyrobí se předkondenzát, jak je popsáno v příkladu 1a, a nechá se vtékat za intenzivního míchání v průběhu 22 minut do 75 °Celsia teplého roztoku 2,5 g želatiny (DAB 7) v 1090 ml demineralizované vody, upraveného na pH 6. Další zpracování probíhá jak je popsáno v příkladu 1a. Výtěžek: 101,5 gramu.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu:

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-

-4'-hydroxyfenyl)-propionátu a 6 ml vodného 0,1% roztoku uhličitanu sodného se homogenizuje jak je uvedeno v příkladu 1b. Vytlačí na extrudru a dále zpracuje.

Váhová ztráta produktu při dvouhodinovém zahřívání na vzduchu na 220 °C činí 2,3 %, doba tuhnutí 24,0 sekund.

Příklad 4

Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající ze 126 g melaminu (1 mol), 324 g 37% formaldehydového roztoku (4 mol formaldehydu), 2000 ml demineralizované vody a 6 g polyvinylalkoholu (stupeň hydrolyzy 98 až 99 mol. %, viskozita 4% uvedeného roztoku v Höpplerově viskozimetru DIN 53 015 při 20 °C je asi 4 cP) se upraví 2 N NaOH na pH 9 a míchá 30 minut při 75 °C. Nato se upraví 10% kyselinou sírovou na pH 6,0, teplota se zvýší po začátku srážení na 90 °C a při této teplotě se pokračuje v polykondenzaci po dobu 1,5 hodiny. Další zpracování se provádí jak je uvedeno v příkladu 1a. Výtěžek: 190 gramů.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu:

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionátu a 1 ml vodného 0,1procentního roztoku uhličitanu sodného se homogenizuje, jak je uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracuje. Váhová ztráta produktu při dvouhodinovém zahřívání na vzduchu na 220 °C činí 2,2 %, doba tuhnutí 17,8 sekund.

Příklad 5

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající ze 126 g melaminu (1 mol), 324 g 37% formaldehydového roztoku (4 mol formaldehydu), 2000 ml demineralizované vody, 0,5 g polyvinylalkoholu (stupeň hydrolyzy 98 až 99 mol. %), viskozita 4% vodného roztoku v Höpplerově viskozimetru DIN 53 015 při 20 °C je asi 4 cP a 0,5 g blokového kopolymeru ethylenoxid-propylenoxid, mol. váha 4100, z 50 váh. % polyoxyethylenu a polyoxypropyleny (vyrobeného adicí ethylenoxidu na polyoxypropylen s m. v. 2050) se upraví 2 N NaOH na pH 9 a míchá 30 minut při 75 °C. Vysrážení a zpracování se provádí jak je popsáno v příkladu 4a. Výtěžek: 185 g.

b) Výroba tvarovacích hmot podle vynálezu:

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-

-4'-hydroxyfenyl)propionátu a 1 ml vodného 0,1% roztoku uhličitanu sodného se homogenizuje, jak je uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracuje. Váhová ztráta produktu při dvouhodinovém zahřívání na vzduchu na 220 °C činí 3,1 %. Doba tuhnutí činí 36,4 sekund.

Příklad 6

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs sestávající ze 126 g melaminu (1 mol), 130 g 37% formaldehydového roztoku (1,6 mol formaldehydu), 713 ml demineralizované vody, 3,24 g želatiny (DAB 7) a 0,8 g natriumkarboxymethylcelulózy (průměrný stupeň substituce 0,7, viskozita ve 2% roztoku, měřeno podle Höpplera při 20 °Celsia je 29 cP) se upraví 2 ml 10% KOH na 8,5 a zahřívá 30 minut za míchání na 75 °C. Hodnota pH, která činí 8,0, se sníží přidávkem 4 ml 10% kyseliny sírové na 6,5.

Po 7 minutách se násada zakalí. Teplota se zvýší na 90 °C a dále se kondenzuje po dobu 1,5 hodiny. Potom má suspenze pH hodnotu 5,4. Upraví se přidávkem 2,5 ml 10% KOH na pH 7,5, za horka zfiltruje, neutrálně promyje a suší při 80 °C/20 torrech. Výtěžek: 157 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu:

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g N,N'-hexamethylen-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionamidu a 4 ml vodného, 0,1% roztoku uhličitanu sodného se homogenizují, jak je uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracují. Získaný produkt má při dvouhodinovém zahřívání na vzduchu na 220 °C váhovou ztrátu 0,91 %. Jeho stabilita je mnohem lepší než stabilita srovnávacího produktu bez melamin-formaldehydového polykondenzátu.

Srovnávací pokus 2

1000 g kopolymeru a 4 g N,N'-hexamethylen-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionamidu se homogenizuje, vytlačí na extrudru a dále zpracuje jak je popsáno v příkladu 1b. Srovnávací produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °Celsia na vzduchu 9,4 % své váhy.

Příklad 7

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající ze 63 g melaminu (0,5 mol), 162 g 37% formaldehydového roztoku (2 mol formaldehydu) a 1500 ml demineralizované vody se za míchání zahřívá 30 minut na 60 °C. Potom má pH hodnotu 7,1.

Po zvýšení teploty na 75 °C se předkondenzát za intenzivního míchání smísí s roztokem 5 g želatiny (DAB 7) ve 450 ml demineralizované vody, jehož teplota činí rovněž 75 °C. Směs má pH hodnotu 6,35. Po 3 až 4 minutách se násada zakalí, teplota se pak zvýší na 95 °C a v polykondenzaci se ještě pokračuje 1,5 hodiny. Potom má suspenze pH hodnotu 5,5. Přidávkem 2 ml 10% KOH se upraví na pH 7,5, zfiltruje, neutrálně promyje a suší při 80 °C/20 torrech. Výtěžek: 92,5 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu:

1000 g kopolymeru, 8 g MF-polykondenzátu, 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionátu a 10 ml vodného 0,1% roztoku uhličitanu sodného se homogenizuje jak je uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracuje. Získaný produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 2,4 % své váhy, jeho doba tuhnutí činí 17,4 sekund.

Příklad 8

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs ze 189 g melaminu (1,5 mol), 243 g 37% formaldehydového roztoku (3,0 mol formaldehydu) a 750 ml demineralizované vody se zahřívá za míchání 30 minut na 60 °C a má potom pH hodnotu 7,2. Po zvýšení teploty na 75 °C se předkondenzát smísí s roztokem 5,6 g želatiny (DAB 7) a 1,4 g natriumkarboxymethylcelulózy (průměrný stupeň substituce 0,7, viskozita ve 2% roztoku měřena podle Höpplera při 20 °C je 29 cP) v 510 ml demineralizované vody, jejíž teplota činí rovněž 75 °C. Směs má pH hodnotu 6,8.

Po 8 až 9 minutách se násada zakalí, teplota se potom zvýší na 95 °C a v polykondenzaci se pokračuje ještě 1,5 hodiny. Potom má suspenze pH-hodnotu 6,5. Přidávkem demineralizované vody se upraví váha násady přesně na 1600 g, násada se rozdělí a polovina se zpracuje toutéž cestou, jak je uvedeno v příkladu 7a. Výtěžek, vztážen na celkovou násadu: 248 g. Koncentrace suspenze na MF-polykondenzát: 15,5 %.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

1000 g kopolymeru, 25,8 g suspenze MF-polykondenzátu (15,5%), 4 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátu a 2 ml vodného 0,1% roztoku uhličitanu sodného se homogenizuje, jak je uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracuje. Získaný produkt ztrácí při 2hodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 2,7 % své váhy.

Příklad 9

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající ze 126 g melaminu (1 mol), 3,05 g ethanolaminu (0,05 mol), 108 g 37% formaldehydového roztoku (1,33 mol formaldehydu) a 600 ml demineralizované vody se za míchání zahřívá po dobu 30 minut na asi 60 °C; potom má pH hodnotu 7,7. Po zvýšení teploty na 75 °C se předkondenzát smísí s roztokem 3,4 g želatiny (DAB 7) a 0,85 g natriumkarboxymethylcelulózy (průměrný stupeň substituce 0,7, viskozita ve 2% roztoku, měřeno podle Höpplera při 20 °C je 29 cP) ve 185 ml demineralizované vody, jehož teplota činí rovněž asi 75 °C, pH hodnota směsi se za intenzivního míchání sníží přidávkem 15 ml 10% kyseliny sírové ze 7,4 na 6,35. Po šesti minutách se násada zkalí. V polykondenzaci se pokračuje 1,5 hodin při asi 90 až 95 °C. Potom se pH hodnota zvýší přidávkem 10 ml 10% KOH z 5,95 na 7,3, zfiltruje se, neutrálně promyje a vysuší. Výtěžek: 151 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

1000 g kopolymeru, 4 g MF-kopolykondenzátu, 4 g N,N'-hexamethylen-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionamidu a 3 ml vodného 0,1% roztoku uhličitane sodného se homogenizuje, vytlačí na extrudru a dále zpracuje jak bylo uvedeno v příkladu 1b. Získaný produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 0,8 % své váhy.

Příklad 10

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající ze 126 g melaminu (1 mol), 108 g 37% formaldehydového roztoku (1,33 mol formaldehydu) a 500 ml demineralizované vody se za míchání zahřívá 30 minut na asi 75 °C a potom se smísí s roztokem 3,15 g želatiny (DAB 7) a 0,8 g natriumkarboxymethylcelulózy (průměrný stupeň substituce 0,7, viskozita ve 2% roztoku, měřeno podle Höpplera při 20 °C je 29 cP) ve 230 ml vody, který má přibližně stejnou teplotu. Přidávkem 2 ml 10% kyseliny sírové se nastaví pH hodnota na 6,4. Potom se teplota zvýší na 90 až 95 °C a v polykondenzaci se pokračuje 1,5 hodiny. Přidávkem 3 ml 10% KOH se pH-hodnota zvýší z 5,35 na 7,8, zfiltruje se, neutrálně promyje a vysuší. Výtěžek: 157 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g tetrakis-[metylen-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát]-metha-

nu a 2 ml 0,1% roztoku uhličitane sodného se homogenizuje, vytlačí na extrudru a dále zpracuje, jak je uvedeno v příkladu 1b. Získaný produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 3,3 % své váhy. Jeho stabilita je výrazně lepší než stabilita srovnávacího produktu bez melamin-formaldehydového polykondenzátu.

Srovnávací pokus 3

1000 g kopolymeru a 4 g tetrakis-[metylen-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát]methanu se homogenizuje, vytlačí na extrudru a dále zpracuje, jak bylo popsáno v příkladu 1b. Srovnávací produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 6,3 % své váhy.

Příklad 11

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající ze 101 g melaminu (0,8 mol), 390 g 37% formaldehydového roztoku (4,8 mol formaldehydu), 500 ml demineralizované vody a 0,5 ml 10% KOH se za zahřívání míchá, udržuje asi 30 minut na 60 °C a potom temperuje na 75 °C. Dále se předkondenzát smísí s roztokem 4,9 g želatiny (DAB 7) a 1,25 g natriumkarboxymethylcelulózy (průměrný stupeň substituce 0,7, viskozita ve 2% roztoku, měřeno podle Höpplera při 20 °C je 29 cP) ve 490 ml demineralizované vody, upraveném na přibližně stejnou teplotu. Směs, která má pH-hodnotu 6,25 se po šesti minutách zkalí. V polykondenzaci se pokračuje 1,5 hodiny při 90 až 95 °C. Během této doby klesne pH hodnota na 5,85. Potom se za horka zfiltruje, promyje demineralizovanou vodou a vysuší. Výtěžek: 173 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

1000 g kopolymeru, 4 g MF-polykondenzátu, 4 g 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxybenzyl)-benzenu a 4 ml 0,1% roztoku uhličitane sodného se homogenizuje, jak bylo uvedeno v příkladu 1b, vytlačí na extrudru a dále zpracuje. Získaný produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 3,1 % své váhy. Jeho stabilita je mnohem lepší než stabilita srovnávacího produktu bez melamin-formaldehydového polykondenzátu.

Srovnávací pokus 4

1000 g kopolymeru a 4 g 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxybenzyl)benzenu se homogenizuje, vytlačí na extrudru a dále zpracuje, jak bylo uvedeno v příkladu 1b. Srovnávací produkt ztrácí při dvouhodinovém zahřívání na 220 °C na vzduchu 11,5 % své váhy.

Příklad 12

a) Výroba melamin-formaldehydového polykondenzátu

Směs, sestávající z 252 g melaminu (2,0 mol), 211 g 37% formaldehydového roztoku (2,6 mol formaldehydu) a 1000 ml demineralizované vody se za míchání 30 minut zahřívá (konečná teplota 90 °C), náčež má pH hodnotu 7,5. Potom se předkondenzát smísí s asi 60 až 70 °C teplým roztokem 6,6 g želatiny (DAB 7), 1,65 g natriumkarboxymethylcelulózy (průměrný stupeň substituce 0,7, viskozita ve 2% roztoku, měřeno podle Höpplera při 20 °C je 29 cP), 3,8 ml 10% kyseliny sírové a 515 ml demineralizované vody. Směs má pH hodnotu 6,5. Ná sada se zkalí po asi 5 minutách. V polykondenzaci se potom pokračuje 1,5 hodiny při teplotě mezi 90 °C a 100 °C. Dále se suspenze, která má pH hodnotu 5,8 upraví přídatkem 5 ml 10% KOH na pH 8,1 a za horka zfiltruje. Polykondenzát se důkladně promyje a poté vysuší. Výtěžek: 296 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

6000 g kopolymeru, 24 g MF-polykondenzátu, 24 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátu a 24 ml vodného 0,1% roztoku uhličitanu sodného se mísí, vytlačí na extrudru a dále zpracuje jak bylo uvedeno v příkladu 1b. Po extruzi se povlak, vytvořený na průzoru prvního vakuového hrdla, zváží a kromě toho se stanoví jeho obsah dusíku. Váha povlaku: 9,2 mg, obsah dusíku: 0,0 %.

Těkavé, avšak lehce kondenzovatelné produkty v granulátu se určí následujícím způsobem: 10 g granulátu se zahřívá po dobu 2 hodin v sublimační aparatuře při asi 0,8 torru v hliníkovém bloku, vytápěném na 250 °C. Vnitřní teplota dosahuje asi 217 až

220 °C. Povlak na chladicím čepu se zváží a stanoví se v něm dusík. Váha povlaku: 9,4 mg; obsah dusíku: 0,55 %. Chování granulátu při tuhnutí se určuje popsanou DSC metodou. Doba tuhnutí: 35,0 sek.

Srovnávací pokus 5

a) Výroba ve vodě rozpustného melamin-formaldehydového polykondenzátu

Podle příkladu z DT-OS 1 694 097 se 10 g melaminu, 2 g triethanolaminu a 6 ml 30% formalinu ve 150 ml vody vaří po dobu 30 minut. Obsah pevných látek ve vodném roztoku, určený 5hodinovým sušením při 65 °C/20 torrech činí 7,9 %.

b) Výroba tvarovací hmoty za použití shora popsaného polykondenzátu

Smísí se 2000 g kopolymeru se 101 g vodného roztoku melamin-formaldehydového polykondenzátu (odpovídající 8 g polykondenzátu) a voda se odstraní sušením při asi 65 °C/20 torrech. Potom se přimísí 8 g hexandiol-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátu. Mísení a následující vytlačování na extrudru, jakož i další zpracování se provádí, jak je uvedeno v příkladu 1b. Po extruzi se nános, který se vytvořil na průzoru prvního vakuového hrdla zváží, a kromě toho se stanoví jeho obsah dusíku. Váha povlaku: 95 mg; obsah dusíku: 64,0 %.

Stanovení těkavých podílů v 10 g granulátu se provádí, jak je popsáno v příkladu 12b. Váha povlaku na chladicím čepu: 18,3 miligramu; obsah dusíku: 26,6 %.

Chování granulátu při tuhnutí se stanovuje popsanou DSC-metodou. Doba tuhnutí: 49,8 sek.

Srovnání výsledků příkladu 12 a srovnávacího pokusu 5:

	melaminový sublimát z 1 kg POM extrudro- vém průzoru	melaminový sublimát z 10 g POM (sublimační test)	doba tuhnutí
Příklad 12	0,0 mg	0,08 mg	35,0 sek.
srovnávací pokus 5	45,6 mg	7,30 mg	49,8 sek.

Uvedená množství jsou vypočtena z obsahu dusíku v povlaku.

Příklad 13

a) Výroba polykondenzátu z melaminu, diamidu kyseliny isoftalové a formaldehydu

Směs 100,8 g melaminu (0,8 molu), 324 g 37% roztoku formaldehydu (4 moly) formaldehydu, 5,1 g želatiny (jakost podle německého lékopisu DAB 7) a 3760 ml odso-

lené vody se zahřívá na teplotu 75 °C, pomocí 2 N louhu sodného se nastaví pH na hodnotu asi 9 a pak se nechá po dobu 30 minut reagovat. Do čirého roztoku se vmíchá 32,8 g (0,2 molu) diamidu kyseliny isoftalové, který se během několika minut rozpustí. Po další reakční době 30 minut se nastaví pH na hodnotu 6,0 2 M kyselinou sírovou. Asi po 7 minutách se ná sada zkalí vypadávajícím polykondenzátem. Po zvýšení teploty na 100 °C pokračuje se v reakci po dobu dalších 90 minut. Nato se provede neutralizace 2 N louhem sodným,

zfiltruje se produkt a vysuší se. Výtěžek činí 162 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

1000 g kopolymeru, 4 g výše uvedeného MF-kopolykondenzátu, 4 g amidu kyseliny N,N'-hexamethylen-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionové a 2 ml 0,1% vodného roztoku uhličitanu sodného se homogenizuje, lisuje na výtlačném lise a dále zpracovává postupem, jak uvedeno v příkladě 1b. Získaný produkt ztrácí po dvouhodinovém zahřívání na teplotu 220 °C na vzduchu 1,7 % své hmotnosti.

Příklad 14

a) Výroba polykondenzátu z melaminu, difenylaminu a formaldehydu

Směs 63 g melaminu (0,5 molu), 8,5 g difenylaminu (0,05 molu), 178 g (37% roztoku formaldehydu (2,2 molu formaldehydu), 2,5 g želatiny, 2000 ml odsolené vody

a 4 ml 2 N louhu draselného se míchá po dobu 30 minut při teplotě 75 °C. Potom se pH čirého roztoku nastaví 2 N kyselinou sírovou na hodnotu 6,0. Asi za 5 minut se násada zakalí vypadávajícím polykondenzátem. Po zvýšení teploty na 90 °C se v kondenzaci pokračuje po dobu dalších 90 minut. Nato se neutralizuje 2 N louhem draselným, filtruje se a suší se získaný produkt; výtěžek činí 99 g.

b) Výroba tvarovací hmoty podle vynálezu

985,0 g kopolymeru (se 2,53 % nestabilních, popřípadě těkavých podílů), 40,0 g výše uvedeného MF-kopolymerizátu, 0,01 g N,N'-bis-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionylhydrazinu (odpovídá podílu 0,001 % v hotové tvarové hmotě) a 8 ml 0,2% roztoku uhličitanu sodného se postupem uvedeným v příkladě 1b homogenizuje, lisuje výtlačným lisem a dále zpracovává. Získaný produkt po dvouhodinovém zahřívání na teplotu 220 °C na vzduchu ztrácí 8,6 % své hmotnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvarovací hmoty na základě polyoxymethylenu, melamin-formaldehydového polykondenzátu, antioxidačního činidla, jakož i popřípadě jiných obvyklých přísad do polyoxymethylenových tvarovacích hmot, vyznačující se tím, že obsahuje 0,001 až 30 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost tvarovací hmoty, jemně částicového, zesítěného, ve vodě nerozpustného

sráženého polykondenzátu, vyrobeného z formaldehydu a melaminu nebo nejméně 80 molárních % melaminu a nejvýše 20 molárních % jiných zakondenzovatelných substancí, přičemž molární poměr formaldehydu k melaminu, popřípadě směsi z melaminu a jiných zakondenzovatelných substancí je mezi 1,2:1 a 10,0:1.