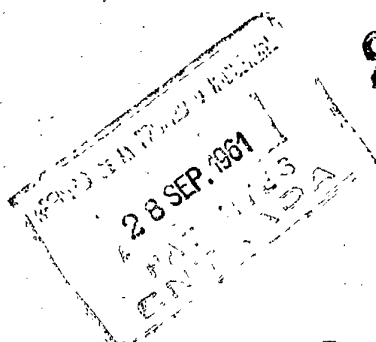


270805



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la fabricación de polioximetilenos de alto peso molecular"

=====

Solicitante:

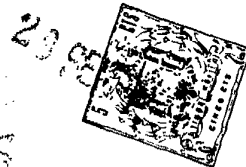
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en:
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Al actuar un medio ácido sobre el formaldehído, se produce en forma conocida el éster del hidrato de formaldehído, así por ejemplo, con anhídrido acético se produce el diacetato de metilenglicol.

5.

En parecida forma por reacción sencilla se



obtiene también por el formaldehído en medios alcalinos, el éster etílico del ácido orto-fórmico y especialmente en presencia de ácidos fácilmente solubles, derivados líquidos del éter dimetilico del metilenglicol.

5.

La obtención del formaldehído polimerizado aprovechable, con el empleo de la mencionada solución como medio reactivo, no es posible hasta la fecha, aunque tal procedimiento nos pueda reportar sensibles ventajas técnicas.

10.

La patente previa (Registro F 27 733 IV b/390) es un procedimiento según el cual tanto los anhídridos ácidos de ácidos orgánicos o sus compuestos, como los medios de solución alcalinos como por ejemplo ésteres del ácido orto-fórmico, monómeros y formaldehídos altamente purificados y prácticamente libres de agua, pueden ser polimerizados en polioximetilenos de alto peso molecular si se pone cuidado de que sean eliminadas en su mayor parte las huellas, de los productos de hidrólisis de los medios empleados para la reacción.

15.

20.

Se ha sabido que el polioximetileno de alto número de moléculas, también se obtiene del formaldehído relativamente impuro, en forma sencilla, tanto en soluciones ácidas como alcalinas que contengan compuestos de estaño bivalentemente polimerizado.

25.

Para ello los catalizadores pueden ser añadidos poco a poco al principio a los medios de polimerización en abundante cantidad.

30.

Muestra el procedimiento según el invento,



que una serie de dos o más compuestos de metales bivalentes o polivalentes, por ejemplo, Cobre, Cadmio. Zinc, Hierro, Cobalto, Nikel, Estaño tetravalente y Titanio, en el sistema de polimerización con formaldehído relativamente impuro (en medios ácidos y alcalinos) pueden polimerizar el formaldehído si se verifican reacciones con rotura de cadena como sucede por las impurificaciones producidas por los medios de polimerización empleados, mucho mas frecuentes que las de la polimerización con compuestos de estaño bivalente. Se recogen allí polimerizados que no son interesantes tecnicamente.

Por el sistema de trabajo según el invento, se consigue no solamente que se retrase la rotura de cadenas originada por las impurezas del formaldehído sino también el eliminar la acción desventajosa de los productos de hidrólisis del medio reactivo de modo que ninguna parte digna de mención se halle en los polioximetilenos de bajo peso molecular.

Con el empleo de anhídrido acético para concentraciones ácidas con ácido acético libre de 3 a 10%, puede lograrse formaldehído polimerizado.

Este resultado es especialmente sorprendente, porque en los procedimientos hasta la fecha bajo las condiciones establecidas antes, se obtienen polioximetilenos de bajo peso molecular, cuya viscosidad interior es menor de 0,35 (medida en dimetilformamida a 150°C en solución al 0,5%), sin poseer ninguna característica técnica interesante.

Por el contrario, en el procedimiento se-



gún el invento, con un contenido de agua del gas de formaldehído, de 0,3 a 0,8% y un contenido en ácido del anhídrido acético de 0,4 a 0,9%, se obtienen polioximetilenos de alto peso molecular, con viscosidades interiores de 0,6 a 1,9, que corresponden a los pesos moleculares medios desde aproximadamente 30.000 a 120.000.

5.

Concentraciones sensiblemente altas de ácido acético, como antes se menciona, pueden según los procedimientos del invento molestar perceptiblemente, porque por ejemplo con anhídrido acético técnico de 3 a 5% de ácido acético libre en procedimientos de polimerización para suspensiones aproximadas del 10% originan resultados aproximadamente del 30 al 50% de ácido acético libre obtenido del formaldehído polimerizado.

10.

15.

Ejemplos de catalizadores según el invento son las sales de estaño bivalente con ácido acético, ácido propionico, ácido butírico, ácido etilcapronico-2, ácido caprónico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido bencénico, ácido de bejuí, ácido salicílico, ácido fenilacético, ácido ciclohexanocarbónico, u otros ácidos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos, con por lo menos 2 átomos de carbono, que pueden ser substituidos por halógenos por ejemplo, de los grupos nitro éteres hidroxidos, y hidroxialquil.

20.

25.

También las bases de sales metálicas pueden ser empleadas.

30.

La basicidad de estas sales puede ser defi-



270805

nida como sigue.

Basicidad (B) = $\left(\frac{M}{E} - 1\right) 100\%$, en la cual M significa el número del equivalente en metal, y E el número del equivalente orgánico contenido en 100 gramos de muestra.

5.

La basicidad de las sales empleadas, puede oscilar entre amplios límites. Preferentemente se emplean las sales con basicidades de 5 a 20%. Estas sales contienen por tanto los metales con un exceso del 5 al 20% calculado sobre el teórico, para desarrollar las cantidades necesarias de átomos de hidrógeno del ácido en los ácidos orgánicos, habiéndose mostrado como ideales la serie de bases de sales de los estaños bivalentes, en las cuales B tiene un valor comprendido entre 10 y 20%.

10.

15.

También son utilizables además los enlaces orgánicos de metales de estaño bivalente, como por ejemplo el difenil.

20.

Se utilizan las soluciones coloidales muy finas producidas por hidróxidos de estaño bivalente, como pueden estarlo por la hidrólisis de las sales de estaño II de ácidos carbonicos orgánicos en Dioxano con contenido de agua.

25.

También se usan las sales de estaño II de ácidos relativamente fuertes, como por ejemplo la sal de estaño II del ácido di-n-butilnaftalinsulfónico,

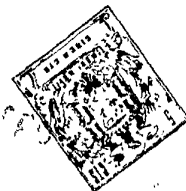
Muy poco o completamente inservibles son por el contrario los haloideos y el hidroxilhalogenuro del estaño bivalente.

30.

Las sales metálicas empleadas según el in-



5. viento, se fabrican facilmente según el procedimiento conocido, en el cual se trasladan los hidroxidos metálicos correspondientes con ácido carbónico a un medio de solución orgánico, o los correspondientes halogenuros metálicos puede ser llevados a reaccionar con los ácidos orgánicos en presencia de NaOH concentrado o KOH, siendo el agua contenida en los últimos precipitados, ventajosamente azeotrópica, destilada con ayuda de un medio de disolución orgánica, como Benzol o Toluol.
10. La fabricación de bases de sales con deseados valores B (pequeños o mayores del 100%) es facilmente realizable según las prescripciones alemanas 1086 704.
15. Para la ejecución de los procedimientos de polimerización, según el invento, puede ser introducido el formaldehido poco a poco en el medio de polimerización (el cual como se ha dicho consta de un medio de solución ácido o alcalino).
20. Se combina el formaldehido circulante con un catalizador que se conduce fresco. En general se trabaja con una cantidad de 0,0007 a 0,01 mol. preferible de 0,002 a 0,006 mol. de estabilizador por mol. de formaldehido, en tanto termina la polimerización en medios ácidos, mientras que se trabaja en la polimerización en medios alcalinos ventajosamente con concentraciones sensiblemente pequeñas, preferiblemente de 0,0001 a 0,002 mol. de catalizador por mol. de formaldehido.
25. Es de gran importancia para la bondad
- 30.



rendimiento y peso molecular del polioximetileno producido, que en su principio la polimerización por litro de la solución ácida reaccionante sobrepase un límite inferior de la concentración del catalizador de aproximadamente 2×10^{-3} mol. para mantener el polioximetileno obtenido, libre de impurezas, de bajo peso molecular.

5. Los catalizadores se emplean preferentemente en forma de soluciones de 0,01 a 2%, por ejemplo de anhídrido acético, acetato de etilo y cloruro de metileno, pero también de hidrocarburos aromáticos como toluol.

10. Las numerosas sales de estaño bivalente, por ejemplo las sales de los ácidos orgánicos del carbono con más de 2 átomos de éste, en acciones largas y continuadas, por ejemplo en los calentamientos en presencia de anhídridos acéticos, pueden ser obtenidas fácilmente con soluciones relativamente fuertes de acetato de estaño II, empleandolas ventajosamente en la polimerización con el anhídrido acético, solamente en concentraciones de sales de estaño II que no dan lugar a una precipitación del acetato de estaño II fuertemente soluble.

15. Son preferibles las concentraciones de catalizadores en anhídrido acético de aproximadamente 0,1 a 0,3%.

20. Los catalizadores empleados en el transcurso de la polimerización, deben de ser dosificados a ser posible proporcionalmente a la duración

30.

200
270805



total de la polimerización mencionada. Comprensiblemente para esto la velocidad de suministro de los catalizadores, es variable y se gradua según la velocidad de la corriente con el formaldehído conducido al recipiente de polimerización.

5.

Se emplea ventajosamente aproximadamente el 30 a 70% de las cantidades restantes, disueltas por ejemplo en anhídrido acético o toluol, dosificando por bomba el intervalo total del tiempo de polimerización.

10.

La concentración primaria del catalizador y su posterior dosificación proporcional, significa que se produce la acción catalítica por la introducción del formaldehído impurificado, y después por los medios de solución ácida, por ejemplo anhídrido acético con 0,4 a 0,6% de ácido acético que contiene cantidades relativamente altas de catalizadores extraños.

15.

Esta acción catalítica de los catalizadores extraños, a consecuencia de la alta actividad de los catalizadores del invento, no tiene prácticamente importancia en tanto que se provean estas sales en cantidades suficientes y mas tarde sean conducidas al principio de la polimerización.

20.

Así se evita la formación en los polimerizados de productos de peso molecular relativamente bajo.

25.

Para la ejecución del procedimiento del invento, se puede emplear formaldehído relativamente impuro, de 0,3 a 0,9% de contenido de agua.

30.



Preferiblemente se puede trabajar con un formaldehído que esté impurificado por un contenido de agua de 0,6 a 0,8%.

5. El formaldehído puede contener además como impurezas, el ácido formico, el formiato de metilo y el formaldehído dimetilacetato, en cantidades totales hasta de 0,5% y metanol en cantidades de hasta 0,7%.

10. Un formaldehído de este grado de pureza, puede ser fabricado de forma sencilla sin que pueda ser liberado del agua con un sistema de refrigeración con bajas temperaturas; también procede efectuar además la limpieza posterior del formaldehído por medio del lavado con soluciones orgánicas. Una buena base para la fabricación de formaldehído es:

15. Paraformaldehído con contenido de agua del 3 a 4% que en presencia de un portador de gas como nitrógeno, en substancia o en soluciones indiferentes orgánicas muy calientes se descompone térmicamente. Se utilizan después gases de fabricación del formaldehído que primeramente según procedimientos conocidos pueden ser llevados a un contenido de agua de aproximadamente 3 a 4%. Se elimina la cantidad principal de agua a temperaturas comprendidas entre más 3 y 30°C, efectuando una purificación por medio de una polimerización previa.

20. Con ello se evita la gran disminución del rendimiento que tiene lugar con temperaturas bajas

25.

30.



puesto que los polimerizados contienen cantidades de agua relativamente altas.

Por ejemplo se consigue obtener polimerizados previos que contienen una pequeña parte, aproximadamente el 20 por ciento en peso, y una parte principal (aproximadamente 80%) de 10 a 12 por ciento en peso de agua, y que practicamente tienen las mismas características que los usuales del comercio, llamados Paraformaldehidos facilmente solubles.

5.

10.

Los polimerizados previos, toman solamente una parte de aproximadamente 20 a 25% de los paraformaldehidos empleados para la pirólisis, de modo que se puede emplear el paraformaldehido de aproximadamente 75 a 80% para la fabricación de los polioximetilenos de alto peso molecular.

15.

La purificación se inicia en aparatos corrientes y se puede continuar facilmente pudiendo ser eliminados mecanicamente los polimerizados previos de muy bajo peso molecular y ricos en agua; con ello es impedido también su posterior envejecimiento para los productos de alto peso molecular y un nuevo suministro de agua a los vapores del formaldehido.

20.

Logicamente pueden ser polimerizados también formaldehidos sensiblemente puros según el procedimiento del invento.

25.

Se obtienen entonces polioximetilenos de muy altos pesos moleculares que a consecuencia de su alta viscosidad de fusión, son dificiles de

30.



270805

trabajar.

5. Para la ejecución del procedimiento del invento en medios ácidos, son adecuados generalmente los anhídridos de ácidos alifáticos, cicloalifáticos, y aromáticos y otros anhídridos orgánicos como el anhídrido acético, el anhídrido propionico, el anhídrido butírico, el anhídrido estearico, el anhídrido benecénico, así como los derivados sustituidos de estos anhídridos ácidos, mezclas conjuntas de estos, y además anhídrido maleico y anhídrido succínico,
- 10.

15. En tanto que los llamados anhídridos de ácidos sean sólidos, se pueden emplear en solución en medios orgánicos de solución indiferente, para la polimerización.

20. Preferiblemente se emplea el anhídrido acético, puesto que él demuestra en la segunda fase de la reacción ácida, su capacidad para reaccionar y por otro lado es especialmente adecuado como medio de polimerización a causa de su baja temperatura de solidificación.

También el anhídrido acético puede ser empleado mezclado con soluciones orgánicas e inertes.

25. Como soluciones inertes orgánicas se consideran los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y aralifáticos, hidrocarburos halogenados, ésteres de ácidos alifáticos con alcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y éteres de alcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos.
- 30.



cos, y en cantidades de hasta aproximadamente 100 % de anhídrido acético.

Como medios de solución inerte, son por ejemplo, el Benzol, Toluol, acetato de etilo, cloruro de metilo y Di-isopropilbenzol.

5.

Para la ejecución del procedimiento según el invento, en presencia de medios alcalinos, son empleados preferentemente los ésteres orto-fórmicos, como el metilester, etilester y propilester, o mezclas del llamado orto-ester con formaldehido-dimetilacetal, formaldehido-dietilacetal, formaldehido-dipropilacetal, etilenglicol formaldehido o los como la acetona, metanol, etanol y propanol,

10.

También pueden emplearse los ésteres del ácido tetraetilsilícico, o metilester, para la ejecución de la polimerización.

15.

La polimerización puede ser efectuada en una zona de temperaturas comprendida entre - 120° y + 40°C, siendo sin embargo mas ventajoso trabajar a temperaturas entre - 15 y + 15°C.

20.

La velocidad de la corriente en el recipiente de polimerización con el formaldehido, es variable, y se establece según la velocidad de la pirólisis y de la conducción de la temperatura en el recinto de polimerizar.

25.

Para disminuir el peso molecular pueden emplearse en combinación con los catalizadores nombrados (especialmente sales de estaño II) otras sales metálicas como las del cobre bivalente, níquel, hierro, cobalto, calcio, magnesio y sodio,

30.

270805



5. especialmente con ácidos orgánicos alifáticos, ciclo-alifáticos, aralifáticos y aromáticos, como el ácido acético, el propionico, el etilpropionico, el etilpropionico-2, el ciclohexano, el fenilacetico, y el bencenico, y uniones metalorganicas como Butilitio, trietilaminio, trifenilaluminio, defenilaluminio, fosfina, enlaces de Grignard, como bromuro de fenilmagnesio o sales complejas de metales polivalentes como por ejemplo acetilacetato o sales del ácido tio-carbámico.
- 10.

Preferiblemente son empleadas las combinaciones suplementarias en cantidades de 10 a 60 por ciento en peso obtenidas con catalizadores según el procedimiento del invento.

15. Además pueden ser añadidas bases terciarias, como piridina, tri-n-butilamina, N-metil-morfolina, N-metil-piperidina, y algunas más en la polimerización del formaldehido con catalizador de estaño II, para disminuir el peso medio molecular de los polimerizados hallados.
- 20.

Para ello hay que tener cuidado de no sobrepasar las cantidades molares en base a las del enlace Sn-II porque sino pueden producirse daños en la marcha de la polimerización que pueden conducir a una desactivación de la catalisis del Sn-II.

25. Para evitar tales efectos nocivos hay que procurar mantener el anhídrido acético, lo más libre posible de ácidos fuertes como H_2SO_4 , HCl y SO_2 .
- 30.



Además en caso determinado, deben los portadores de gas estar lo más libres posible de oxígeno, así como de huellas de impurezas básicas.

5. Después de terminar la polimerización, pueden ser añadidos en tanto hayan polimerizado los medios ácidos de la solución, a altas temperaturas por ejemplo de 90 a 160°C y preferentemente a 120 - 140°C y en caso dado también bajo presión,
10. los catalizadores ácidos como bases terciarias, trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, piridina, N-metilmorfolina, N.N-dimetilpiperazina, acetato de sodio, acetato de potasio, y fosfato de sodio secundario, en cantidades de hasta 20 y preferiblemente de 0,5 a 5 por ciento en peso sobre los polioximetilenos.
- 15.

Pueden ser acidificados por ejemplo según el procedimiento de las patentes alemanas con registro: F 27 489 IV/39c o F 27 918 IV/39c.

20. En cambio si se polimeriza en medios de solución alcalina, es conveniente añadir para la obtención de la alcalinidad en la polimerización, catalizadores como por ejemplo nitrato de amonio, trifluoruro de boro, en éter, tetrahidrofurano o dioxano, sal de oxonio como trietilfluoborato de oxonio y demás.
- 25.

Para ello se opera por el sistema conveniente según las indicaciones de la patente alemana registrada con el número: F 27 116 IV/39d.

30. Tanto en la polimerización como en la



acidificación, es lo más conveniente emplear sobre una parte en peso de formaldehído de aproximadamente 5 a 20, preferiblemente 7 a 12 partes en volumen de medios reactivos.

5. Los procedimientos del invento, permiten tanto la polimerización del formaldehído para polioximetilenos de altos pesos moleculares, como también su estabilización por acidificación, o acidificación en un mismo sistema reactivo en el

10. cual fácilmente en la segunda parte de la reacción se elige una acidificación completa o la necesaria elevación de temperatura de alcalinidad, que garantiza un transporte del grupo final y conduce a la estabilización del polioximetileno.

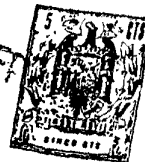
15. Este sistema de trabajo lleva consigo la sensible ventaja de que la estabilización del polioximetileno primario puede ser efectuada rápidamente y sin cambio de los medios de solución.

20. Esta circunstancia es de especial interés. Para ello se proporciona la posibilidad de transformación de los grupos finales pues sino en la superficie superior del polioximetileno se producirían cristales heterogeneos.

25. Por otro lado según el procedimiento del invento, se obtiene la separación de grandes cantidades en medios indiferentes de solución orgánica, así como la sequedad del polioximetileno sin estabilizar.

30. Una gran ventaja posterior, del procedimiento del invento frente a los procedimientos

270805



de polimerización empleados hasta la fecha, consiste en que pueden ser polimerizados los formaldehidos relativamente impuros en forma sencilla y económica, prácticamente cuantitativos de polioximetilenos de alto peso molecular.

5.

Otra sensible ventaja consiste en la fácil accesibilidad de los formaldehidos impuros empleados para la polimerización.

10.

A consecuencia de ello puede continuarse el procedimiento sin grandes dificultades.

Los productos fabricados por el procedimiento del invento, y los polioximetilenos estabilizados por los sistemas antes mencionados, pueden ser trabajados con y sin añadidos de otras sustancias para materiales artificiales, tales sustancias son por ejemplo estabilizadores, antioxidantes, materias de relleno, pigmentos y demás.

15.

En los ejemplos siguientes las partes que figuran son partes en peso en tanto que no sean rectificadas.

20.

EJEMPLO - 1.

200 partes de para-formaldehido con un contenido de agua de 3,5% en substancia con un portador de calor indiferente como el Di-isopropilbenzol o polipropilenglicol de peso molecular 2000 son depositados en un matraz de tres cuellos descomponiendose termicamente a 120 - 150°C.

25.

El matraz de 3 cuellos está provisto de un agitador, un tubo de conducción para nitrógeno, un termometro y un tubo de escape para los vapores

30.



de formaldehído que se producen.

5. El tubo de escape posee una pendiente de aproximadamente 30° u está unido a una pieza de tres derivaciones con un pequeño matraz redondo de 500 cm³ y un tubo vertical ascendente de 30 cm. de longitud y sección transversal de 2 cm.

10. El pequeño matraz redondo y el tubo, sirven para la admisión de los polimerizados previos con un contenido de agua de 18 - 20 es decir, 9 - 12 por ciento en peso.

15. El tubo se mantiene a una temperatura de 20° a 30°C (Contenido de agua del formaldehído: 0,65%. Rendimiento en gas de formaldehído 77%),

20. Los vapores de formaldehído que abandonan el tubo vertical, son conducidos sin purificación y enfriamientos posteriores sobre unos tubos de entrada en un recipiente de polimerización, que está provisto de un dispositivo mecánico de agitación para los tubos de entrada, así como para la mezcla reactiva, y después por un tubo de desagüe de gas y por un embudo graduado de gotas para el añadido de la solución del catalizador.

25. En el recipiente de polimerización se encuentran 1000 partes en volumen de anhídrido acético, con un contenido de ácido acético libre del 0,44%.

30. El recipiente de polimerización es mantenido entre aproximadamente -12° a + 10°C. Al



370805

- principio de la polimerización, son añadidas 25 partes de sal de estaño II del ácido etilcapronico-2, después durante un plazo de 150 minutos son disueltos 0,5 partes del mismo catalizador
5. en 200 partes en volumen de anhídrido acético, a una velocidad aproximada de 1,2 partes en volumen, de gotas por minuto.
- Después de 150 minutos la polimerización está terminada.
10. A la suspensión obtenida se añaden después 400 partes en volumen de anhídrido acético y 3 partes de acetato de sodio. Se calienta la mezcla reactiva a 13°C y se mantiene 5 horas a esta temperatura. El polioximetileno-diacetato
15. es aspirado a un frasco de filtrar en vacío con acetona y agua, y finalmente lavado con acetona y secado en vacío a 40°C.
- Se obtiene así un polioximetileno blanco, de alto peso molecular con una viscosidad de
20. 1,35 (medida en solución del 0,5% de dimetilformamida o butirolacetona a 150°C) con un rendimiento de 140 partes = 96% sobre formaldehído polimerizado en el recipiente de reacción (145 partes).
25. EJEMPLO - 2.
- Se opera de la misma forma y procedimiento que en el ejemplo 1.
- Después que está terminada la polimerización, el polimerizado es aspirado al frasco de
30. filtrar en vacío, lavado con anhídrido acético des-



270805

- pués y liberado del catalizador no combinado. El polimerizado blanco y puro es agitado con 1.700 partes en volumen de anhídrido acético y 2 partes de acetato de sodio para formar pasta. Se calienta la mezcla reactiva a 138°C y se tiene 5 horas a esa temperatura. El acetato de polioximetileno es aspirado y luego lavado con acetona, agua y luego otra vez acetona, y secado en vacío a la temperatura de 40°C. Se obtiene así un polioximetileno de alto peso molecular con una viscosidad de 1,4 (medida a 150°C en butirolacton en solución al 0,5%). Rendimiento: 141 partes.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3.

- Se efectúan, como los procedimientos del ejemplo 1, con la diferencia sin embargo de que se emplea un anhídrido acético de solo 0,02 de ácido acético libre, y como solución de catalizador se añade en el recipiente de polimerización una solución de 2 partes de octoato de estaño II y 5 partes en volumen de acetato de etilo. Después de la polimerización y acetificación obtenida según el ejemplo 1, se obtiene un polioximetileno de alto peso molecular con una viscosidad de 2,5 (medida en Dimetilformamida o butirolacton en solución al 0,5% a 150°C) Rendimiento: 130 partes de polioximetileno de alto peso molecular.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO - 4.

- Se actúa como en el ejemplo 3, con lo cual el medio de polimerización consta de 500 par-
- 30.



tes en volumen de anhídrido acético y 500 en volumen de cloruro de metileno y 2 partes de octoato de estaño II.

5. Después de la polimerización, eliminación del cloruro de metileno y acetificación obtenida con piridina como catalizador, se logra un polioximetileno de alto peso molecular con una viscosidad de 2,2 (medida en butirolacton a 150°C en solución al 0,5%) Rendimiento: 128 partes de polioximetileno de alto peso molecular.
- 10.

EJEMPLO - 5.

- Se opera como en el procedimiento del ejemplo 3, empleando sin embargo como catalizador acetato de estaño II, que se fabrica de la siguiente manera del octoato de estaño II: 3 partes de octoato de estaño II en 100 partes en volumen de anhídrido acético, se calientan hasta ebullición. Después de enfriar, precipita el acetato de estaño II en forma voluminosa y después de la filtración es disuelto en anhídrido fresco en ebullición y añadido al recipiente de polimerización.
- 15.
- 20.

- Después de la polimerización y acetificación según el ejemplo 1, se obtiene un polioximetileno de alto peso molecular con una viscosidad de 1,78 (medida en butirolacton en solución al 0,5%) Rendimiento: 110 partes de polioximetileno de alto peso molecular.
- 25.

EJEMPLO - 6.

30. Se procede como en el ejemplo 1, em-

270805



5. pleando sin embargo como medio de polimerización 1000 partes de anhídrido propionico con un contenido de 0,39% de ácido propionico libre. Después de la polimerización y acetificación obtenida según el ejemplo 1, con acetato de sodio como catalizador se obtiene un polioximetileno de alto peso molecular con una viscosidad de 1,43 (medida con butirolacton a 150°C en solución al 0,5%) Rendimiento: 105 partes de polioximetileno de alto peso molecular.
- 10.

EJEMPLO - 7.

15. Se procede como en el ejemplo 1, empleando como medio de polimerización 1000 partes de una mezcla compuesta de 500 partes de anhídrido acético con un contenido de 0,42% de ácido acético libre, 200 partes de anhídrido benzoico y 300 partes de acetato de etilo, que se disuelve en 2 partes de octoato de estaño II. Después de la polimerización, trabajando como en el ejemplo 2, y acetificación con anhídrido acético fresco, se obtiene un polioximetileno de alto peso molecular con una viscosidad de 1,1 (medida al butirolacton a 150°C en solución al 0,5%) Rendimiento: 95 partes de polioximetileno.
- 20.

25. EJEMPLO - 8.

Se trabaja como en el ejemplo 1, empleando un anhídrido acético con un contenido de ácido acético libre de 0,2% y los siguientes catalizadores.

270805



- a) 2 partes de oleato de estaño II.
- b) 3 " hexahidroftalato de estaño II.
- c) 2 " de una sal de estaño II del ácido hidroxibenzoico-2 y ácido benzoi-co terciario 5 y butilbenzoico.
- 5. d) 3 " de sal de estaño II del ácido tetra-propenilsuccínico de difenilestaño
- e) 2 " de difenilestaño
- f) 3 " de hidroxido de estaño finamente di-vidido producido del octoato de es-taño II, y 100 partes en volumen de Dioxano y 1 parte en volumen de agua.
- 10. g) 2 " de sal de estaño II del ácido Di-n-butyl-naftalin-sulfónico.

15. Después de la polimerización, acetifica-ción y tratamiento según el ejemplo 1, se obtienen los polioximetilenos establecidos en la tabla, con las viscosidades que se expresan en ella (medidas en butirolacton a 150°C en solución al 0,5%).

20.	<u>CATALIZADOR</u>	<u>VISCOSIDAD</u>	<u>RENDIMIENTO</u>
	a)	2,5	125 partes
	b)	1,63	108 "
	c)	1,78	100 "
	d)	1,59	114 "
25.	e)	1,99	104 "
	f)	1,15	85 "
	g)	1,85	109 "



270805

EJEMPLO - 9.

Se procede como en el ejemplo 1, sirviendo como medio de polimerización el medio de acetificación, éster etílico del ácido orto-formico.

5. Para 1000 partes en volumen del orto-éster, se emplean 0,3 partes de octoato de estaño II para la polimerización. Después de terminada ésta se filtra y se lava el polimerizado con acetona, secando después en vacío a 40° obteniéndose así 150 partes
10. de polioximetileno de alto peso molecular con viscosidad de 2,2 (medida en butiroacton a 150°C y en solución al 0,5%) cuyos grupos finales constan de más de 50% de grupos hidroxilos.

- En cambio si después de terminada la polimerización no se filtra, sino que se acetifica
15. en presencia de muestras catalíticas de éter de borotrifluorohídrico, permanece 3 horas a 150° según el procedimiento de la patente alemana F 27 116 IV/39d, se obtiene un polioximetileno de aproximadamente
20. 70% alcalino de alto peso molecular con viscosidad de 1,1 (medida al butirolacton a 150° en solución al 0,5%) Rendimiento 88 partes.

EJEMPLO 10.

- Se opera como en el ejemplo 9, empleando
25. como medio de polimerización a) partes en volumen de dimetilacetato formaldehído b) 500 partes en volumen de dimetilacetato formaldehído, c) 500 partes en volumen de dimetilacetal formaldehído, 250 partes en volumen de diisopropileter y 250 partes
30. en volumen de éster etílico del ácido acético.



279905

Catalizador para la polimerización se usa 0,3 partes de octoato de estaño II.

El formaldehído empleado para la polimerización posee un contenido de agua de 0,72%. A pesar del mayor contenido de agua de los gases de formaldehído empleados y a pesar de la alta concentración de las mezclas alcalinas de a) y c) se obtiene sin rotura de cadena anticipada el polioximetileno de alto peso molecular.

5.

10.

MEDIOS DE POLIMERIZACION	VISCOSIDAD	RENDIMIENTO
Mezcla a)	2,3	145 partes
b)	1,9	130 "
c)	2,4	142 "

15.

EJEMPLO - 1.

Para disminuir el peso medio molecular de los diacetatos de polioximetileno de muy alto peso molecular obtenidos según el ejemplo 3, se opera de forma igual que en el ejemplo 3 citado, empleando sin embargo comocatalizadores suplementarios los siguientes reactivos:

- 20.
- 25.
- a) 0,1 partes de acetato sódico
 - b) 0,5 " octoato de zinc y 0,5 partes de ester isopropílico del ácido antimónico
 - c) 0,1 " de tri-n-butylamina.

30. Después de la polimerización, acetificación y preparación según el ejemplo 1, se obtiene



270305

el polioximetileno de alto peso molecular con los siguientes y fuertemente reducidos valores de la viscosidad (medidas en butirolacton a 150° C en solución al 0,5 %):

5.	AÑADIDO	VISCOSIDAD	RENDIMIENTO
	-	2,5	120 partes
	a)	0,84	89 "
	b)	1,45	110 "
	c)	1,08	105 "

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos solicitudes de Patente presentadas en Alemania con fechas de 29 de septiembre de 1.960, nº F 32 227 IVb/39c y 5 de mayo de 1.961, nº , acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España : " PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIOXIMETILENOS DE ALTO PESO MOLECULAR "; caracterizándose por lo siguiente:

270805



5. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de polioximetilenos de alto peso molecular, por medio de la polimerización del formaldehído en medios de acidificación o alcalinización en presencia de catalizadores, caracterizado principalmente porque se emplean como catalizadores los compuestos de estaño.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por el empleo de sales de estaño bivalente con ácidos orgánicos que contiene por lo menos 2 átomos de carbono.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª y 2ª, caracterizado por el empleo de sales neutras o básicas de estaño bivalente, con ácidos orgánicos especialmente alifáticos.
20. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado por el empleo de sales hidrolizadas total o parcialmente del estaño bivalente con ácidos orgánicos.
20. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por el empleo del difenilestaño.
- 6ª.- Procedimiento, según 1ª y 5ª, reivindicaciones, caracterizado por el empleo suplementario de compuestos de metales bivalentes.
25. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª a 6ª, caracterizado porque la polimerización se efectúa con anhídrido acético.
30. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª a 6ª, caracterizado porque la polimerización se efectúa en éster etílico del ácido orto-fórmico.



270805

9^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a a 8^a, caracterizado porque se emplean los catalizadores en cantidades de por lo menos 2:10⁻³ Moles por litro de los medios de acidificación o alcalinización.

5.

10^a.-Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a a 9^a, caracterizado porque los polimerizados obtenidos se calientan en presencia de catalizadores acidificante o alcalinizante.

10.

11^a.- " Procedimiento para la fabricación de polioximetilenos de alto peso molecular"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 SEP. 1957.
Madrid,

FABRICAS BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
S. A.