

271407

P - 21.819

AKU 891-FG/WD.

271407



BO. 1961. 10. 21

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 21 de Octubre de 1961, con el Nº 271.407

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ALGEMENE KUNSTLIJDE UNIE N.V., entidad holandesa,
establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CATALITICA DE ALDEHIDOS".

La invención se refiere a un procedimiento para la poli-
merización catalítica de aldehidos.

Es conocido que pueden convertirse aldehidos en produc-
tos de alta molecularidad por polimerización catalítica. Los
5 polialdehidos resultantes, en particular poliformaldehidos,
pueden ser utilizados para un gran número de aplicaciones en
el campo de los plásticos.

Un gran número de compuestos han sido ya sugeridos como
catalizadores para la polimerización de aldehidos.

10 Ejemplos de estos compuestos son: aminas primarias, se-

271407

-9



cundarias, y terciarias, fosfinas, arsinas y estibinas; sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio y sales de sulfonio; ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico; compuestos metálicos orgánicos tales como dialcoholes de cadmio, halogenuros de alcohol-magnesio, compuestos de triarilbismuto, carbonilos metálicos, mercaptanos metálicos y alcoholatos de metal alcalino; compuestos metálicos inorgánicos tales como sales de hierro, sales de cobalto, y sales de cromo, hidruros y peróxidos, metálicos.

Se ha encontrado que la estructura y la estabilidad de los polímeros formados, dependen en gran manera del catalizador utilizado. Por consiguiente, el catalizador debe hacer posible obtener un producto final razonablemente estable, que permita, si se desea, la estabilización en una o más de las maneras conocidas. También se exige del catalizador que pueda ser fácilmente separado del polímero.

Además, el catalizador no debe ser la causa de decoloración indeseada del polímero, y la velocidad de reacción conseguida con el catalizador, debe ser tal que pueda ser obtenido un producto comercialmente aceptable. Es obvio que el coste del catalizador no puede ser tal que constituya un componente considerable del precio de coste del polímero.

Ahora se ha encontrado que los tiocianatos son catalizadores extremadamente adecuados para la polimerización de aldehidos. Consecuentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención, está caracterizado porque se polimeriza un aldehido, utilizando como catalizador un tiocianato.

Se ha encontrado que, aunque son adecuados un gran número de tiocianatos para aplicar en el procedimiento de acuerdo con la invención, los mejores resultados pueden obtenerse con

271407



tiocianatos alcalinos. Se obtienen resultados particularmente buenos, utilizando tiocianato de potasio.

5 El tiocianato es empleado en un estado finamente dividido cuando se le pone en contacto con el aldehído a polimerizar. La polimerización se hace que tenga lugar de preferencia en un medio en el que se disuelva el tiocianato. Se ha encontrado que se obtienen muy buenos resultados en un medio de acetonitrilo.

10 Aunque el procedimiento de acuerdo con la invención puede aplicarse a un gran número de aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, valeraldehído, hexaldehído, furfuraldehído, monocloroacetaldehído, dicloroacetaldehído, y tricloroacetaldehído, etc., es de particular importancia para la preparación de poliformaldehído, para el cual se han encontrado una gran variedad de aplicaciones en el campo de los plásticos. Además, el policloral preparado de acuerdo con la invención, es de importancia debido a sus propiedades favorables.

20 Empleando el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden preparar polímeros substancialmente lineales, que poseen propiedades mecánicas muy favorables. Por adición a la mezcla a polimerizar, de una pequeña cantidad de dialdehído, tal como glicoxal o aldehído adípico, se pueden cambiar radicalmente las propiedades de los polímeros en los que las moléculas lineales estén enlazadas en cruz.

25 Es importante que la preparación de polímeros de acuerdo con la invención, sea iniciada con un monómero muy puro. Se ha encontrado que pequeñas cantidades de impurezas, por ejemplo como resultado de descomposición del monómero, tienen un efecto muy desfavorable en la velocidad de la reacción, la estabilidad y el peso molecular medio de los polímeros obtenidos.



271407

La cantidad de catalizador puede variar dentro de amplios límites. Se obtienen buenos resultados utilizando cantidades comprendidas entre 0,001 y 2 moles %, calculadas sobre la cantidad de aldehído. Preferentemente, la cantidad utilizada debe estar en el margen de 0,02 hasta 0,5 moles %.

La temperatura a la cual se permite que tenga lugar el procedimiento de acuerdo con la invención, puede también variar dentro de amplios límites. Naturalmente, la temperatura óptima depende de la naturaleza del monómero. Los mejores resultados se obtienen generalmente a temperaturas por debajo de 0°C.

Las cadenas moleculares de los polímeros de acuerdo con la invención, consisten en átomos de oxígeno y carbono alternativamente, como en el caso del poliformaldehído conocido, el cual es, por lo tanto, denominado polioximetileno.

Los polímeros preparados de acuerdo con la invención, pueden ser estabilizados por ejemplo, por adición de estabilizadores y antioxidantes. Además, se pueden añadir pigmentos, cargas, agentes colorantes, etc. Se emplean, por ejemplo, para la fabricación de una gran variedad de artículos en el campo de los plásticos.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar la invención.

Ejemplo I

Policloral

En un matraz de reacción que se mantiene en la obscuridad, se enfrían 10 ml. de cloral hasta 0°C. Mientras se agita el líquido y se mantiene bajo una atmósfera de nitrógeno, se añaden 17 mg. de tiocianato de potasio disueltos en 0,5 ml. de acetónitrilo. La polimerización es efectuada muy rápidamente. Después de 24 horas, se lava el polímero sucesivamente con penta-



271407

no, agua, etanol y éter dietílico, dando como resultado un rendimiento del 70% de policloral substancialmente amorfo.

Ejemplo II

Poliformaldehido

5

Se calientan 70 gramos de alfa-polioximetileno, a 130°C, y el formaldehido que se desprende se suministra a través de tres recipientes refrigerantes de -20°C, a un matraz de reacción que contiene 480 ml. de acetonitrilo, el cual ha sido enfriado hasta 0°C. Después de que el alfa-polioximetileno ha sido completamente despolimerizado y todo el formaldehido formado a partir de él, se ha disuelto en el acetonitrilo, se añaden al contenido del matraz 68,7 mg de tiocianato de potasio disueltos en 1 ml. de acetonitrilo.

15

La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a -10°C. El producto de reacción es lavado, a continuación, con heptano. Se obtienen 42,75 g. de polímero que tiene un punto de fusión de 172-176°C. Por lavado del polímero sucesivamente con agua, alcohol y éter, el P.F. llega a 172-173°C.

20

Ejemplo III

Poliformaldehido

25

Se calientan 70 gramos de polioximetileno a 130°C, y el formaldehido así producido se suministra a través de tres recipientes de enfriamiento, cada uno a una temperatura de -20°C, a un matraz de reacción que contiene 480 ml. de acetonitrilo con 180mg. de tiocianato de potasio. La temperatura de la solución es 0°C. Se filtra el producto. Se lava el precipitado sucesivamente con agua, alcohol y éter, y se seca a vacío sobre pentóxido de fósforo. El punto de fusión es 175°C.

30

271407 490



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 24 de Octubre de 1960, bajo el Núm. 257.184, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1ª. - Un procedimiento para la polimerización catalítica de aldehidos, caracterizado porque se polimeriza un aldehido utilizando un tiocianato como catalizador.

2ª. - Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado porque el tiocianato se utiliza en una cantidad de 0,02-5 moles % calculada sobre la cantidad de aldehido.

15

3ª. - Un procedimiento según los puntos 1ª o 2ª, caracterizado porque se hace uso de tiocianato potásico como catalizador.

20

4ª. - Un procedimiento según los puntos 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque la polimerización es efectuada en un medio consistente en acetonitrilo.

5ª. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se polimeriza formaldehido.

6ª. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1ª a 4ª, caracterizado porque se polimeriza cloral.

25

7ª. - Un procedimiento para la polimerización catalíti-



271407

ca de aldehidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de siete hojas, escritas por una
5 sola cara.

Madrid, 9 NOV 1966

[Handwritten signature]

DG/ *[Handwritten signature]*