



26 JUL 1962

277213

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 11 de Mayo de 1962, con el Núm. 277.243

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
establecida en Postfach 114-117, Troisdorf (Bez.Köln), Repúbli  
ca Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIOXIMETILENOS DE  
ALTA MOLECULARIDAD".

---

El procedimiento se refiere a la polimerización de formalde  
hído para obtener polioximetilenos de alta molecularidad, em-  
pleando como catalizadores de polimerización aquellos compuestos  
de fósforo trivalente que contienen, por lo menos, un grupo amidi  
5 da o imida directamente unido al fósforo.

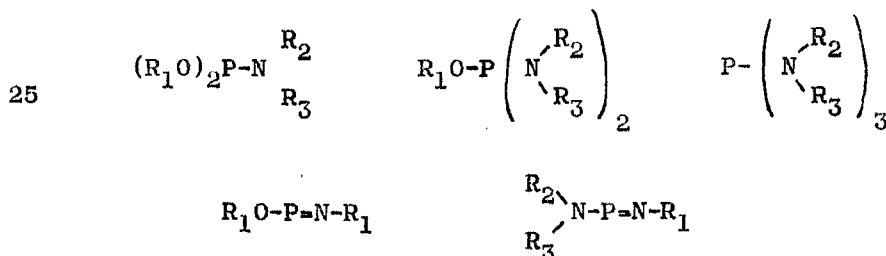
Es conocida la preparación de polioximetilenos por polimeri  
zación de formaldehído exento de agua, en presencia de un me-  
dio disolvente indiferente y de catalizadores de polimerización,  
como aminas, hidracinas, fosfinas, estibinas y arsinas aromáti-  
cas y alifáticas. Asimismo, el formaldehído monómero se puede  
10



polimerizar en polioximetilenos, a temperaturas bajas, en medios disolventes y en presencia de catalizadores ácidos. Otros catalizadores conocidos son los carbonilos metálicos del grupo VIII y compuestos organo metálicos. También se han descrito ya como catalizadores los compuestos de amonio cuaternario y de fosfonio cuaternario, así como los compuestos de sulfonio terciarios.

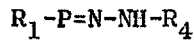
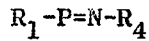
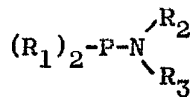
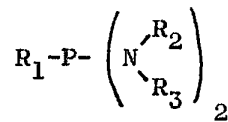
Se ha encontrado ahora que utilizando catalizadores de polimerización procedentes del grupo de aquellos compuestos que contienen por lo menos un grupo amido o imido directamente unido al fósforo, se obtienen de manera sencilla con un rendimiento alto, polioximetilenos con un peso molecular muy elevado. Utilizando estos compuestos como catalizadores de polimerización, el rendimiento es considerablemente mayor que, por ejemplo, con las aminas alifáticas y aromáticas conocidas como buenos catalizadores. Además, se comprobó que los compuestos arriba mencionados inician la polimerización con una rapidez esencialmente mayor que las aminas alifáticas y aromáticas. En polimerizaciones realizadas en condiciones análogas, se encontró que los compuestos del grupo arriba mencionado provocan la formación de polímeros 10 veces más rápidamente que las aminas alifáticas o aromáticas.

Como catalizadores de polimerización de acuerdo con la presente invención, son idóneas amidas e imidas de los ácidos fosfóricos y del ácido fosfínico con las fórmulas generales:



30

277243



5

En las fórmulas significan:  $R_1$  un radical alcoholo, arilo, alcohol arilo, cicloalcoholo,  $R_2$  y  $R_3$  hidrógeno y/o un radical alcoholo, arilo, alcohol arilo, cicloalcoholo ( $R_2$  y  $R_3$  pueden pertenecer también simultáneamente a un anillo),  $R_4$  un radical alcoholo, arilo, alcohol arilo o cicloalcoholo.

10

Los radicales alcoholo, arilo, alcohol arilo o cicloalcoholo, pueden, eventualmente, estar todavía más sustituidos.

Ejemplos de tales compuestos son las monoamidas, diamidas y triamidas de los ácidos forforosos.

15

Diisobutilamida del éster difenílico del ácido fosforoso, bis-diisobutilamida del éster etílico del ácido fosforoso, bis-di-n-propilamida del éster etílico del ácido fosforoso, dipiperidida del éster etílico del ácido fosforoso, bis-diisobutilamida del éster fenílico del ácido fosforoso, triisobutilamida del ácido fosforoso, tribencilamida del ácido fosforoso, tris-dietilamida del ácido fosforoso, tri-n-propilamida del ácido fosforoso, diisobutilamida-dipiperidida del ácido fosforoso y tripeperidida del ácido fosforoso; las imidas de los ácidos fosforosos: éster etílico del ácido fosforoso-anil, éster fenílico del ácido fosforoso-anil, éster bencílico del ácido fosforoso-anil, piperidida del ácido fosforoso-anil;

20

25

las amidas de los ácidos fosfínicos: dipiperidida del ácido fenil fosfínico, bis-tetrahydroquinolida del ácido fenil fosfínico, dipiperidida del ácido anisil fosfínico, dipiperidida del ácido tolil fosfínico, anilida del ácido fenil tolil fosfínico, toluidi

30

277243



26

da del ácido fenil tolii fosfínico;

las imidas de los ácidos fosfínicos: tolii hidrazona del ácido fenil fosfínico y fenil hidrazona del ácido fenil fosfínico.

5 las amidas e imidas mencionadas de los ácidos fosforoso y fosfínico, pueden ser preparadas de manera sencilla y según procedimientos conocidos, por reacción de los cloruros del ácido fosforoso o cloruros del ácido fosfínico con las correspondientes aminas.

10 La polimerización puede realizarse en medios disolventes orgánicos exentos de agua, que sean inertes químicamente frente al formaldehído, o, también, en fase gaseosa. En la polimerización en medio disolvente el catalizador se disuelve en el medio disolvente o se añade de una manera continua. Estos catalizadores son especialmente idóneos para la polimerización del formaldehído en fase gaseosa, lo que proporciona la posibilidad de realizar un procedimiento de polimerización completamente continuo. Para ello, el catalizador, por ejemplo en forma disuelta, se introduce continuamente en el espacio de reacción con el formaldehído, o se pulveriza en forma de aerosol.

20 El formaldehído utilizado para el procedimiento debe estar prácticamente exento de agua. Para ello, se puede utilizar cualquier formaldehído monómero exento prácticamente de agua, de cualquier procedencia.

25 La polimerización se puede realizar en un amplio margen de temperaturas, entre  $-70^{\circ}\text{C}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ . Preferentemente, la polimerización se realiza entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$ .

30 Las cantidades de catalizador empleadas para la polimerización, pueden variar dentro de amplios márgenes. Convenientemente, se utilizan en la polimerización en medio disolvente, cantidades de catalizador entre 0,000001 y 1 % en peso, y preferente-

277243



2500

mente, entre 0,0001 y 0,01% en peso, con relación al peso del medio disolvente.

5 Con los catalizadores de acuerdo con la invención se pueden preparar polioximetilenos, cuyas reducidas viscosidades abarcan un amplio margen (medidas como solución al 0,5% en p-clorofenol, con adición de 2% de alfa-pineno a 60°C). Preferentemente, se preparan los polioximetilenos cuyas viscosidades reducidas están entre 1 y 7.

10 Los polioximetilenos preparados de acuerdo con la invención, pueden utilizarse de manera conocida como material termoplástico para la preparación de materiales sintéticos, después de una adecuada estabilización.

Ejemplo 1

15 El paraformaldehído se descompuso térmicamente a 150°C y el formaldehído monómero obtenido, se introdujo, después de purificación por descenso en frío, en una solución de 0,01% de triperidida del ácido fosforoso en hexano a 25°C. Para una velocidad de introducción de 1,60 gramos de formaldehído monómero por minuto, el polioximetileno formado precipitó después de un período de inducción de 1 minuto, en forma de precipitado blanco floculento. Al cabo de 90 minutos de introducción se separó por filtración, se lavó con éter y se secó a vacío durante 12 horas, a 40°C. A partir de 108 gramos de formaldehído monómero se obtuvieron, con un rendimiento de 73%, 79 gramos de polioximetileno de alta molecularidad, cuya viscosidad reducida ascendió a 4,24 (medida a 60°C en solución en p-clorofenol al 0,5%, con adición de 2% de alfa-pineno).

25 En un ensayo realizado comparativamente con tri-n-butilamina, en las mismas condiciones, para la misma velocidad de introducción (1,60 gramos de formaldehído monómero por minuto),

2773



igual concentración de catalizador y temperatura de polimerización, se obtuvo, después de un período de inducción de 10 minutos, esencialmente más largo, un polioximetileno con solo un 25% de rendimiento, con una viscosidad reducida de 3,30.

5 Ejemplo 2

En el transcurso de 170 minutos, se introdujo formaldehído monómero en un recipiente de reacción que contenía una solución de 0,2 gramos de tris-dietilamida del ácido fosforoso en 2000 ml de hexano. Al terminarse la reacción se filtró con suc  
10 ción el polioximetileno separado en copos gruesos, se lavó con éter y se secó. El polioximetileno obtenido mostraba una visco  
sidad reducida de 2,64. Este polioximetileno mostró, después de un cierre de los grupos terminales con anhídrido de ácido acético, para una viscosidad reducida que permaneció igual al cabo de  
15 un calentamiento de 1 hora a 202°C, una pérdida de peso de 3,07%.

Ejemplo 3

Se introdujo formaldehído monómero, con una velocidad de 0,9 gramos por minuto, en 2000 ml. de hexano que contenía 200 ml. de dipiperidida del ácido fenil fosfínico. Se obtuvo, con un ren  
20 dimiento del 40%, un polioximetileno de alta molecularidad con una viscosidad reducida de 3,54.

Ejemplo 4

En los siguientes ejemplos 4, 5 y 6, para condiciones de ensayo iguales, se cambiaron solamente las concentraciones de ca  
25 talizador.

Se introdujo formaldehído monómero purificado en un recipiente de reacción que contenía 23 mg. de dipiperidida del ácido fenil-fosfínico en 2000 ml. de hexano. Después de terminada la reacción se filtró con succión el polioximetileno separado, se  
30 lavó con acetona y se secó a vacío a 40°C. Se obtuvo un polioxi

277253



metileno de alta molecularidad con una viscosidad reducida de 3,10, con un rendimiento del 43%.

Ejemplo 5

5 Se disolvieron 2 mg. de dipiperidida del ácido fenil fosfínico, en 2000 ml. de hexano. A través de esta solución se introdujo formaldehído monómero en una corriente uniforme con una velocidad de introducción de 0,88 gramos por minuto. Se obtuvo un polioximetileno de una viscosidad reducida de 2,09, con un rendimiento del 52%.

10 Ejemplo 6

Se introdujo formaldehído monómero en 2000 ml. de hexano que contenía 0,2 mg. de piperidida del ácido fenil fosfínico. Al cabo de 105 minutos se filtró con succión el polioximetileno separado, se lavó con acetona y se secó a vacío a 40°C. Se obtuvo un polioximetileno de alta molecularidad, con una viscosidad reducida de 2,25.

Ejemplo 7

20 Se introdujo formaldehído monómero purificado, en un recipiente de reacción que contenía 186,9 mg. de anil-piperidida del ácido fosforoso dímera en 2000 ml. de hexano. Al cabo de 105 minutos se interrumpió la polimerización, se separó por filtración el polímero precipitado, se lavó y se secó. Se obtuvo un polioximetileno con una viscosidad reducida de 0,73.

Ejemplo 8

25 Se mezclaron 1800 ml de hexano con 203 mg de anil-anilida del ácido fosforoso dímera (disueltos en 10 ml de toluol). A través de esta solución se hizo pasar formaldehído monómero con una velocidad de 0,82 g por minuto. Al cabo de 165 minutos se separó por filtración el polímero precipitado, se lavó y se secó. Se obtuvo un polioximetileno con una viscosidad reducida de

30

277243



1,36.

Ejemplo 9

Se disolvieron 187,9 mg de fenilhidrazona del ácido fenil fosfínico en 800 ml de cloruro de metileno, añadiéndose esta solución a un recipiente de reacción que contenía 1900 ml de hexano. A través de esta solución se hizo pasar formaldehído monómero durante 85 minutos. Se obtuvo un polioximetileno con una viscosidad reducida de 0,53.

Ejemplo 10

A una temperatura de 180°C, se descompuso térmicamente para-formaldehído, introduciéndose el formaldehído monómero obtenido, después de purificación por descenso en frío, en un recipiente de reacción en el que se inyectó también en el transcurso de 60 minutos, una solución de 1,5 g de dipiperidida del ácido fenilfosfínico en 5 l de pentano. El recipiente de reacción consistía en un recipiente de vidrio de 40 cm de diámetro y 150 cm de longitud. La polimerización se inició inmediatamente después de la entrada del formaldehído monómero en el recipiente de reacción. El medio disolvente evaporado por el calor de polimerización liberado, se volvió a condensar después de salir del recipiente de polimerización. Al cabo de 60 minutos de tiempo de reacción, se obtuvieron 144 g de polioximetileno con una viscosidad reducida de 1,77.

Ejemplo 11

En 200 ml de hexano que contenía 200 mg de dipiperidida del éster etílico del ácido fosforoso, se introdujeron 114 g de formaldehído monómero con una velocidad de 0,95 g de formaldehído por minuto. Al cabo de 120 minutos se separó por filtración del polioximetileno precipitado, se lavó y se secó. Se obtuvo un polioximetileno de una viscosidad reducida de 2,16, con un rendimiento

271243

miento de 49%.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 12 de Mayo de 1961, bajo el Núm. D 36.037, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1.- Procedimiento para la preparación de polioximetilenos de alta molecularidad a partir de formaldehído, caracterizado por que la polimerización del formaldehído se realiza en presencia de aquellos compuestos del fósforo trivalente que, por lo menos, con tienen un grupo amido o imido directamente unido al fósforo.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se utilizan amidas y/o imidas del ácido fosforoso.

3.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se utilizan amidas y/o imidas del ácido fosfínico.

4.- Procedimiento según los puntos 1, 2 y 3, caracterizado porque se añaden los compuestos de fósforo trivalente, preferentemente, en cantidades de 0,0001 y 0,01% en peso, con relación al peso del medio disolvente.

5.- Procedimiento según los puntos 1, 2, 3 y 4, caracterizado porque la polimerización del formaldehído se realiza en fase gaseosa.

6.- Un procedimiento para la fabricación de polioximetilenos de alta molecularidad.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con

777243



los fines que se han especificado. 277243<sup>26</sup>

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUL 1962

5

P.A.  
Alberto de Eizola  
Fmr Foder