



14 JUN 1962

P A T E N T E
D E **278318**
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR FORMALDEHIDO", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para polimerizar formaldehido convirtiéndolo en polioximetilenos de gran estabilidad térmica, por el empleo de un catalizador particular.

5. Se sabe que la polimerización del formaldehido anhidro en disolventes orgánicos inertes se cataliza mediante sustancias de diversa naturaleza, ácida o básica.

10. Según los métodos conocidos, es particularmente ventajoso usar las aminas alifáticas secundarias o terciarias como catalizadores, lo que permite obtener polímeros de



278318

peso molecular elevado, utilizables, después de la estabilización, como materiales de moldeo.

5. Un objeto de nuestro invento es la obtención de polímeros de formaldehído que presentan, ya antes de la estabilización, una estabilidad térmica superior a la de los polímeros obtenidos por los procedimientos conocidos.

Otro objeto de nuestro invento es utilizar, para lograr dichos resultados, un catalizador asequible con alto grado de pureza y a bajo coste.

10. Estos objetos se consiguen, según el invento, utilizando como catalizador de polimerización la hexametilentetramina (hexamina).

15. Como se sabe, la hexamina tiene la estructura de una base Schiff trimerizada, pues en efecto está formada a base de aldehído y NH_3 por eliminación de agua (1,5 moles de aldehído por 1 mol de NH_3). No se la puede considerar una amina, y en la literatura se la menciona como un derivado de CH_2O o como un compuesto heterocíclico, más particularmente como un compuesto que contiene un anillo triazínico reducido (E.H. Rodd - Chemistry of Carbon Compounds, vol. IV, 1573; H. Gilman, Chimica Organica Superiore, vol. IV, 3160).

20. No podía preverse, por lo tanto, que la hexamina tuviera acción catalítica en la polimerización del formaldehído en la fase anhidra para convertirlo en polímeros elevados, sólidos y estables, utilizables como plásticos después de una posible estabilización ulterior. El uso de la hexamina como catalizador permite obtener algunas ventajas respecto al uso de las aminas.

30. En efecto, a causa de la naturaleza particular del

278318

14 JUN



5. catalizador que presenta naturaleza solo ligeramente básica, existe la ventaja de reducir a un grado insignificante las reacciones secundarias perjudiciales (dismutaciones, condensaciones de aldol, etc.). Además, los polímeros obtenidos tienen mayor estabilidad térmica que los polímeros obtenidos empleando aminas como catalizadores.

10. Otras ventajas se desprenderán de los Ejemplos que siguen. Se ha comprobado que es conveniente usar cantidades de hexamina comprendidas entre 0,001% y 2%, y de preferencia entre 0,01 y 1% en peso, respecto al disolvente inerte utilizado en la polimerización. La adición de hexamina puede efectuarse tanto en porciones como en una sola fase, y tanto en estado sólido como en solución.

15. Según una modalidad preferida del invento, el procedimiento consiste en esencia en introducir formaldehído anhidro, gaseoso o líquido, en un disolvente orgánico anhidro e inerte que contenga la hexamina, manteniendo la temperatura entre -20°C y +70°C.

20. El formaldehído prácticamente anhidro, o sea que contiene menos del 0,1% de agua, puede obtenerse por cualquiera de los procedimientos conocidos, tales como, por ejemplo, la pirólisis del paraformaldehído de trioxano o de un hemiformal.

25. El disolvente inerte utilizado en la polimerización puede ser un éter cíclico o acíclico, un éster o un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático.

La proporción en peso de disolvente y formaldehído puede variar dentro de amplios límites, pero en general está comprendida entre 5:1 y 20:1.

30. La velocidad de alimentación del formaldehído al



278318

reactor puede mantenerse constante o variarse durante la polimerización; puede actuarse de modo que se mantenga constante la presión parcial de formaldehído durante toda la polimerización.

5. La separación del polímero del disolvente se efectúa por filtración.

La reacción y la separación del producto pueden llevarse a cabo de manera continua o por partidas.

10. El polímero de formaldehído obtenido según el procedimiento que aquí se describe (o por procedimientos análogos) y utilizando hexametilentetramina como catalizador, puede estabilizarse sucesivamente por acilación o esterificación de los grupos terminales; también se le puede mezclar con antioxidantes, cargas de relleno, plastificantes, lubricantes, etc., adiciones y tratamientos que no

15. limitan el alcance de este invento.

A título de ilustración de naturaleza no limitadora, se exponen los Ejemplos que siguen, en los que los polímeros se caracterizan por medio de datos sobre la viscosidad inherente y la pérdida de peso a 160°C. Estas características se determinaron así:

20.

1) Viscosidad inherente

$$\eta \text{ inherente} = \frac{\ln \text{ de viscosidad relativa}}{C}$$

25.

donde

$$\text{viscosidad relativa} = \frac{\text{viscosidad de la solución}}{\text{viscosidad del disolvente}}$$

278318



C = concentración del soluto en g/100 cc
de solución

La determinación se efectúa en dimetilformamida que contiene 1% de difenilamina a 150°C, con concentraciones de 0,5 g/100 cc.

5.

2) Pérdida de peso a 160°C es la disminución porcentual de peso respecto al peso inicial de la muestra. Se determina colocando una cantidad conocida de polímero (alrededor de 0,5 g) en un vaso y manteniéndolo durante 60 minutos en una estufa a 160°C en contacto con el aire.

10.

EJEMPLO 1

De un reactor de vidrio provisto de agitador y mantenido a la temperatura constante de 35°C, se extrae el aire por riego repetido con nitrógeno alternado con evacuación.

15.

Luego se añaden, en vacío, 300 cc de tolueno anhidro que contienen en disolución 0,27 g de hexamina (0,1% en peso del disolvente). A parte se descomponen, por calentamiento a 135-145°C, 200 g de ciclohexilhemiformal prácticamente anhidro.

20.

El formaldehído anhidro gaseoso que así se desarrolla se pasa por tres alambiques de vidrio conectados en serie y mantenidos a -15°C y luego se pasa al reactor, que contiene ya el tolueno.

25.

La temperatura de descomposición del hemiformal se ajusta de manera que se mantenga dentro del reactor una

278318

14 JUN



presión constante de unos 800 mm de Hg.

Al cabo de 30 minutos se interrumpe el suministro de formaldehído y se mantiene la mezcla reaccional a 35°C durante otros 15 minutos, mientras se agita. Durante este período, la presión dentro del reactor desciende hasta el nivel inicial.

Se filtra bajo succión la suspensión de polímero y el polímero se lava repetidamente con acetona y se seca a 60°C durante 4 horas.

El polímero así obtenido presenta las características siguientes:

viscosidad inherente	1,95
pérdida de peso (a 160°C)	0,4%
crystalinidad	80,5%

Para comparación, se realiza una polimerización perfectamente igual utilizando como catalizador (en lugar de la hexamina) 0,1% en peso de tributilamina, en proporción al disolvente.

En este caso, el polímero presenta las características siguientes:

viscosidad inherente	2,8
pérdida de peso (160°C)	2,1%
crystalinidad	74 %.

Resulta evidente la mayor estabilidad térmica del polímero obtenido con la hexamina como catalizador.

Además, se ha descubierto, de manera sorprendente, que el producto obtenido por catálisis con la hexamina presenta una cristalinidad notablemente superior a la de

7- 278318

14 JUN. 19



los polímeros obtenidos en condiciones análogas con sistemas catalíticos a base de aminas (proporción media de 80% frente a 70%).

Procediendo exactamente como en el Ejemplo 1, se obtiene:

5.

	η inherente	pérdida de peso a 160°C	crystalinidad %
--	------------------	-------------------------	-----------------

con 0,1% de monobutilamina	1,7	14	69
" 0,1% de trietilamina	1,6	9,1	70,5
" 0,1% de piridina	2,5	3,5	71,5

10.

EJEMPLO 2

La polimerización se efectua exactamente como en el Ejemplo 1, pero se utiliza 0,02% en peso de hexamina en proporción al disolvente.

15.

El polímero obtenido presenta las características siguientes:

viscosidad inherente	2,6
pérdida de peso (a 160°C)	0,5%
crystalinidad	80,0%

20.

EJEMPLO 3

La polimerización se efectua exactamente como en el Ejemplo 1, pero se usa 0,2% en peso (en proporción al tolueno) de hexamina.

25.

El polímero obtenido presenta las características siguientes:

= 8 =

278318

14 JUN.



viscosidad inherente	1,80
pérdida de peso (a 160°C)	0,5%
cristalinidad	79%.

= . =

NOTA



14 J
278318

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 11055/61 del 15 de Junio de 1961.

5. 1. Procedimiento para polimerizar formaldehído anhidro para formar polioximetilenos de viscosidad intrínseca, determinada en dimetilformamida a 150°C, superior a 0,5 y de gran estabilidad térmica, que pueden utilizarse como materiales plásticos, efectuando la polimerización en un disolvente orgánico anhidro inerte y a temperaturas comprendidas entre -20° y +70°C, caracterizado por el hecho de que en concepto de catalizador de polimerización se emplea hexametilente tetramina (hexamina).

10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea una cantidad de hexamina comprendida entre 0,001% y 2%, y de preferencia entre 0,01% y 1%, en peso, en proporción al disolvente inerte utilizado.

3. Procedimiento para polimerizar formaldehído.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de nueva hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Junio de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JANNE ISERN MICALLES

P. P.