



281764

281764

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS"

Memoria descriptiva

Es sabido que, en determinadas condiciones, el trioxano puede ser transformado en productos de elevado peso molecular que, como el poliformaldehido obtenido por polimerización de formaldehido, son altamente cristalinos y que, previa adopción de ciertas medidas de estabilización, pueden ser elaborados por vía termoplástica. Mientras que el formaldehido puede ser copolimerizado sólo con muy pocos otros compuestos, el trioxano es susceptible de copolimerización con una serie de otros compuestos, como por ejemplo éteres y acetales cíclicos.

Los copolímeros de trioxano, según el carácter y la canti



281764

dad del 2º componente, poseen propiedades modificadas en comparación con el homopolímero, como por ejemplo una mayor tenacidad, una menor cristalinidad, una mayor claridad, un más bajo punto de fusión, una más elevada estabilidad térmica, etc.

15 El objeto de la invención está constituido por un nuevo procedimiento para la obtención de copolímeros de trioxano, preferiblemente de copolímeros con una elevada proporción de trioxano. Estos copolímeros, además de unidades $(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O})_n$, contienen componentes de cadena de otras estructuras, que se describen más detalladamente a continuación. Según el procedimiento de la invención, pueden incorporarse componentes de cadena que no podían incorporarse por los procedimientos de copolimerización hasta aquí conocidos.

25 Pueden además constituirse copolímeros con unidades ya contenidas en los copolímeros hasta aquí conocidos, permitiendo sin embargo el procedimiento según la invención distribuir con otro orden el cocomponente o los cocomponentes. Por ejemplo, pueden obtenerse polímeros de bloques. Además, pueden obtenerse copolímeros de un peso molecular más elevado que por los métodos hasta aquí conocidos.

30 El nuevo procedimiento se distingue además, en muchos casos, por ventajas de técnica de procedimiento.

Según la invención, se transforma trioxano monómero en presencia de uno o varios polímeros primarios, por ejemplo de poliéteres, poliacetales y éteres de poliacetales de elevado peso molecular, en condiciones tales que el trioxano forma por sí productos de elevado peso molecular.

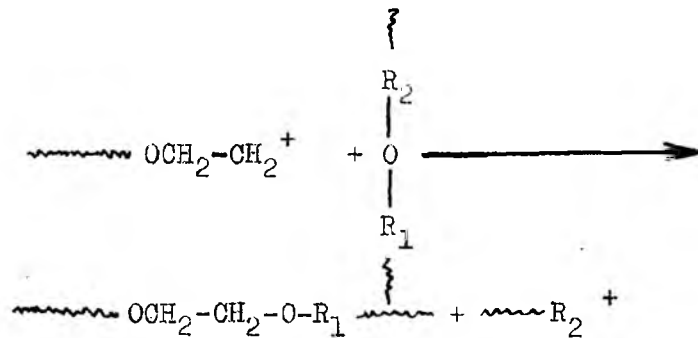
40 Como se comprobó mediante ensayos, los polímeros primarios añadidos - por ejemplo los poliéteres, poliacetales y éteres de poliacetal de elevado peso molecular, y respectivamente sus frac



281764

ciones - son incorporados al politrioxano. Si se disuelven por ejemplo 10 partes de un copolímero constituido por 37 partes en peso de formal glicólico y 15 partes en peso de trioxano en 90 partes en peso de trioxano líquido y se polimeriza la mezcla, se obtiene un polímero cristalino en el cual no se puede aislar por disolución y precipitación, o por extracción, sino una fracción del copolímero empleado como polímero primario. La mayor parte del copolímero está incorporada químicamente en forma de fracciones al nuevo polímero. La incorporación de unidades (CH₂-CH₂-O) puede ser demostrada.

Si se ataca el polímero empleado cuya cadena contiene puentes de oxígeno, sus moléculas son incorporadas al politrioxano en forma de fracciones. Es de suponer, sin que por otra parte esta suposición tenga que constituir limitación alguna de la invención, que la incorporación se desarrolle formalmente a través de la reacción siguiente:



Es comprensible que el número de los componentes de cadena conteniendo oxígeno y su estabilidad y respectivamente inestabilidad con respecto al ión atacante son decisivos para la medida de la copolimerización. Los poliéteres parecen ser más estables que los poliacetales. Los poliacetales, por consiguiente, se incorporan mejor en la copolimerización.

Si el polímero empleado contiene puentes de oxígeno que sólo difícilmente son atacados en las condiciones de polimeriza-



281764

70 ción del trioxano, pueden obtenerse productos finales que contengan combinada sólo cierta proporción del polímero añadido, y otra parte inalterada. Las propiedades de este producto final se distinguen, sin embargo, de las de una mezcla constituida por los polímeros obtenidos separadamente.

75 Por el método de la invención pueden incorporarse unidades de parafina de cadena larga, lineal o ramificada, por ejemplo $(\text{CH}_2)_6$ y $(\text{CH}_2)_{10}$, a través de sus poliacetales de formaldehído, que no pueden obtenerse, o no pueden obtenerse económicamente, por copolimerización directa, ya que los monómeros no pueden obtenerse o solo pueden obtenerse con malos rendimientos.

80 Por el procedimiento de la invención pueden incorporarse, por ejemplo, unidades $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$. Hasta aquí, podían incorporarse unidades de oxobutano también por copolimerización con butandiolformal cíclico. Según la invención, las unidades $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ son incorporadas mediante adición de poli-
85 tetrahidrofurano, y respectivamente de un formal polímero constituido por $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ y unidades CH_2O , a trioxano y catalizador. También pueden incorporarse aromáticos o cicloalifáticos, por ejemplo mediante empleo de polímeros de estructura $-\text{CH}_2-\text{H}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{O}$.

90 Entre las otras ventajas obtenibles por el nuevo procedimiento, hay que nombrar las siguientes:

Según enseña la experiencia, en presencia de un comonomero en el trioxano aumenta en general grandemente el periodo de inhibición durante la polimerización. Esta prolongación del periodo de inhibición, que depende de la cantidad del co-monómero
95 añadido, repercute de manera desventajosa especialmente en la polimerización continuada. Ahora bien, aun cuando, elevando la temperatura de polimerización y la cantidad de catalizador, puede



281764

100

contrarrestarse la prolongación del período de inhibición, sin embargo, según enseña la experiencia, ello ocasiona un empeora-
miento de la calidad del producto. En el procedimiento según la invención, la polimerización empieza en general inmediatamente, independientemente de la cantidad del polímero primario añadi-
do, con una cantidad normal de catalizador, por lo cual con es-
te procedimiento queda eliminada la desventajosa elevación de la temperatura de polimerización y el aumento de la cantidad de catalizador.

105

110

Una ventaja del procedimiento de la invención consiste en que los polímeros primarios que se emplean pueden ser disueltos en trioxano, y respectivamente mezclados con él, dentro de amplios límites. Se consigue fácilmente obtener estos polímeros con una muy elevada proporción de 2º componente. De este modo, se puede por ejemplo incorporar al copolímero una proporción de óxido de etileno más elevada que por el procedimiento direc-
to de la copolimerización, para la cual se necesitan aparatos de presión.

115

120

Otra ventaja esencial del procedimiento de la invención consiste en que también aquellos componentes que no constituyen ellos mismos comonomeros capaces de polimerización para la copolimerización con trioxano, pero que, por reacciones de condensación con formaldehído, forman polímeros de la fórmula general I que se indica a continuación, pueden ser incorporados a la cadena de polioximetileno a través de dichos polímeros, siempre que se conserve su solubilidad en trioxano.

125

Otra ventaja está constituida por la posibilidad de empleo de la polimerización de materias sólidas:

Se propuso ya ejecutar la polimerización del trioxano sólido después de cargar los cristales con catalizadores, por ejemplo con BF_3 gaseoso, de manera sencilla y en forma de polimeri-

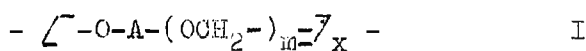
281764



130 zación llamada de materia sólida, es decir de polimerización
 por debajo del punto de fusión. Ensayos realizados para ejecutar
 también la copolimerización a modo de polimerización de materia
 sólida no dieron buenos resultados. El 2º componente no forma
 cristales mixtos y se posa sólo superficialmente sobre los cris-
 135 tales de trioxano, pegándolos y conduciendo en la polimerización
 a productos muy poco uniformes y con una incorporación a menudo
 mínima del 2º componente. Se obtienen polímeros que no revelan
 la misma estabilidad térmica que los polímeros obtenidos por po-
 limerización del comonomero en trioxano líquido. En los ensayos
 140 para ejecutar la polimerización de materia sólida en presencia
 de óxido de etileno, el óxido de etileno adherido a la superficie
 de los cristales de trioxano provoca una notable prolongación
 del periodo de inhibición.

145 Cuando se emplean polímeros como componentes de copolimeri-
 zación, estos inconvenientes quedan suprimidos dentro de amplios
 límites. El polímero penetra a través de los cristales de trioxa-
 no y, en general, no los pega. Se verifica una incorporación
 mucho mejor que en la copolimerización con un éter o acetal monó-
 150 mero cíclico. Los productos así obtenidos poseen aproximadamente
 la misma estabilidad térmica que los obtenidos por polimeriza-
 ción de la solución del polímero en trioxano líquido, pero tienen
 un más elevado peso molecular. Por este procedimiento pueden ob-
 tenerse copolímeros de un peso molecular considerablemente más
 elevado que los que se obtienen por métodos conocidos.

155 Estos polímeros añadidos al trioxano según el procedimiento
 de la invención son de la siguiente fórmula general:



En esta fórmula, representan:

A, un resto de hidrocarburo bivalente con o sin sustituyen



281764

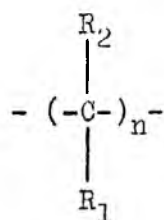
160 tes, eventualmente también interrumpido por heteroátomos, con cuando menos 2 átomos de carbono:

m, un número entero = 0 o 1 o mayor que 1;

x, el grado de polimerización.

A puede tener la fórmula general siguiente:

165



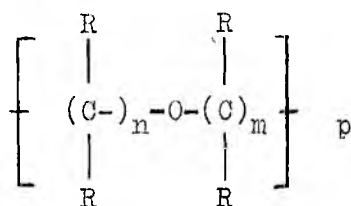
170

donde n es un número entero ≥ 2 , R_1 y R_2 pueden ser iguales o distintos entre sí y representan átomos de hidrógeno o sustituyentes.

Así, A puede representar por ejemplo un resto de etileno, de propileno, de i-propileno, de butileno, de i-butileno, de cicloalquileno, o un resto de alquileno con sustituyentes, como por ejemplo un resto de clorometil-etileno.

175

Además, A puede tener la fórmula general siguiente:

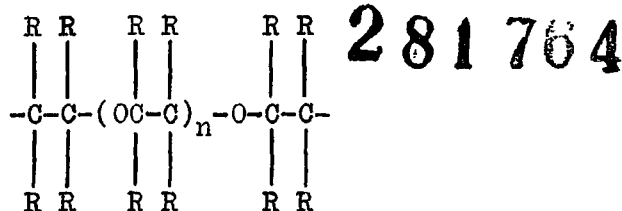


180

donde n y m pueden ser números enteros ≥ 2 , que pueden ser iguales o distintos entre sí; p un número entero ≥ 1 y los R pueden ser iguales o distintos entre sí y representar átomos de hidrógeno o sustituyentes. Así, A, en el caso más sencillo, puede ser un resto de óxido de dietileno.

185

Además, A puede tener la fórmula general siguiente:



190 donde los R pueden ser iguales o distintos y representar átomos de hidrógeno y/o substituyentes, y n puede representar un número entero ≥ 1 .

En el caso más sencillo, en el cual los R = átomos de H, A tiene la estructura de un éter poliglicólico.

195 El procedimiento según la invención de polimerización de trioxano, en el cual están disueltos los polímeros anteriormente descritos, puede ser ejecutado de distinta manera según el procedimiento de polimerización considerado.

1. El polímero que tiene que ser añadido al trioxano es obtenido, él mismo, por polimerización de monómeros. Mediante una adecuada
 200 elección y condiciones cuantitativas de dichos monómeros, se obtienen polímeros cristalinos o amorfos. Para la copolimerización con trioxano se emplean ventajosamente los monómeros que se disuelven en trioxano líquido. Los mismos forman en trioxano soluciones claras y viscosas. Estos polímeros, juntamente con el
 205 catalizador que está todavía contenido en ellos desde la polimerización, son añadidos removiendo a trioxano líquido. El polímero se disuelve entonces en trioxano y la polimerización empieza inmediatamente.

Este procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización continuada del trioxano en estado líquido, añadiéndose simultáneamente con el trioxano líquido al reactor, mediante un dispositivo dosificador, el polímero altamente viscoso que contiene el catalizador.

2. El polímero para añadir al trioxano es obtenido, aislado en
 215 forma pura y disuelto en trioxano líquido en estado sólido y



281764

exento de catalizador.

Esta solución puede ser polimerizada en el reactor mediante adición en dosis del catalizador. El procedimiento es perfectamente adecuado para una reacción continuada.

220 3. Se disuelven en trioxano líquido los polímeros aislados y exentos de catalizador, y se enfría la solución de forma que cristaliza. Se cargan los cristales con trifluoruro de boro gaseoso. Al calentarse los cristales cargados de trifluoruro de boro gaseoso, por ejemplo a 50° C, empieza la polimerización de la materia sólida.

225 Para iniciar la polimerización del trioxano por el procedimiento de la invención con un polímero primario son adecuados ante todo los ácidos de Lewis, y preferiblemente el trifluoruro de boro.

230 También los compuestos complejos de los ácidos de Lewis, por ejemplo los éteratos o complejos amínicos, pueden ser empleados ventajosamente para iniciar la polimerización.

Catalizadores igualmente activos son las sales de los ácidos de Lewis, por ejemplo sus sales de oxonio.

235 Como otros catalizadores adecuados, mencionense los compuestos complejos de ácidos de Lewis con ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido borofluorhídrico.

240 Se emplean con especial ventaja como catalizadores las sales de arildiazonio con substituyentes, y especialmente las de aniones de gran volumen, por ejemplo los borofluoratos, percloratos y flúorfosfatos de arildiazonio con substituyentes.

245 Estos compuestos pueden ser obtenidos fácilmente en el grado de pureza necesaria. Se encuentran en la mayoría de los casos en forma sólida y estable, lo que permite una dosificación precisa. Estos catalizadores forman cationes de arilo que inician la polimerización.

281764



250

La cantidad del catalizador añadido se encuentra comprendida convenientemente entre 0,0001 y 1,0% molar, y preferiblemente entre 0,001 y 0,1% molar, referida a la cantidad del trioxano empleado.

255

La temperatura de polimerización puede variar dentro de amplios límites. Según el procedimiento de polimerización, puede variar entre aprox. -100 hasta +150º C. En general, se prefieren temperaturas entre -70 y +110º C, para la polimerización de sólidos de 20 a 62º C, y para la polimerización en trioxano líquido de 60 a 100º C.

260

Como en la activación de polimerización de trioxano las sustancias con hidrógeno activo, como H₂O, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y además los compuestos de carbonilo, perturban la polimerización, es conveniente mantener pequeño el contenido de tales sustancias. Por consiguiente, es también ventajoso velar por que los polímeros añadidos no contengan demasiados grupos con hidrógeno activo. Se pueden eliminar a menudo de manera sencilla las perturbaciones. Por ejemplo, una adición del 10% de trietilenglicol perturba fuertemente la polimerización de trioxano. Sin embargo, si se transforma el trietilenglicol en un formal de elevado peso molecular, el producto de elevado peso molecular no perturba la polimerización del trioxano y el copolímero que se forma contiene grupos (CH₂CH₂O)₃.

265

270

Los copolímeros obtenidos por el procedimiento de la invención, partiendo de trioxano y de un polímero de la fórmula general I disuelto en él, son termoestables, elaborables termoplásticamente y pueden transformarse en láminas, películas, cintas, hilos, textiles y piezas moldeadas por inyección de distintas clases. En la mayoría de los casos, son cristalinos. Sin embargo, pueden obtenerse también productos poco cristalinos, y respectivamente amorfos, que son de considerar como materia prima para caucho, adhesi

275



281 764

vos, espesantes, etc.

280 Los polímeros pueden ser sometidos, para mejorar la estabili-
dad, a un tratamiento ulterior, tal como por ejemplo el descri-
to en la Patente(solicitud de Patente alemana F 33
957 IVb/39c). En general es ventajoso añadirles a los polímeros
estabilizadores térmicos, inhibidores de oxidación y respectiva-
mente agentes extabilizantes frente a la luz.

285 Ejemplo 1

Se adicionan 37 g de formal glicólico con 1 ml de una solu-
ción diluída de BF_3 -eterato de dibutilo obtenida por dilución de
1 parte de BF_3 -eterato de dibutilo con 10 partes de éter dibutí-
lico, y polimerizan a 70° C. Después de un tiempo de polimeriza-
ción de 1 hora, se obtiene una masa clara altamente viscosa a es-
ta temperatura.

Este polímero primario es disuelto en distintas proporciones
en trioxano líquido juntamente con el catalizador que contiene des-
de su polimerización. La polimerización empieza inmediatamente des-
pués de la disolución del polímero. Las cargas completamente poli-
merizadas son molidas y hervidas con metanol al que se ha añadido
1% de etanolamina para inactivar el catalizador. Los polímeros se
cados a 70° C son sometidos sin ulterior estabilización a una de-
gradación térmica durante 30 minutos a 220° C.

300 Los resultados están recogidos en la Tabla siguiente.

g de polímero primario cada 100 g de trioxano	Pérdida de peso durante el tratamiento térmico
0	49,4%
2	12,6%
3	10,0%
5	6,3%

305



281764

Ejemplo 2

310 Se copolimerizan a 70° C 37 g de formal glicólico y 15 g de trioxano con 1 ml de solución diluida de BF_3 -eterato de dibutilo. Después de un tiempo de polimerización de 1 hora, se añaden distintas cantidades de la substancia clara y altamente viscosa a sendas cantidades de 100 g de trioxano líquido. Al agitar, el polímero primario se disuelve y la polimerización de la solución empieza inmediatamente.

315 La preparación de las cargas de polimerización tuvo lugar análogamente al Ejemplo 1. La estabilidad térmica, determinada como se describe en el Ejemplo 1, resulta de la Tabla siguiente.

g de polímero primario cada 100 g de trioxano	Pérdida de peso durante el tratamiento térmico
4,5	6,7%
6	5,8%
10	4,1%

320

Ejemplo 3

325 Se polimerizan a 70° C 37 g de formal glicólico y 30 g de trioxano con 0,45 ml de la solución diluida de BF_3 -eterato de dibutilo mencionada en el Ejemplo 1. Del polímero primario resultante, claro y muy viscoso a la temperatura de polimerización, vuelven a disolverse distintas cantidades en sendas porciones de 100 g de trioxano líquido. Para poder tener en cada carga la misma cantidad de 0,1 ml de catalizador de solución diluida de BF_3 -eterato de dibutilo, se les añadió a las distintas cargas, durante la adición del polímero, la cantidad que faltaba de solución de eterato.

330

281704



335 La preparación de las cargas completamente polimerizadas tuvo lugar análogamente al Ejemplo 1.

G de polímero primario cada 100 g de trioxano	Solución diluída BF_3 -eterato de dibutilo añadida	Pérdida de peso durante el tratamiento térmico.
6	0,06 ml	7,3 %
9	0,04 ml	5,6 %
15	0	3,3 %

340

Ejemplo 4

Se obtuvo el polímero primario por polimerización de 37 g de formal glicólico con 45 g de trioxano y 0,45 ml de la solución diluída de BF_3 -eterato de dibutilo mencionada en el Ejemplo 1. Se procedió análogamente al Ejemplo 3.

345

G de polímero primario cada 100 g de trioxano	Solución diluída de BF_3 -eterato de dibutilo añadida	Pérdida de peso durante el tratamiento térmico
7,5	0,06 ml	8,6 %
11	0,04 ml	6,8 %
18	0	3,5 %

350

Ejemplo 5

Se vertió removiendo en metanol, al que se había añadido etanolamina, un polímero primario altamente viscoso recién obtenido, constituido por 37 g de formal de glicol y 45 g de trioxano. Se separó por precipitación un polímero sólido que se lavó con metanol hasta reacción neutra. A continuación se secó este polímero en armario secador de vacío a 50° C sobre pentóxido de fósforo.

355

El análisis del polímero indicó los valores siguientes:



281764

360

O 43,6 o/oo

H 7,4 o/oo.

365

De este polímero secado, se disolvieron 18 g en 100 g de trioxano líquido y se empezó la polimerización con 10 mg de boro fluorato de p-nitrofenildiazonio. No se produjo prolongación alguna del período de inhibición en contraposición al ensayo de comparación, en el cual se había añadido óxido de etileno al trioxano. Se preparó la carga polimerizada como en el Ejemplo 1. La pérdida de peso del copolímero durante 30 minutos a 220° C fue del 4%.

Ejemplo 6

370

Se disolvieron en 100 g de trioxano líquido 18 g del polímero primario secado y exento de catalizador del Ejemplo 5 y luego se puso la carga en una bolsa de polipropileno para su cristalización. Mediante un reiterado amasado del bloque de cristales que se había formado, se obtuvo la carga en forma finamente cristalina. Los cristales que se hallaban en la bolsa de polipropileno fueron cargados con 5 cm³ de BF₃ gaseoso, suspendiéndose luego la bolsa en un baño de aceite de 70° C. La polimerización empieza por debajo del punto de fusión. La carga se polimerizó por completo sin fusión de los cristales. El polímero sólido obtenido fue preparado análogamente al Ejemplo 1. La pérdida de peso del polímero durante 30 minutos a 220° C fue del 3,3 %.

375

380

Ejemplo 7

385

Se policondensó en su poliformal lineal butanol-1-tiol-4 (HO (CH₂)₄ SH) con formaldehído, en presencia de ácido p-toluol sulfónico como catalizador. Para eliminar el catalizador, se disuelve en cloruro de etileno el poliformal y se vierte removiendo en metanol que contiene amoníaco. Se disuelve reiteradamente en cloruro de etileno el poliformal precipitado hasta que ya no contiene álcali y se precipita mediante remoción en metanol. A

390



281764

281764

continuación, se seca el poliformal en el evaporador rotatorio.

Se disuelven en 100 g de trioxano 5 g del poliformal resinoso y se polimeriza de manera corriente la solución.

395 Se disuelve a 160g el polímero bruto molido en una mezcla de 10 partes en peso de alcohol bencílico y 0,5 partes en peso de trietanolamina, referidas a la cantidad del polímero bruto, y por fin se descomponen por vía alcalina durante una hora a esta temperatura. Previo enfriamiento de la solución, se separa por filtración el polímero descompuesto se le hierve tres veces con metanol y se seca a continuación.

400

La pérdida de peso del polímero bruto en la descomposición es del 30 %.

Se estabilizan 5 g del polímero descompuesto con 10 mg de dicianidimida y 35 mg de 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc.-butilfenol) y se descomponen térmicamente durante 45 minutos a 230g.

405

La pérdida de peso en la descomposición térmica es del 0,06% por minuto.

Ejemplo 8

Se policondensa quinita (HO- H -OH) con paraformaldehido en presencia de ácido p-toluolsulfónico como catalizador.

410

Se disuelven en 100 g de trioxano 6 g del poliformal purificado y se polimeriza la solución.

Se descompone el polímero bruto por vía alcalina como se indica en el Ejemplo 7 y se mide la estabilidad térmica del producto descompuesto.

415

Pérdida total del polímero bruto en la descomposición alcalina : 25%.

Pérdida de peso en la descomposición térmica : 0,02% por minuto.

420

Ejemplo 9

281764



Se obtiene un policondensado de hexandiol-(1,6) ($\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$) y de paraformaldehído.

425 Del poliformal purificado se disuelven en trioxano distintas cantidades en peso, se polimeriza la solución, se descompone por vía alcalina el polímero bruto, análogamente al Ejemplo 7, y se mide la estabilidad térmica del polímero descompuesto.

a) Se disuelven en 100 g de trioxano 6 g de poliformal. Pérdida total del polímero bruto en la descomposición alcalina: 20%. Pérdida de peso en la descomposición térmica: 0,007% por minuto.

430 b) Se disuelven en 100 g de trioxano 12 g del poliformal. Pérdida total del polímero bruto en la descomposición alcalina: 18%. Pérdida de peso en la descomposición térmica: 0,0013% por minuto.

Ejemplo 10

435 Se policondensa trietilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) con paraformaldehído, en presencia de ácido p-toluolsulfónico como catalizador. El poliformal resultante es empleado sin preparación ni purificación para la copolimerización con trioxano.

440 Se disuelven en 100 g de trioxano 12 g de poliformal y se polimeriza la solución.

Como se indica en el Ejemplo 7, se descompone por vía alcalina el polímero bruto y se mide la estabilidad térmica del producto descompuesto.

445 Pérdida de peso del polímero bruto en la descomposición alcalina: 25%. Pérdida de peso en la descomposición térmica: 0,013% por minuto.

Ejemplo 11

450 Se policondensa con paraformaldehído, en presencia de ácido p-toluolsulfónico, ciclohexandimetanol ($\text{HOCH}_2\text{-H-CH}_2\text{OH}$). Se emplea el poliformal que se ha formado, sin ulterior purifica-

281764



ción y preparación, para la copolimerización con trioxano. Se polimerizan las soluciones de poliformal en trioxano, se descomponen por vía alcalina los polímeros brutos, análogamente al Ejemplo 7, y se mide la estabilidad térmica de los productos descompuestos.

455

a) Se disuelven en 100 g de trioxano 7,5 g del poliformal. Pérdida total del polímero bruto en la descomposición alcalina: 25%. Pérdida de peso en la descomposición térmica: 0,02% por minuto.

460

b) Se disuelven en 100 g de trioxano 12 g del poliformal. Pérdida total del polímero bruto en la descomposición alcalina: 22 %. Pérdida de peso en la descomposición térmica: 0,015% por minuto.

465

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 27 de Octubre de 1961 bajo el número F 35 229 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión.

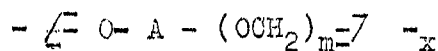
REIVINDICACIONES
=====

470

1). Procedimiento para la obtención de copolímeros de trioxano, caracterizado por el hecho de mezclarse el trioxano con un polímero primario de estructura de poliéter, estructura de acetal de poliéter, estructura de poliacetal, y polimerizarse por métodos conocidos en condiciones en las cuales se transforma el trioxano en politrioxano de elevado peso molecular.

475

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse un polímero primario de la fórmula general



480

donde A representa un resto de hidrocarburo bivalente con sustituyentes o sin sustituyentes, eventualmente interrumpido también por heteroátomos, con por lo menos 2 átomos de carbono, m es igual



281764

a cero o representa un número entero igual o mayor que 1 y x representa el grado de polimerización.

485 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por emplearse un polímero primario en el cual A representará una cadena de parafina lineal o ramificada.

4). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por emplearse un polímero primario en el cual A representa una cadena de glicol de polialquileno o politetrahydrofurano.

490 5). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por emplearse un polímero primario en el cual A contiene incorporado un resto aromático o cicloalifático.

6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por emplearse un polímero disuelto en trioxano líquido.

495 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por emplearse activadores catiónicos como BF_3 y sus compuestos de adición.

8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por emplearse como activadores sales de diazonio con sustituyentes, con aniones de gran volumen, como BF_4 , ClO_4 .

500 9). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por obtenerse en una primera operación el polímero primario con un catalizador según las reivindicaciones 7) y 8) y añadirse trioxano al polímero primario formado.

505 10). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por mezclarse con trioxano el polímero primario exento de activador e iniciarse la polimerización mediante adición del activador.

510 11). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por someterse a polimerización la mezcla de polímero primario y de trioxano a temperaturas inferiores al punto de fusión del trioxano.

281764



12). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por ser considerablemente superior a la cantidad del polímero primario la cantidad del trioxano empleado.

515

13). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS.

Esta Memoria consta de diez y nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 25 de septiembre de 1962