



282651

282.651

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCESO DE PRODUCCION DE

UN POLIMERO OXIMETILENICO TERMOPLASTICO SOLIDO"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en 522 Fifth Avenue, New York 36, N.Y. EE. UU.

PRIORIDAD: del 20 de noviembre de 1961 (solicitud de patente estadounidense no. 153.720) y del 10 de Octubre de 1962 (solicitud de patente estadounidense no. 229.715).

INVENTORES: Walter Ernest Heinz, y Francis Borgia McAndrew, ambos de nacionalidad estadounidense.

282651



Esta invención se relaciona con polímeros y particularmente con polímeros duros, de elevado peso molecular, oximetilénicos termoplásticos.

Los homopolímeros oximetilénicos termoplásticos duros, es decir los polímeros que constan de cadenas de unidades oximetilénicas ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), pueden obtenerse mediante polimerización de formaldehído o trioxano. Polímeros de propiedades generalmente similares pero de mayor estabilidad térmica son los copolímeros oximetilénicos, que constan de cadenas de unidades oximetilénicas entremezcladas con unidades oxialquilénicas que tienen átomos de carbono adyacentes (especialmente unidades oxietilénicas), tales como los que pueden obtenerse mediante copolimerización de trioxano con un éter cíclico dotado de átomos de carbono adyacentes, por ejemplo óxido etilénico o dioxolano, una lactona, un carbonato, un anhídrido cíclico o un compuesto etilénicamente insaturado, por ejemplo estireno, éter divinílico, acetato vinílico, cetona vinil-metílica o acroleína. Tanto los homopolímeros como los copolímeros pueden estar terminalmente cubiertos, es decir pueden cometerse a reacción con un compuesto que convierta los grupos hidróxidos terminales del polímero en grupos etéreos o acilos y se mejore así la estabilidad térmica del polímero. La estabilidad térmica de los copolímeros puede mejorarse también degradando al polímero bajo la acción del calor o de agentes hidrolizantes para eliminar sucesivos grupos oximetilénicos terminales hasta que se alcance una unidad más estable dotada de átomos de carbono adyacentes.

Ha sido necesario hasta ahora usar materiales de partida excepcionalmente puros en la producción de estos polímeros, puesto que muchas impurezas actúan como terminadores de cadena que impiden la formación de polímeros de un peso molecular suficientemente elevado para tener las propiedades requeridas de un material de moldeo comercialmente aceptable. De esta manera ha resultado posible obtener polímeros rígidos de bajo índice de fusión que puedan elaborarse, sin em-



bargo, sólo en una gama estrecha de condiciones de temperatura y presión.

El "índice de fusión", al que a veces se hace referencia por "índice de fusión (1x)", se determina calentando una muestra de un polímero en un cilindro standard a una temperatura de 190°C. y forzándolo bajo una carga de 2,160 kg. a través de un orificio de 0,0825 pulgada de diámetro y 0,315 pulgada de longitud durante un período de tiempo medido y pesando el polímero que pasa a través del orificio durante este período, siendo el resultado, indicado en gramos por 10 minutos, el índice de fundición del polímero. La prueba se describe detalladamente en ASTM-D-1238-57T. El "índice de fusión (10x)" se usa generalmente cuando los valores del índice de fusión son bajos y se determina de manera idéntica, con la excepción de que la carga aplicada se incrementa 10 veces hasta 21,60 kg.

En la presente memoria descriptiva deberán tenerse en cuenta las siguientes equivalencias: 1 pulgada = 2,54; 1 pulgada² = 6,45cm²; 1 libra = 453 g.

La presente invención se relaciona con ciertos polímeros oximetilénicos nuevos que pueden producirse de una forma en la que exhiben un bajo índice de fusión, por ejemplo tan bajo como de 0 gramos/10 minutos, pero sin embargo son fácilmente elaborados por exhibir una elevada relación entre índices de fusión (10x) e índice de fusión (1x) de manera que fluyen fácilmente bajo presión. Así los polímeros pueden tener un índice de fusión (10x) de 10 a 500 g/10 minutos. Además, estos polímeros, que poseen otras ventajas como se verá en la siguiente descripción, pueden fabricarse satisfactoriamente sin necesidad de usar materiales de partida excepcionalmente puros.

Los polímeros de la invención contienen cadenas primarias constituidas total o principalmente por unidades oximetilénicas y tienen cadenas laterales de unidades oxialquilénicas, especialmente cadenas



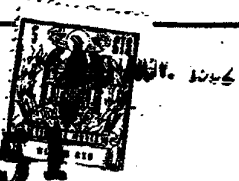
laterales de unidades oxialquilénicas que enlazan lo suficiente de las cadenas primarias para formar un polímero de enlace transversal sin formar tantos enlaces transversales que hagan intratable el polímero, por ejemplo de manera que destruya su naturaleza termoplástica y sus propiedades de solubilidad.

En los nuevos polímeros, es generalmente preferible que se halle presente no más de un enlace transversal por cadena primaria, si bien esto no quiere decir naturalmente que cada cadena primaria tenga un enlace transversal que la una a otra cadena primaria.

Los nuevos polímeros pueden obtenerse copolimerizando trioxano con compuestos que contengan por lo menos dos grupos conteniendo oxígeno, cada uno de los cuales sea bifuncional en la polimerización.

Tales compuestos incluyen (1) éteres cíclicos provistos de átomos de éter y oxígeno en dos anillos por lo menos, por ejemplo el 2,2-(trimetileno)bis-1,3-dioxolano, y particularmente éteres cíclicos que tengan (a) por lo menos dos anillos epóxidos, tales como poliepóxidos, por ejemplo diepóxidos y triepóxidos, (b) por lo menos dos anillos formales, por ejemplo pentaeritritol diformal, y (c) por lo menos un anillo epóxido y por lo menos un anillo formal, por ejemplo monocrotilideno trimetiloletano monoepóxido; y (2) compuestos que tengan por lo menos dos grupos oxo, tales como dialdehidos y dicetonas, por ejemplo glutaraldehido y tereftaldehido dímero de acroleína.

Entre los poliepóxidos adecuados figuran aquellos que pueden prepararse mediante la epoxidación de compuestos que tengan dos o más enlaces olefínicos. Los diepóxidos de diolefinas se usan ordinariamente y los enlaces olefínicos epoxidizados pueden ser de estructuras alifáticas y cicloalifáticas. Entre los diepóxidos particulares que pueden usarse figuran el dióxido de butideno, vinil dioxeno, dióxido - (1-epoxietil-3,4-epoxiciclohexano), dióxido de limoneno, éter diglicídilo de resorcinol, éter bis-epoxidociclopentilo de etileno glicol, dióxido de dicitlopentadieno y diepóxido de dicrotilidena pentaeritri-



tol. Entre los triepóxidos adecuados figuran el triglicidil trimetilol-
propano, que puede prepararse reaccionando el éster trialilo de trime-
tilol propano en un disolvente con ácido peracético a una temperatura
de 0 a 75°C. Entre los poliepóxidos adecuados figuran un éster de poliepo-
xi-glicerilo que contiene un promedio de 3,5 grupos epóxidos por molé-
cula, conocido por Epoxil 9-5, y un producto de condensación de bisfe-
nol A y epiclorohidrina, conocido por Epon Resin No. 812.

Incorporando los componentes polímeros en la estructura polímera
durante el proceso de polimerización, en vez de en un tratamiento se-
cundario del polímero, las cadenas laterales se dispersan alazar y
uniformemente por todo el polímero en lugar de concentrarse en la su-
perficie de las partículas polímeras.

Se supone que en la polimerización cada anillo de trioxano se
abre convirtiéndose en una cadena corta de tres unidades oximetilénicas
y un grupo conteniendo oxígeno funcional del agente formador de
cadena lateral reacciona formando una unidad sustituida en la cadena.
Por ejemplo, un anillo etéreo cíclico se abre para convertirse en una
unidad oxialquilénica sustituida, por ejemplo un anillo epóxido de un
poliepóxido se abre convirtiéndose en una unidad oxietilénica susti-
tuida y las unidades oximetilénicas triples se unen entre sí y con las
unidades oxialquilénicas sustituidas formando una cadena primaria con
una o más cadenas laterales fijadas. La inclusión de las unidades oxial-
quilénicas sustituidas formadas a partir de una sola molécula de poliepó-
sido u otro agente formador de cadena lateral en cada una de dos o más
cadenas primarias, resulta en el enlace de las cadenas primarias para
formar una estructura de enlace transversal.

Como se ha indicado anteriormente, el grado de enlace transver-
sal es pequeño, de manera que los polímeros obtenidos no son intrata-
bles sino termoplásticos y solubles en los disolventes ordinarios para
polímeros oximetilénicos. Por ejemplo, los polímeros finamente divi-
didos se disolverán en una manera sustancialmente completa en p-clo-



rofenilo en una proporción mínima del 0,1% en peso a 60°C. y son también solubles de una manera sustancialmente completa en un disolvente de hidrolisis que contenga un 60% en peso de metanol y un 40% en peso de agua cuando se calienta con el disolvente en una relación de polímero disolvente de 100/670 en peso, a una temperatura de 160°C.

Para obtener estos resultados es generalmente deseable copolimerizar el trioxano con una cantidad del agente formador de cadena lateral igual por lo menos al 0,01% y no superior al 7% en peso, y preferiblemente inferior al 1% aproximadamente, del peso de trioxano; una cantidad igual al 0,05 - 0,80% en peso del trioxano da generalmente resultados muy satisfactorios. Cuando el agente formador de cadena y el trioxano son los únicos monómeros del sistema, el producto resulta mejorado respecto al producto de polimerización comparable cuando se usa solamente trioxano. Tales copolímeros son particularmente útiles cuando están terminalmente cubiertos por ejemplo mediante acetilación o esterificación, de manera conocida. Sin embargo, los polímeros más importantes de la invención son terpolímeros tales como los que pueden producirse con ayuda de un tercer componente monómero que sea por lo menos bifuncional como más adelante se describe.

Se hará referencia al tercer componente de tales terpolímeros por "compuesto bifuncional" en adelante, pero naturalmente puede tener una funcionalidad mayor y la expresión "compuesto bifuncional" incluye específicamente compuestos de superior funcionalidad. Tal compuesto bifuncional debe tener por lo menos dos centros reactivos de tal manera que el compuesto sea capaz de reaccionar de una manera por lo menos bifuncional con la fuente de unidades oximetilénicas y el agente formador de cadena lateral para formar un terpolímero moldeable termoplástico normalmente sólido. El compuesto bifuncional proporciona grupos estables (en comparación con el oximetileno) entremezclados entre grupos de unidades oximetilénicas repetidas. Los



11. 1964

5

10

15

20

25

30

compuestos bifuncionales pueden poseer dos grupos funcionales separados o tener un enlace insaturado o una estructura anular que puede abrirse y que proporciona dos valencias en la polimerización. Materiales bifuncionales específicos, aparte de los expuestos a lo largo de esta descripción, son los que se describen en la patente estadounidense No. 3.027.352 y en el artículo de Kern y otros en "Angewandte Chemie" 73 (6), Págs. 177 a 186 (21 de Marzo de 1961). Preferiblemente, los compuestos bifuncionales proporcionan unidades -O-R- entremezcladas entre los grupos oximetilénicos en las cadenas primarias del polímero, siendo R un radical divalente que contiene por lo menos dos átomos de carbono directamente enlazados entre sí, siendo cualquier sustitutivo del radical R hidrocarburo, halohidrocarburo u otro grupo que sea inerte respecto al formaldehído bajo las condiciones de polimerización.

Los terpolímeros preferidos tienen cadenas que contienen grupos oximetilénicos entremezclados con grupos oxialquilénicos dotados de átomos de carbono adyacentes derivados de los grupos bifuncionales y conteniendo también grupos oxialquilénicos dotados de átomos de carbono enlazados a otras cadenas, derivando los grupos últimamente mencionados de los agentes formadores de cadena lateral.

Los terpolímeros preferidos son aquellos en los que los grupos oxialquilénicos entremezclados y dotados de átomos de carbono adyacentes son grupos oxietilénicos derivados de comonomeros etéreos cíclicos tales como el óxido etilénico y el 1,3-dioxolano.

Otros éteres cíclicos específicos dotados de átomos de carbono adyacentes que pueden usarse, son el 1,3,5-trioxepano, 1,3-dioxano, óxido trimetilénico, óxido pentametilénico, óxido 1,2-propilénico, óxido 1,2-butilénico, formal neopentílico, paraldehído, tetrahydrofurano y monóxido de butadieno. Debido al hecho de que la inclusión del agente formador de cadena lateral produce polímeros de índice de



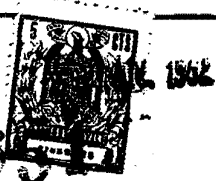
280351

fusión relativamente bajo, los terpolímeros que contienen proporciones relativamente elevadas de tales éteres cíclicos con átomos de carbono adyacentes, por ejemplo en una proporción superior al 10% en peso aproximadamente, resultan sustancialmente mejorados respecto a copolímeros comparables que no contienen ningún agente formador de cadena.

Los productos de la invención contienen generalmente más del 75%, y preferiblemente más del 95% en peso, de grupos oximetilénicos, y del 0,01 al 7%, preferiblemente menos del 1%, por ejemplo del 0,05 al 0,80%, en peso, de unidades derivadas del agente formador de cadena lateral. Los terpolímeros contienen generalmente además del 0,5 al 25% aproximadamente en peso de unidades recurrentes derivadas del compuesto bifuncional. Los terpolímeros preferidos tienen del 96,1 al 97,9% en peso de unidades oximetilénicas, del 2,0 al 2,9% en peso de unidades oxietilénicas y menos del 1%, preferiblemente entre el 0,05 y el 0,80% en peso, de unidades procedentes del agente formador de cadena lateral.

En la realización de la polimerización, puede usarse cualquiera de los catalizadores que facilite la polimerización de trioxano. Los catalizadores preferidos son el fluoruro de boro molecular y los complejos de coordinación de fluoruro de boro con un compuesto orgánico en el que el oxígeno o el azufre es el átomo donador, por ejemplo con un fenol, un éter, un éster o un sulfuro dialquílico. El estereato dibutílico de fluoruro de boro, el complejo de coordinación de fluoruro de boro con éter dibutílico, es especialmente eficaz, al tiempo que el complejo de fluoruro de boro con éter dietílico es también muy eficaz. Otros complejos de fluoruro de boro que pueden usarse son acetato metílico, acetato etílico, acetato fenílico, éter dimetílico, éter metil-fenílico y sulfuro dimetílico.

El catalizador conteniendo fluoruro de boro debe hallarse presente en general en la zona de polimerización en cantidades tales que



2000

5 su contenido de fluoruro de boro sea del 0,0002 al 1,0% en peso, basado en el peso de los monómeros existentes en la zona de polimerización. Preferiblemente, se usan cantidades comprendidas entre el 0,003 y el 0,03% en peso en operación continua y entre el 0,0002 y el 0,02% en peso, en un proceso por cargas.

10 Los monómeros existentes en la zona de reacción son preferiblemente anhídros o sustancialmente anhídros. Unas pequeñas cantidades de humedad, tales como las que pueden hallarse presentes en reactivos de grado comercial o puedan introducirse por contacto con el aire atmosférico, no impedirán la polimerización, pero deben suprimirse para la obtención de unas mejores producciones.

15 En una versión específica de la invención, el trioxano, éter cíclico y agente formador de cadena lateral se mezclan con catalizador disuelto en un disolvente anhidro tal como ciclohexano y se dejan reaccionar en una zona de reacción herméticamente cerrada mientras se someten a una constante acción cortante. Unas temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C son generalmente satisfactorias, como lo son períodos de 5 minutos a 72 horas. Pueden usarse presiones comprendidas entre un valor sub-atmosférico y 100 atmósferas o más.

20 El control de la polimerización para asegurar resultados reproducibles en cuanto al peso molecular del polímero, es facilitado por la presencia de una pequeña cantidad (por ejemplo de 100 a 300 partes en peso por un millón de partes en peso de trioxano) de un agente transferidor de cadenas, tal como metilal, tal como se describe en la Patente española número 274.065.

25 Al completarse la reacción de polimerización, puede neutralizarse el catalizador de polimerización con objeto de evitar la degradación del polímero por ejemplo mediante tratamiento con una amina alifática, tal como tri-n-butilamina, en exceso estequiométrico sobre la cantidad de catalizador libre en el producto de reacción, y preferiblemente en un líquido de lavado orgánico que sea disolvente del

30

28265



1962

trioxano sin reaccionar. Como variante, si se desea, el producto de reacción puede lavarse con agua, que neutraliza la actividad del catalizador.

5 Los copolímeros oximetilénicos que contienen en las cadenas primarias grupos oxialquilénicos entremezclados dotados de átomos de carbono adyacentes, pueden recibir una mejorada estabilidad térmica mediante eliminación de las porciones terminales inestables de las moléculas consistentes en sucesivos grupos oximetilénicos terminales, hasta que se alcance un grupo terminal estable que tenga un enlace de carbono a carbono (por ejemplo un grupo oxietilénico).
10 Esta eliminación puede efectuarse por degradación térmica, tal como se describe en la solicitud de Patente estadounidense con número de Serie 803,562, o por hidrólisis, como se describe en la Patente española nº 266.802. Los terpolímeros preferidos de la invención pueden hacerse de una perfeccionada estabilidad térmica por cualquiera de estos métodos, pero la hidrólisis es preferible con los terpolímeros, puesto que las pérdidas durante la estabilización son menores que en la estabilización por calentamiento.

15 El orden de degradación térmica de los polímeros pueden reducirse también mediante la incorporación de estabilizadores químicos. Un adecuado sistema estabilizador está constituido por una combinación de un ingrediente antioxidante tal como un antioxidante fenólico, especialmente un bisfenol, y un ingrediente para inhibir la escisión de cadena, generalmente un compuesto monómero o polímero que contenga átomos de nitrógeno trivalentes. Entre los bisfenoles alquilénicos adecuados figuran compuestos que tienen de 0 a 2 sustitutos alquílicos en cada anillo bencénico, teniendo cada sustitutivo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono. Los bisfenoles alquilénicos preferidos son el 2,2'-metileno-bis-4-(metil-6-butil terciario fenol) y el 4,4'-butilideno -bis-(6-butilterciario-3-metil fenol).
20
25
30



NOV. 1962

5

Entre otros estabilizadores fenólicos adecuados, aparte de los bisfenoles alquilénicos, están el 2,6-butil diterciario-4-metil fenol, fenol octílico y fenolp-fenílico. Entre los adecuados inhibidores de escisión figuran las poliamidas carboxílicas, poliuretanos, poliacrilamidas sustituidas, pirrolidona polivinílica, hidrazidas, compuestos que tengan de la 6 grupos aminos, proteínas, compuestos que tengan grupos aminos terciarios y amidos terminales, compuestos que tengan grupos amidinas, compuestos amínicos ciclo alifáticos y acilureas alifáticas.

10

Un método adecuado de incorporación de los estabilizadores químicos es el de mezclar un estabilizador sólido seco en el polímero plástico mientras éste es amasado por ejemplo en rodillos calentados o a través de un troquelador.

15

Pueden prepararse polvos moldeadores que comprenden pastillas de polímero estabilizado, mediante procedimientos convencionales de formación de pastillas, tales como por extrusión del polímero en piezas cilíndricas, por ejemplo de 1/16 de pulgada a 1/4 de pulgadas de diámetro, seguido del cortado de tales piezas, por ejemplo en segmentos de 1/16 a 1/4 de pulgada de longitud.

20

Los productos de polimerización de la invención se caracterizan por un elevado orden de índice de fusión 10x a 1x. El índice de fusión 10x está comprendido ordinariamente entre 10 y 500 g/10 minutos y la relación 10x/1x es de 25 por lo menos. Los productos preferidos tienen una relación 10x/1x superior a 30, por ejemplo entre 35 y 90. Los polímeros son excepcionalmente fáciles de troquelar y moldear para materiales de sus propiedades de resistencia.

25

Los polímeros tienen también una elasticidad en estado de fusión desusadamente elevada y son excepcionalmente adecuados para el moldeo por insuflado y la formación de vacío. Los polímeros tienden a espesarse y acortarse al salir de un orificio constreñido. En el moldeo por insuflado esta tendencia a espesarse y acortarse en

30



una masa pendiente contrarresta parcialmente el efecto de la gravedad sobre dicha masa y permite el mantenimiento de una masa mayor sin incrementar las tensiones internas causadas por el peso incrementado.

5 La elasticidad en estado de fusión es el incremento de porcentaje en el diámetro de la pieza troquelada sobre el diámetro del orificio cuando el polímero es sometido a extrusión bajo condiciones standard de prueba. La prueba se realiza conjuntamente con la prueba de índice de fusión descrita en ASTM D-1238-57T y se lleva a cabo midiendo el diámetro de la barra troquelada con índice de fusión en un punto situado a 1/8 de pulgada de sus extremos exteriores y determinando su incremento de porcentaje respecto al diámetro del orificio. Las elasticidades en estado de fusión de los polímeros de la invención son generalmente superiores al 20%, por ejemplo superiores al 30%. Para un homopolímero oximetilénico de índice de fusión comparable o para un copolímero comparable que no contenga cadenas laterales, la elasticidad en estado de fusión es inferior al 10%.

10 Los polímeros tienen una elevada resistencia en estado de fusión y se prestan a elaboración en operaciones en las que resulta ventajosa una elevada resistencia en estado de fusión. En el moldeo por insuflado, por ejemplo, pueden formarse grandes botellas sin dificultad. En extrusión, pueden producirse perfiles complicados y grandes con excelente control dimensional. En la extrusión de tuberías, pueden mantenerse un excelente control de las pulsaciones superficiales y del espesor de las paredes.

25 En una típica operación de moldeo por insuflado, pueden prepararse botellas redondas Boston de 4 onzas usando un troquelador de 2 pulgadas que tenga una relación longitud/diámetro de 14/1, un diámetro interno del casquillo troquelador de 0,562 pulgada, un diámetro externo del mandril troquelador de 0,200 pulgada, una longitud de resalto de 0,5 pulgada, una temperatura de troquel de 171°C, una tempe-

30



temperatura de masa fundida de 193°C, una temperatura de molde de 110°C y un ciclo de 20-22 segundos.

En una típica operación de extrusión, se troquela una tubería de unapulgada de diámetro interno con pared de 0,08 pulgada a través de una máquina de extrusión standard Davis de 2-1/2 pulgadas, teniendo un casquillo troquelador de 1,200 pulgadas de diámetro interno y un mandril troquelador de 1,035 pulgadas de diámetro externo. Hay un manguito externo de 9 pulgadas de longitud y 1,235 pulgadas de diámetro interno adyacente al casquillo troquelador y concéntrico con él. El manguito controla el diámetro externo de la tubería mientras el diámetro interno es controlado por el grado de estirado. Se mantiene una temperatura de 205°C. en el troquel y una temperatura de 80°C. en el manguito. La presión del aire en la tubería troquelada se mantiene en 23 libras por pulgada cuadrada y la tubería se recoge a razón de 6-1/2 pies por minuto.

Otra ventaja de la invención reside en el hecho de que proporciona polímeros oximetilénicos que dan productos moldeados de desusado aspecto atractivo. Los productos moldeados, y especialmente troquelados, a partir de los polímeros oximetilénicos ordinarios tienen superficies que pueden variar de aspecto entre un acabado mate y un brillo satinado. Los productos moldeados a partir de los polímeros de la invención presentan superficies lustrosas y ofrecen un aspecto semejante a la porcelana vidriada.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Se mezcló trioxano en una mezcladora de palas sigma con 50 partes de esterato dibutílico y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de partes de trioxano y, basado en el peso del trioxano, un 2% de óxido etilénico, un 5% de ciclohexano y un 0,1% de dióxido de vinil ciclohexeno. La polimerización comenzó a una temperatura de



2-2651

62°C y se prolongó durante 0,65 hora. El polímero producido con un rendimiento del 73%, tenía un grado de fusión de 165 a 168°C.

El polímero fué estabilizado elaborando durante una hora a 210 215°C, con un 0,1% en peso de cianoguanidina y un 0,5% en peso de 2,2' metileno bis (4-metil-6-butil terciario fenol). El orden de degradación en aire del polímero a 230°C era de 0,009% en peso por minuto. El índice de fusión era de 1,9 y el índice de fusión 10x era de 82, correspondiendo a una relación de índices de fusión 10x/lx de 43,2.

Ejemplo 2

Se mezcló trioxano en una mezcladora de palas sigma con 50 partes de eterato dibutílico y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de partes de trioxano y, basado en el peso de trioxano, un 2% de óxido etilénico, 5% de ciclohexano y 0,5% de dióxido de vinil ciclohexeno. Se añadieron 50 partes adicionales de catalizador por millón de trioxano en un 1,25% adicional de ciclohexeno durante el curso de una hora de la polimerización. Las temperaturas inicial y final fueron de 62°C. y la temperatura máxima fué de 85°C. El polímero, producido en un rendimiento del 87%, tenía un orden de fusión de 165 a 169°C.

El polímero, después de ser estabilizado de igual manera que el polímero del Ejemplo 1, tenía un orden de degradación de 230°C. en aire del 0,019% en peso por minuto. El índice de fusión era de 1,5 y el índice de fusión 10x era de 111, correspondiendo a una relación de índices de fusión 10x/lx de 74,0.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1, con la excepción de usarse un 0,5% en peso de dióxido de butadieno en lugar del dióxido de vinil ciclohexano. La temperatura fue inicialmente de 62°C, ascendió a 68°C. y luego descendió a 62°C durante una operación de 75 minutos. El producto, recuperado en un rendimiento del 42%, tenía un grado de fusión de 154 a 158°C.

Después de la estabilización como en el Ejemplo 1, el polímero



82651

tenía un orden de degradación en el aire de 230°C del 0,009% en peso por minuto. El índice de fusión era de 6,9 y el índice de fusión 10x era de 340, correspondiendo a un relación de índices de fusión 10x/1x de 49.

Ejemplo 4

Se mezcló trioxano en una mezcladora de palas sigma con 50 partes de etarato dibutílico y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de partes de trioxano y, basado en el peso de trioxano, y un 2% de óxido de etileno, 5% de cicloexano y 0,3% del triepóxido del éter trialilo de trimetilol propano (triglicidilo trimetilol propano). Se agregaron 50 partes adicionales de catalizador por millón de trioxano en un 1,25% adicional de cicloexano durante el curso de los 65 minutos de la polimerización. Las temperaturas inicial y final fueron de 62°C y la temperatura máxima fué de 76°C. El polímero producido en un rendimiento del 73%, tenía un grado de fusión de 163 a 167°C.

Después de estabilizarse como en el Ejemplo 1, el polímero tenía un orden de degradación a 230°C. en aire del 0,010% en peso por minuto. El índice de fusión era de 2.1 y el índice de fusión 10x era de 157, correspondiendo a unarelación de índices de fusión 10x/1x de 75.

Ejemplo 5

Se mezcló trioxano en unamezcladora de palas sigma con 200 partes de eterato dibutílico y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de partes de trioxano y, basado en el peso de trioxano, un 5% de cicloexano y un 5,0% de bis (epoxidiciclopentil) éter de etileno glicol. Se agregaron 800 partes adicionales de catalizador por millón de trioxano en un 4% adicional de cicloexano durante el curso de 2,36 horas de la polimerización. La temperatura inicial era de 62°C. y la temperatura máxima de 78°C. Al final de la reacción el producto fué templado a 55°C. El copolímero, producido en un rendi-



miento del 69%, tenía un grado de fusión de 166 a 175°C. un índice de fusión de cero y un índice de fusión 10x de 25. El polímero después de ser estabilizado como en el Ejemplo 1, tenía un orden de degradación a 230°C del 0,118% en peso por minuto.

Ejemplo 6

Se introdujo continuamente una mezcla de polimerización de trioxano en un recipiente de reacción alargado provisto de un tornillo con roscas interrumpidas girando y moviéndose alternativamente en un barril cilíndrico provisto de hileras de dientes en su superficie interna. La rotación y movimiento axial alternativo del tornillo era tal que hacía pasar a los dientes del barril a través de las interrupciones de la rosca del tornillo.

La mezcla de polimerización contenía un 2,0% en peso de óxido de etileno y un 0,1% en peso de dióxido de vinil cicloexano, ambos basados en el trioxano, de 60 a 90 partes en peso de eterato dibutilico y fluoruro de boro por millón de partes en peso de trioxano y suficiente cicloexano para establecer una relación trioxano/cicloexano de 60 a 90. El reactor fué enfriado a una temperatura de 68°C en el extremo de alimentación y a una temperatura de 60°C en el extremo de descarga.

Se hidrolizó en una carga una porción del producto polímero de la anterior reacción usando 670 partes de disolvente de hidrolisis por 100 partes de polímero. El disolvente de hidrolisis contenía 59,9% en peso de metanol, el 40,0% en peso de agua y el 0,1% en peso de amoníaco. La temperatura de hidrolisis fué de 160°C y la pérdida de peso durante la hidrolisis fue del 4,0% en peso.

El terpolímero hidrolizado se mezcló con un 0,5% en peso de 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-butil terciario fenol) y un 0,1% en peso de cianoguanidina durante 7 minutos a 210°C. en un mezclador provisto de dos tornillos contragiratorios de poco fondo. El producto



NJK 156

era de un orden de degradación térmica (a 230°C. en el aire) del 0,007% en peso por minuto, un índice de fusión de 0,4 y un índice de fusión 10x de 17 correspondiendo una relación de índices de fusión 10x/lx de 42,5. El polímero tenía una viscosidad intrínseca de 1,89 en una solución al 0,1% en peso en p-clorofenol.

El valor de la invención queda ilustrado por el hecho de que un polímero preparado como queda descrito en el anterior Ejemplo, pero omitiendo el dióxido de vinil cicloexeno, tenía un índice de fusión de 1,8 un orden de degradación térmica del 0,011% en peso por minuto y una relación de índices de fusión 10x/lx inferior a 20.

Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 6 omitiendo la hidrólisis pero extendiendo el período de mezcla con el bisfenol y la cianoguanidina a una hora a 210°C. De este modo, el polímero fue estabilizado por degradación térmica, siendo la pérdida de peso durante este tratamiento del 4,0% en peso.

Después del tratamiento de estabilización térmica, el polímero tenía un tipo de degradación térmica del 0,008% en peso por minuto a 230°C. en aire, un índice de fusión de 0,6 y un índice de fusión 10x de 26, correspondiendo a una relación de índices de fusión 10x/lx de 43,4.

Es de destacar que tanto la estabilización térmica como la de hidrólisis del polímero de los Ejemplos 6 y 7 resultó en una pérdida de peso del 5% solamente. Para un polímero comparable preparado sin dióxido de vinil cicloexeno, la pérdida de peso es ordinariamente del 7 al 10% en peso.

Ejemplo 8

Se repitió el ejemplo 7 usando, en lugar de mezclador descrito, un molino de dos rodillos para incorporar los estabilizadores a 178-186°C. durante un período de una hora. La pérdida de peso fue del 5,6% en peso y el tipo de degradación térmica, a 230° C. en el



aire, fué del 0,012 al 0,014% en peso por minuto. El polímero tenía un índice de fusión de 0,49 y un índice de fusión 10x de 19,9, correspondiendo a una relación de índices de fusión 10x/lx de 41. La elasticidad en estado de fusión (porcentaje de incremento en el diámetro del material troquelado, medido a 1/8 de pulgada de su extremo exterior, sobre el diámetro del orificio de extrusión), era del 41%. Para copolímeros similares no conteniendo ningún dióxido de cicloexeno vinilo, la elasticidad en estado de fusión es generalmente inferior al 10%.

Ejemplo 9

Se mezcló trioxano en un mezclador de palas sigma con 100 partes de eterato de dibutilo y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de partes de trioxano y, basado en el peso de trioxano, el 5% de cicloexano, el 16,8% de 1,3-dioxolano y el 0,5% de dióxido de vinilo cicloexano. La polimerización tuvo lugar a una temperatura inicial de 75°C. una temperatura máxima de 87°C. y una temperatura final de 35°C. durante un período de 0,85 horas.

La producción de polímero fué del 85% sobre el valor teórico. Tenía un contenido del 13,1% en peso de unidades derivadas del dioxolano y el dióxido de vinil cicloexano.

Después de su estabilización como en el Ejemplo 1, el polímero tenía un tipo de degradación a 230°C en aire, de 0,009, un índice de fusión de 24,0 y un índice de fusión 10x de 804,2, correspondiendo a una relación de índices de fusión 10x/lx de 33,5. El polímero fundió a una temperatura del orden de 150 a 157°C. Un polímero conteniendo el mismo volumen de dioxolano pero sin contener ningún dióxido de vinil cicloexeno tendría un punto de fusión sustancialmente más bajo y un índice de fusión sustancialmente más elevado.

Ejemplo 10

Se mezcló trioxano en un mezclador de palas sigma con 50 partes



222651

de eterato dibutílico y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de partes de trioxano y, basado en el peso de trioxano, un 2% de óxido etilénico, un 5% de ciclohexano y un 0,5% de éter diglicidilo de resorcinal. Se agregaron 50 partes adicionales de catalizador por millón de trioxano en un 0,5% adicional de ciclohexano durante las 1,25 horas de polimerización. La temperatura osciló entre 75 y 89,5°C. El polímero, producido en un rendimiento del 86% tenía una temperatura de fusión de 160 a 173°C. un índice de fusión de 11,4 y un índice de fusión $10x$ de 550, correspondiendo a una relación de índices de fusión $10x/1x$ de 48,2.

El polímero del anterior Ejemplo tenía una desusada resistencia en estado de fusión y no fluía en absoluto a 230°C al no ejercerse ninguna presión sobre él. Un terrón de 10 gramos de polímero retuvo su forma original al calentarse a 230°C durante 45 minutos, aunque la temperatura era sustancialmente superior al punto de fusión. Un terrón similar de un copolímero análogo de óxido de etileno-trioxano que no contenía ningún éter diglicidilo de resorcinal, fluyó fácilmente tras ser calentado a 230°C y se allanó en una forma que no ofrecía semejanza alguna con la forma original.

Ejemplo 11

Se mezcló trioxano en un mezclador de palas sigma con 50 partes de eterato dibutílico y fluoruro de boro (calculando como BF_3) por millón de trioxano y, basado en el peso de trioxano, un 2,1% de óxido de etileno, un 5% de ciclohexano y un 0,5% de pentaeritritol diformal. Durante la siguiente polimerización, la temperatura osciló entre 65 y 85°C. El polímero se produjo con un rendimiento del 75,3% y, después de ser estabilizado como en el Ejemplo 1, tenía un índice de fusión de 2,4 y un índice de fusión $10x$ de 92,0, correspondiendo a una relación de índices de fusión $10x/1x$ de 38,3. El polímero tenía un tipo de degradación, a 230°C en aire, del 0,030% en peso .



282.651

9 EN 2851

por minuto.

Ejemplo 12

Se mezcló trioxano en un mezclador de palas sigma con 50 partes de eterato dibutílico y fluoruro de boro (calculado como BF_3) por millón de trioxano y, basado en el peso del trioxano, un 2,2% de óxido de etileno, un 5% de ciclohexano y un 1,0% de pentaeritritol diformal. Durante la siguiente polimerización, la temperatura osciló entre 63 y 95°C. El polímero se produjo con un rendimiento del 85,7% y, después de ser estabilizado como en el Ejemplo 1, tenía un índice de fusión de 0,7 y un índice de fusión 10x de 29, 1, correspondiendo a una relación de índices de fusión 10x/1x de 44, 7. El polímero tenía un tipo de degradación a 230°C en aire, del 0,012% en peso por minuto.

El "punto de fusión", tal como aquí se emplea esta expresión, es la temperatura a la que fluye el polímero bajo una ligera presión cuando se calienta sobre una superficie caliente para elevar su temperatura a razón de 2 a 3°C por minuto.

REIVINDICACIONES

1ª.- Proceso de producción de un polímero oximetilénico termoplástico sólido, que comprende la copolimerización de trioxano con un compuesto que contenga por lo menos dos grupos conteniendo oxígeno, siendo cada uno de ellos bifuncional en la polimerización.

2ª.- Proceso según la reivindicación 1, en el que el trioxano es copolimerizado con el 0,05 al 0,80% de su peso de dicho compuesto.

3ª.- Proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto es un poliepóxido.

4ª.- Proceso según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho compuesto es un diformal.

5ª.- Proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que el trioxano es copolimerizado con dicho compuesto y con un éter cíclico que contenga átomos de carbono adyacentes.



1963

2 82651

6º.- Proceso según la reivindicación 5, en el que dicho éter cíclico es óxido de etileno o dioxolano.

5
7º.- Proceso según las reivindicaciones 5 ó 6, en el que la cantidad de dicho éter cíclico es tal que el polímero contenga del 2,0 al, 2,9% de unidades oxialquilénicas dotadas de átomos de carbono adyacentes.

10
8º.- Proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un complejo de fluoruro de boro con un compuesto en el que el oxígeno o el azufre sea el átomo donador.

9º.- Proceso según cualquiera de las anteriores reivindicaciones en el que la polimerización se lleva a cabo en un disolvente inerte para el trioxano.

15
10º.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCESO DE PRODUCCION DE UN POLIMERO OXIMETILENICO TERMOPLASTICO SOLIDO".

Todo tal y como se representa en la presente Memoria que consta de veintiuna páginas escritas a máquina.

Madrid, 20 de Noviembre, 1962

20
ALFONSO INGRIA

25

30