

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case NºP/N.15750/
15898/15902.

283155

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en Imperial Chemical
House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de oximetileno, y a los polímeros de oximetileno de este modo obtenidos.

5. Los polímeros de oximetileno, algunas ve-

283155

-2-



- ces denominados polioximetilenos son polímeros que tienen unidades repetidas de la estructura $-O-CH_2-$ y pueden derivarse, por ejemplo, de la polimerización del formaldehído o de su trímero cíclico, trioxano,
5. como se describe en las patentes británicas números 748.836 y 877.820. Los polioximetilenos preparados por procedimientos normales de homopolimerización, contienen generalmente grupos terminales de hidróxido de oximetileno ($-OCH_2OH$) y se ha comprobado que se hallan
10. sometidos a la degradación por caldeo aún a temperaturas bastante moderadas. Con objeto de evitar esta característica indeseable, se ha propuesto hacer reaccionar los grupos hidroxilo extremos con compuestos que sustituyan el grupo hidroxilo, relativamente inestable,
15. por un grupo final de mayor estabilidad, tal como un grupo acetato, éter o uretano.

- Se ha comprobado que pueden prepararse polímeros de oximetileno útiles, de peso molecular elevado y de buena estabilidad, polimerizando un oligómero
20. cíclico de formaldehído en presencia de ciertos poliformales.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un copolímero que contiene el producto de polimerizar un oligómero cíclico de formaldehído, con preferencia trioxano, con un poliformal, como a continuación se define.
- 25.

- De los oligómeros cíclicos del formaldehído, se prefiere el trioxano a causa de la facilidad de obtención. El tetraoximetileno, es un ejemplo de otro
30. de estos oligómeros cíclicos.

283155



-3-

- Por poliformal, se indica un polímero que tenga en la cadena polimérica el grupo o unidad repetido $O - CH_2 - O - R -$ en el que R es un radical orgánico derivado de un diol, por separación de los dos grupos hidroxilo, y R puede variar en las unidades o grupos a lo largo de la cadena y puede ser un grupo $-CH_2-$, a condición de que existan suficientes grupos $-R-$ que tengan por lo menos dos átomos de carbono adyacentes en la cadena polimérica, para que el poliformal contenga por lo menos 20% de estas unidades o grupos $-R-$ sobre la base del número total de unidades o grupos $-R-$ y $-CH_2-$ en el poliformal.
- 5.
- 10.

- Los poliformales preferidos son aquellos en los que el radical $-R-$ es igual en la cadena, y con preferencia en los que la cadena tiene la estructura $XO-(CH_2-O-R-O)_nY$ en la que n es un número entero y X e Y son hidrógeno o radicales orgánicos monovalentes.
- 15.

- Los poliformales pueden derivarse de los dioles, por ejemplo haciendo reaccionar estos con formaldehído o con un formal tal como el dibutil-formal, con eliminación de un alcohol.
- 20.

- Los dioles adecuados que pueden usarse, comprenden: (I) glicoles que tengan la estructura $HO(CH_2)_nOH$ o sus derivados sustituidos en los que n es como mínimo 2, y los sustituyentes pueden ser grupos alquilo, alqueno, arilo o aralkilo o átomos halógenos, a condición de que estos no sean idénticos para ninguno de los grupos hidroxilo; (II) alcoholes dihidricos que tengan enlaces insaturados en la cadena entre los grupos hidroxilo; (III) alcoholes dihidricos
- 25.
- 30.

283155



-4-

- que tengan la estructura $\text{HO}(\text{CH}_2)_a\text{-Z-(CH}_2)_b\text{OH}$ en los que a y b sean números enteros, uno de los cuales es 2 o mayor, y Z es un átomo o grupo divalente que contenga la estructura -S-, -O-, -SO-, -SO₂- o -CO-, y
5. los átomos de hidrógeno de los grupos metileno pueden sustituirse, si se desea, (IV) alcoholes dihidricos que contengan un núcleo aromático entre dos grupos hidroximetileno; y (V) glicoles ciclo-alkilénicos.

- Como ejemplos de dioles susceptibles de usarse, figuran: glicol etilénico; glicol dietilénico; glicol trietilénico; glicol propilénico; glicol hexametilénico; glicol decametilénico; diol 1,3-ciclobuténico; diol 1,1,3,3-tetrametil-2,4-ciclobutano; diol 1,4-ciclohexano; bis(1,4-hidroximetil)-ciclohexano;
15. neopentil glicol, los glicoles isómeros de xilileno; dioles insaturados tales como but-2-eno-1,4-diol y pent-2-eno-1,4-diol, tioeter di-(2-hidroxietílico); sulfona di-(2-hidroxietílica) y cetona di-(2-hidroxietílica). Pueden usarse también homólogos de estos di
20. hidrox-compuestos y sus derivados sustituidos.

- Se prefiere utilizar poliformales derivados de dioles que contengan un grupo fenileno en la cadena, entre los grupos hidroximetileno, dado que los copolímeros formados de estos poliformales tienen una
25. estabilidad térmica útil.

- Los poliformales pueden además obtenerse por la polimerización de formales cíclicos, de los cuales, por la facilidad de obtenerlos, deben preferirse 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano y 1,3,6-trioxaciclo-octano.
30. Pueden emplearse asimismo los formales cíclicos insa-

283155

6210



turados, tales como los de but-2-eno-1,4-diol y formaldehído, que se polimerizan para dar un poliformal insaturado, y los copolímeros derivados de estos poliformales pueden modificarse químicamente, si se desea.

5.

Los poliformales pueden tener los grupos extremos estabilizados por degradación térmica o degradación por ácidos o bases suaves, tal como luego se describe para los polímeros, pero corrientemente esto es innecesario. Como variante, pueden estabilizarse haciendo reaccionar el grupo extremo del poliformal con un reactivo adecuado que proporcione un grupo extremo adecuado, como luego se describe para los polímeros.

10.

15.

Los poliformales preferidos para usarse en el procedimiento de este invento, son los solubles en trioxano fundido o en la mezcla de trioxano y disolvente si ha de usarse un procedimiento de polimerización en solución.

20.

Se prefiere que los poliformales tengan un peso molecular de 1.000 como mínimo y, con preferencia de 3.000 por lo menos. El empleo de poliformales de pesos moleculares inferiores a 1.000 para formar los copolímeros de este invento, tiende a proporcionar productos de bajo peso molecular, generalmente inadecuados como materiales de moldeo, a causa de sus características de transferencia de cadenas. Cuando el peso molecular del poliformal aumenta, lo mismo ocurre en general con el peso molecular del copolímero final.

25.

Sin embargo, este aumento hace disminuir la solubili-

30.

283155

-6-



dad del poliformal en trioxano, y se prefiere emplear los poliformales que tengan un peso molecular de alrededor de 3.000 hasta 8.000 aproximadamente.

5. Con objeto de obtener productos de buenas propiedades físicas, se prefiere que los copolímeros contengan más del 50% molar de unidades oximetileno ($O-CH_2-$), con preferencia, por lo menos el 80% molar. Los copolímeros que contienen como mínimo 90% molar de dichas unidades, son correosos, rígidos, y muy adecuados para el moldeo. Se prefiere que el copolímero contenga como mínimo 0,1% molar y, con preferencia por lo menos 0,5% molar de unidades distintas de las unidades oximetileno, dado que la presencia de pequeñas proporciones de estas unidades, en general, no tiene efecto suficiente sobre la estabilidad térmica del copolímero.
10. Los copolímeros que contienen de 1,5 a 5% molar de estas unidades, tienen una estabilidad y una rigidez útiles y son buenos materiales de moldeo.

15. Se obtienen polímeros especialmente útiles, cuando su peso molecular es, como mínimo, de 15.000 y, con preferencia, 20.000 o superior. Un peso molecular de 20.000, es aproximadamente equivalente a una viscosidad inherente de 1,0 medida en una solución al 0,5% en p-clorofenol, que contenga 2% de α -pineno a 60°C.
20. 25.

- Además, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de polímeros de oximetileno de peso molecular elevado, que comprende el polimerizar juntos un oligómero cíclico de formaldehído y un poliformal, como antes se
- 30.

283155



-7-

ha definido, realizándose la polimerización en la presencia de un catalizador electrófilo, y en presencia de solamente una cantidad muy pequeña de agua.

- El procedimiento a que este invento se refiere constituye un método útil para insertar en la cadena polimérica unidades que no podrían colocarse en ella de otro modo, tal como unidades alquilo de cadena larga, y unidades que contengan radicales fenilo en la cadena entre los átomos de oxígeno (por ejemplo unidades xilileno).
- 5.
- 10.

La polimerización puede llevarse a cabo en masa o en solución.

- Quando se utiliza un procedimiento en masa, la polimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura en la que el material polimerizable se encuentre en forma fundida o prácticamente fundida. Sin embargo, para la preparación de polímeros de peso molecular elevado, por ejemplo polímeros de peso molecular superior a 15.000, la temperatura de polimerización no ha de ser tan elevada que permita que se realice la despolimerización apreciable. Se prefiere, por el contrario, utilizar una temperatura en la que el poliformal sea soluble en trioxano.
- 15.
- 20.

- Se prefiere llevar a cabo la polimerización a temperaturas de 0° aproximadamente a unos 100°C , y con preferencia de 50 a 90°C , pero si se desea, pueden emplearse temperaturas más elevadas. Cuando se desee utilizar temperaturas superiores a unos 115°C , (punto de ebullición del trioxano) la polimerización ha de llevarse a cabo a presión superatmosférica.
- 25.
- 30.

283155 -8-



- Cuando la polimerización se practica en solución, el poliformal es con preferencia tal que sea soluble en la mezcla de trioxano y disolvente. Los disolventes adecuados, comprenden hidrocarburos tales como hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos clorados tales como el cloruro de metileno, el cloroformo o el tetracloruro de carbono. Se prefiere llevar a cabo la polimerización a una temperatura suficientemente elevada para impedir que el compuesto polimerizable cristalice fuera de la solución, pero a una temperatura no superior al punto de ebullición de la solución, a la presión de trabajo. La polimerización puede realizarse sometida a presión superatmosférica, si se desea, y esto es útil ya que permite el empleo de temperaturas más elevadas.
- 5.
- 10.
- 15.

La polimerización puede llevarse a cabo satisfactoriamente en presencia de proporciones muy pequeñas de agua, tales como las que pueden figurar como impurezas en el oligómero o el poliformal, pero si han de obtenerse buenos rendimientos de material de peso molecular elevado, se prefiere eliminar prácticamente todas las trazas de agua, del medio de polimerización.

20.

Puede utilizarse cualquier catalizador electrófilo en la polimerización, y como ejemplos de ellos pueden citarse los ácidos Lewis, catalizadores Friedel-Craft, iodo elemental, ácido perclórico y perclorato de acetilo. De estos, se prefieren los ácidos Lewis que son haluros, y en especial se ha comprobado que el trifluoruro de boro, proporciona muy buenos resultados.

25.

30.

283155



-9-

- tados. El trifluoruro de boro puede usarse en forma sin modificar, o como uno de sus complejos; los ejemplos de estos complejos comprenden los de agua, los de compuestos orgánicos que tengan un átomo de oxígeno o azufre, que puede actuar como átomo donador (por ejemplo alcoholes, éteres, ácidos y sus análogos de azufre), con compuestos orgánicos que tengan un átomo de nitrógeno o fósforo trivalente (por ejemplo aminas y fosfinas) y complejos de fluoborato tales como los que contienen compuestos de diazonio. La cantidad de catalizador utilizada es en general de 0,0001 a 0,1 parte en peso de constituyente activo, por 100 partes en peso de material monómero, cuando se desee formar productos de peso molecular elevado, adecuados para el moldeo y procesos análogos.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- El peso molecular de los productos de este invento, puede controlarse añadiendo agentes de transferencia de cadenas, al medio de polimerización; los agentes adecuados de transferencia de cadenas, son los hidrocarburos clorados, los acetatos alquílicos y los acetales. Se prefiere llevar a cabo la polimerización en la ausencia práctica de oxígeno.
- 20.

- Se prefiere que la polimerización se realice en masa o en presencia de solamente muy pequeñas proporciones de disolventes, dado que en tal caso puede evitarse la necesidad de extracción de un disolvente costoso, y de procedimientos de recuperación.
- 25.

- En un procedimiento de acuerdo con este invento, el poliformal y el trioxano se secan primero cuidadosamente y luego se agregan a un reactor previa-
- 30.

283155

-10-



- mente secado, tal como una bomba de acero. El recipiente puede barrerse o purgarse con nitrógeno gaseoso y luego se añade el catalizador solo o en forma de solución en un disolvente orgánico inerte. El recipiente
5. se cierra y se calienta a unos 65°C, y se permite que se realice la polimerización. Después del tiempo necesario, la polimerización se interrumpe y el reactor contendrá los productos polímeros, trioxano sin reaccionar, poliformal sin reaccionar y residuos de catalizador.
- 10.

- En la obtención de polímeros elevados como antes se describe, la temperatura de polimerización es, normalmente, inferior al punto de reblandecimiento de los polímeros. Dado que los polímeros formados son corrientemente insolubles en la mezcla de monómeros, el producto de un procedimiento de polimerización en masa, es, corrientemente, un cuerpo que se desmorona fácilmente. Para conseguir una buena mezcla durante la
15. polimerización y, con ello un crecimiento completo de las cadenas polímeras, y para formar un polvo susceptible de trabajarse fácilmente al final de la polimerización, es conveniente aplicar corte o cizallamiento a la mezcla de polimerización, durante el proceso por partidas.
- 20.

- Las condiciones de cizalladura o corte, pueden comunicarse por cualquier medio adecuado tal como un batido o una agitación de intensidad elevada, y la polimerización puede por ejemplo realizarse en un recipiente rotativo alrededor de un eje horizontal
25. y que tenga en su interior esferas susceptibles de
- 30.

283155

- 60



-11-

- desplazarse libremente, varillas o similares en las mismas condiciones, como se describe en la Memoria de la patente británica nº 749.086. Pueden obtenerse muy buenos resultados si los ingredientes de polimerización se introducen en un mezclador continuo provisto de una hélice con interrupciones, situada en un cuerpo cilíndrico cuya superficie interior está dotada de filas de dientes salientes. La hélice está sometida a la vez a la rotación y al movimiento alternativo, de tal modo que los dientes de la pared del cuerpo cilíndrico pasan a través de las interrupciones de dicha hélice. En este caso, la masa de polimerización avanza a lo largo de una trayectoria que tiene en general una forma helicoidal, con un movimiento alternado de avance y retroceso, al desplazarse hacia la salida. El empleo de este mezclador, tiene además la ventaja de que puede utilizarse un procedimiento continuo. En la Memoria de la patente británica nº 626.067, se describe una máquina adecuada.
5. Sin embargo, en otro procedimiento de acuerdo con este invento, el poliformal y el trioxano se secan primero cuidadosamente y luego se introducen juntos con el catalizador, en el mezclador previamente seco, que se calienta a la temperatura deseada. La polimerización se realiza en el mezclador que puede someterse a presión, si se desea, y el polímero se retira del otro extremo del mezclador, en forma de pasta o de polvo.
10. El material así obtenido, contendrá el producto polímero, residuos de catalizador y , posible-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

283155

-12-



- mente, trioxano y poliformal sin reaccionar; el producto polimero comprende el copolimero de trioxano y el poliformal y, posiblemente, polioximetilenos incidentales, derivados de la homopolimerización del trioxano. Los residuos del catalizador, se separan con preferencia inmediatamente después de la polimerización, dado que su presencia puede catalizar también la descomposición del producto polimero; pueden separarse sencillamente lavando la mezcla con un líquido acuoso, con preferencia una solución acuosa alcalina. Por ejemplo, la mezcla puede lavarse con una solución diluída de amoníaco o sosa cáustica. Como es bien sabido, pueden usarse también disolventes para separar estos catalizadores. Durante su separación el polimero puede estabilizarse como se indica más adelante.
- 5.
- 10.
- 15.

- El trioxano no reaccionado y todo el poliformal, pueden separarse del copolimero por medio apropiado tal como la filtración o la extracción por disolvente. Dado que el trioxano es soluble en la mayoría de los disolventes comunes, puede separarse por un procedimiento de extracción con disolvente, por ejemplo, al mismo tiempo que se separa el catalizador. El poliformal puede extraerse también por un procedimiento de extracción con disolvente.
- 20.
- 25.

- La presencia del polioximetileno incidental, puede afectar adversamente la estabilidad del material, y esto puede remediarse, bien por destrucción preferencial, o bien por la estabilización de los grupos extremos de este polioximetileno.
- 30.

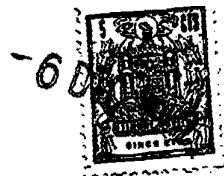
283155

-13-



- Los copolímeros preparados por el procedimiento de este invento, contienen a la vez grupos oximetileno derivados del trioxano y radicales orgánicos divalentes que contengan dos o más átomos de carbono adyacentes en la cadena polímera derivados del poliformal, y las cadenas copolímeras pueden por tanto finalizar con grupos terminales de la estructura, $-O-CH_2OH$ ó pueden terminar por otros grupos derivados del poliformal. Cuando una cadena copolímera se termina por un grupo $-O-CH_2OH$ fácilmente separable por caldeo o en condiciones alcalinas, el extremo de la cadena puede representarse como teniendo la estructura $-P-O-(CH_2O)_nH$ en la que n es un número entero y P es el radical orgánico divalente que contiene dos o más átomos de carbono adyacentes en la cadena polímera derivados del poliformal y más próximos al extremo de dicha cadena polímera. Al someter la cadena polímera a una reacción de degradación térmica o alcalina, el grupo $-O-CH_2OH$ se desprenderá y el grupo oximetileno inmediatamente posterior al mismo (si existe) recibirá un átomo de hidrógeno y se transformará en $-O-CH_2OH$ y la cadena tendrá en tal caso la estructura $-P-O-(CH_2O)_{n-1}H$. Este grupo inmediato $-O-CH_2OH$ se ataca en este caso, y la degradación de la cadena proseguirá hasta alcanzar el grupo $-P-O-$. Dado que el grupo $P-OH$ es relativamente mucho más resistente a la separación, la reacción de degradación normalmente se detendrá en este punto. El copolímero puede por tanto estabilizarse, bien sometiéndolo a esta reacción, de degradación, o por esta-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

283155



-14-

bilización de sus grupos extremos. Se comprenderá que en estas condiciones de degradación, cualquier homopolioximetileno que pueda hallarse presente, se degradará eventualmente por completo, si las condiciones son suficientemente energéticas.

5.

Cuando se prefiere destruir el polioximetileno incidental y separar los grupos extremos inestables del oximetileno del copolímero, puede hacerse esto sencillamente calentando la mezcla en una atmósfera inerte, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 160°C aproximadamente, o superior, después de haber separado los residuos de catalizador; se prefiere no emplear una temperatura demasiado elevada, ya que de otro modo el copolímero

10.

puede degradarse también a un grado indeseable. La destrucción preferencial puede facilitarse por la adición de un ácido débil, tal como el ácido fórmico o el ácido acético, o un álcali tal como la sosa cáustica, pero esta última no se prefiere ya que puede

15.

tender a dar lugar a la degradación indeseable del copolímero, y puede convertir el formaldehído así producido en polímeros tipo azúcar.

20.

La estabilización por retirada de estos agregados inestables, puede llevarse a cabo en un procedimiento alcalino para separar el catalizador de polimerización, y en este procedimiento preferido, el polímero se trata con una solución básica, con preferencia amoniacal, a temperaturas moderadamente elevadas. Sin embargo, se cree que la acción de la solución básica puede ser solamente topoquímica (ver por

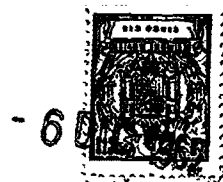
25.

30.

30.

283155

-15-



- ejemplo páginas 231 y 232 de Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen por Staudinger 1.932) y para una reacción eficiente, el polímero se trata, con preferencia, bien en un estado finamente dividido o en solución, y la formación de una solución puede favorecerse llevando a cabo el procedimiento a presión y temperatura elevadas. La ventaja de este procedimiento es que en una sola fase el catalizador, el trioxano sin reaccionar y el homopolioximetileno incidental, pueden separarse todos del polímero. Cuando la solución se enfría, se separa de ella el copolímero de oximetileno, y puede retirarse.
- 5.
- 10.

- En lugar de una solución amoniacal energética, puede utilizarse una solución de una amina, o una amida, o un hidróxido alcalino, tal como hidróxido sódico o potásico, o una sal de base energética y ácido débil, tal como carbonato sódico o acetato sódico, sola o en combinación, en condiciones análogas. El disolvente puede ser agua o, con preferencia, una mezcla de agua con un alcohol miscible en ella, con una ketona miscible en agua, tal como acetona, o con un éter. La presencia del material orgánico ayuda a la entrada del material polímero en solución.
- 15.
- 20.

- Quando, por otra parte, se prefiere estabilizar los grupos extremos, el homopolioximetileno incidental y los grupos finales del oximetileno del copolímero, la mezcla puede hacerse reaccionar con cualquier compuesto adecuado que sustituya al grupo hidroxilo terminal del polioximetileno o copolímero, otros grupos (tales como grupos acetato, éter o ure-
- 25.
- 30.

283155

-16-



- tano) relativamente más estables. La estabilización de los grupos finales, puede realizarse, por ejemplo, haciendo reaccionar la mezcla copolimera con un ácido carboxílico, un ester de ácido carboxílico, un anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol, un acetal, un isocianato, un orto-ester, un ketal, un orto-carbonato, una ketona, un producto de transformación de keteno-ketona, un éter o sus derivados sustituidos, un époxiado tal como óxido de etileno u óxido de propileno, una olefina tal como butadieno o estireno, un haluro alquílico tal como cloruro de butilo terciario, o un monómero vinílico tal como acrilonitrilo o acroleína, Se prefiere la reacción con un anhídrido de ácido carboxílico, tal como anhídrido acético.
- 5.
- 10:
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El copolímero puede estabilizarse además contra la degradación, por la adición de cualesquiera estabilizadores adecuados para el polioximetileno. Los estabilizadores apropiados, comprenden, por ejemplo, hidrazinas, aminas, amidinas, amidas, poliamidas, fenoles, fenoles sustituidos, fenoles polinucleares (especialmente bis-fenoles alquilénicos), ureas, tio-ureas, quinonas tales como las descritas en las solicitudes pendientes núms. 41.039/61 y 3.474/62 y ciertos nitro-compuestos aromáticos tales como los descritos en la Solicitud pendiente nº 3.473/62, solas o en combinación. Pueden también incorporarse al polímero estabilizadores contra el ataque por la luz ultravioleta, tales como las benzofenonas hidroxisustituidas. Pueden también añadirse cargas, pigmentos, agentes de separación de los moldes, lubricantes,



plastificadores y similares, y el polímero puede mezclarse con otros materiales polímeros compatibles.

Los copolímeros a que este invento se refiere, difieren de los productos de homopolimerización del trioxano, Los puntos de fusión de los copolímeros son inferiores al del homopolímero cristalino, y el descenso en el punto de fusión, crece al aumentar la cantidad de residuo de poliformal en el copolímero.

- Además, los puntos de fusión de los copolímeros son menos definidos que el del homopolímero y la disminución en la definición, se hace más acusada al aumentar la proporción de residuo de poliformal en el copolímero. Por ejemplo, los homopolímeros de trioxano tienen un punto de fusión cristalina de 170°C , y el producto de polimerizar trioxano con 5% en peso de un poliformal derivado de glicol p-xililénico, tiene una zona de fusión de $155-160^{\circ}\text{C}$.

- El grandescenso del punto de fusión de los copolímeros, y la amplia variación de la fusión, indican a la vez que los copolímeros son de la variedad al azar y no copolímeros de adición. Estos, dotados de estas pequeñas cantidades de poliformal, podría esperarse que tuvieran puntos de fusión mucho más próximos al del homopolímero derivado del trioxano, y una zona de fusión mucho más limitada.

- A causa de la amplitud de la zona de fusión de los copolímeros de este invento, las condiciones precisas para el moldeo o su fabricación por otro medio en forma masiva, no son taxativas como las que se precisan para el homopolímero, y conducen por sí

283155

- 6 -



-18-

mismas, por tanto, a fabricaciones más fáciles y de interés especial para las composiciones formadoras de películas. Estos copolímeros, sin embargo, son comercialmente más interesantes que los homopolímeros, para

5.

La proporción de degradación térmica de los copolímeros, especialmente de los que se han estabilizado por los métodos descritos, es prácticamente inferior a la del homopolímero. Por ejemplo, el

10.

grado de pérdida de peso a 222°C de un homopolioxi-metileno derivado del trioxano, es alrededor de 3% por minuto, mientras que las proporciones equivalentes para los copolímeros de este invento que se han sometido a un tratamiento de lavado amoniacal, son general

15.

mente inferiores a 0,5% por minuto, y pueden ser tan reducidos como 0,03% por minuto. Esta sorprendente estabilidad a temperaturas bastante superiores a sus puntos de fusión, hacen estos copolímeros adecuados para la fabricación de artículos que puedan tener que someterse, durante su uso a temperaturas elevadas (por ejemplo en el caso de aislantes en aparatos eléctricos).

20.

Los copolímeros de este invento que contienen por lo menos el 90% molar de grupos oximetileno son correosos y dimensionalmente estables, a la temperatura ambiente o por encima de ella, y su grado verdaderamente reducido de degradación térmica

25.

los hace especialmente útiles como materiales de moldeo (por ejemplo para usarse en el moldeo por inyección, por compresión y por procedimientos de expulsión) y para la filatura en fusión, y la obtención de

30.

283155

- 6 D



-19-

- fibras y películas. Se prefiere que los polímeros moldeables de este invento, tengan un punto de reblandecimiento superior a 150°C. Estos pueden fundirse en un disolvente, obtener películas o hilarse en disolventes para proporcionar fibras de disolventes adecuados siendo ejemplos de estos el o- y p-clorofenol, alcohol bencílico y α -naftol. Estos polímeros pueden utilizarse, por ejemplo, en la industria de ingeniería ligera para la fabricación de pequeños engranajes, cojinetes de rodillos, manguitos, sujetadores y levas;
5. en la industria automovilística, para la fabricación de guardapolvos o casquillos para boquillas para grasa y cojinetes, tales como para juntas de varillas, cubiertas para lámparas, alojamientos para aparatos,
10. engranajes sometidos a esfuerzos ligeros, tales como los de bombas de aceite, engranajes de velocímetros y engranajes para los frotadores de limpia-parabrisas, tuercas de seguridad y otras pequeñas piezas moldeadas. Los copolímeros de este invento que contienen
15. menores proporciones de grupos oximetileno, tienen una resistencia, una rigidez y un punto de reblandecimiento inferiores, pero son adecuados como plastificadores, lubricantes, etc. Estos polímeros derivados de los poliformales de dioles insaturados, son
20. adecuados en aplicaciones en las que sea conveniente la modificación química de los productos.
- 25.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales.

30. EJEMPLO 1 -

283155



-20-

En 13,5 partes de n-heptano seco, se disolvieron 20 partes de trioxano, (que contenían menos de 0,001% de humedad) y una parte de un poli-(formal de glicol etilénico) de un peso molecular de

5. 6.000 aproximadamente, y la solución se calentó y agitó, en atmósfera de nitrógeno seco, en un baño a una temperatura de 80-100°C, añadiéndose 6,1 parte de estereato de trifluoruro de boro. Después de un breve intervalo, empezó la polimerización y se continuó calentando y agitando en la atmósfera de nitrógeno, durante otras 5 horas, después de las cuales se enfrió la masa. Una vez fría, la masa se filtró y el sólido se molió finamente con acetona, se filtró y luego se lavó dos veces más por resuspensión en acetona, para
10. dar 16,5 partes de un sólido blanco. Este se suspendió en una mezcla de 9 partes de amoníaco acuoso concentrado, 40 partes de agua y 8 partes de metanol, y la suspensión se calentó hasta inmediatamente debajo de su punto de ebullición, durante 2 horas, filtrándose luego y lavándose varias veces con agua y secándose en vacío para proporcionar 13,5 partes de polímero. Durante 20 minutos y en atmósfera de nitrógeno se calentó 0,9248 parte de este polímero en los vapores de salicilato de metilo en ebullición, a
15. 222°C. Al enfriarse, el sólido volvió a pesarse acusando 0,7555 parte. Después de otros 20 minutos a 222°C, el peso de esta misma muestra solamente había disminuído a 0,7462 parte.

EJEMPLO 2 -

30. Se preparó poli-(formal de glicol de eti-

283155



-21-

- lénico) como sigue: una mezcla de 90 partes de dioxolano puro y 0,18 parte de ácido sulfúrico concentrado, se calentó durante 5 horas en un condensador de reflujo a una temperatura del baño de 110°C, convirtiéndose en un jarabe viscoso. Luego se añadió
5. 1 parte de trietilamina, y después 2 partes de isocianato de fenilo, y esta mezcla se agitó durante 3 horas a una temperatura del baño de 100-110°C. Se retiró el agitador y la mezcla se calentó a una
10. temperatura del baño de 150°C, sometida a un vacío de 1 mm. de mercurio. El producto, por enfriamiento, se convirtió en un sólido céreo y duro y su espectro infra-rojo acusó una ausencia completa de grupos hidroxilo.
15. Se fundieron juntas 4 partes de éste poli-(formal de glicol etilénico) y 25 partes de trioxano prácticamente anhidro, en un recipiente de vidrio, en una atmósfera de nitrógeno, para dar una solución homogénea que luego se resolidificó por
20. enfriamiento en una mezcla de acetona y dióxido de carbono sólido. Se añadió 0,03 parte de eterato de trifluoruro de boro a la solución enfriada en el recipiente de cristal, que luego se cerró, se retiró y se conservó a una temperatura de 100°C. Después
25. de un período de inducción de unas 2 horas, la polimerización prosiguió con bastante rapidez, y el recipiente se calentó durante otras tres horas. Luego se abrió el recipiente y el contenido se molió con etanol que contenía 1% de tri-n-butilamina, y
30. luego se filtró. El sólido resultante se mezcló en

283155

-22-



- un homogeneizador con 100 partes de solución acuosa de amoníaco al 15%, fría, volvió a mezclarse en el homogeneizador con 100 partes de solución acuosa que contenían 20% de sulfito sódico y 1% de carbonato sódico, filtrándose de nuevo. El polímero se lavó finalmente con agua varias veces, en el homogeneizador, y se secó sometido a vacío. Se obtuvieron 16 partes de polímero incoloro. Después de calentar 0,941 parte durante 20 minutos a 222°C en atmósfera de nitrógeno como se ha descrito en el Ejemplo 1, quedó 0,869 parte que descendió a 0,8214 parte después de otros 20 minutos a esta temperatura.

EJEMPLO 3 -

- Se preparó poliformal, partiendo de glicol de paraxilileno (1,4-bis-hidroxi-metilbenceno) como sigue: se destiló una mezcla de 27,6 partes de glicol de paraxilileno, 30 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído, 1,2 partes de ácido clorhídrico concentrado, para separar agua, a una presión de 12 mm de mercurio y a una temperatura del baño de 50°C, durante 2 horas. A continuación se redujo la presión a 0,5 mm y la temperatura se elevó a 80°C durante otras 2 horas. A continuación se añadió 0,05 parte de ácido D-canfor-10-sulfónico, y la mezcla se calentó a 200-220°C y 0,5 mm, hasta que no pudo descubrirse ulterior destilación. Así se obtuvo un residuo de 31,5 partes de poli-formal de (p-xilileno glicol) constituido por un sólido céreo de punto de fusión 79,5°C y de un peso molecular de 3.000.
- Se fundieron juntas, 1,5 partes de éste

283155

-23-



5. poli-(formal de p-xililenó glicol) y 20 partes de tioxa no puro, en un tubo de vidrio para proporcionar una solución homogénea que se enfrió a -40°C en atmósfera de nitrógeno. A la solución enfriada, se le añadió 0,02 parte de dietil eterato de trifluoruro de boro, el tubo se cerró y se calentó durante 4 horas a 100°C . Se produjo un polímero que se recuperó rompiendo el tubo. El polímero se molió, se lavó con agua caliente en un homogeneizador, se filtró, se lavó con acetona por suspensión y luego en un filtro, y finalmente se amasó de nuevo con agua en un homogeneizador. El polímero a continuación se suspendió durante 2 horas en una mezcla de reflujo suave, de 18 partes de amoníaco concentrado, 40 partes de agua y 16 partes de etanol, y luego se filtró y se secó. Se obtuvo un rendimiento final de 14,6 partes de polímero.

15. Se calentó 0,948 parte del polímero, a 222°C en atmósfera de nitrógeno durante 20 minutos, como se describe en el Ejemplo 1, después de lo cual quedó 0,8248 parte que se redujo, después de otros 20 minutos a 222°C a 0,788 parte.

EJEMPLO 4 -

20. Se preparó 0,1 parte del poliformal, como en el Ejemplo 3 y se disolvió en una mezcla de 20 partes de trioxano prácticamente anhidro y 3,5 partes de n-heptano, y la mezcla se agitó y se calentó a 70°C , en atmósfera de nitrógeno. A la solución resultante se añadió 0,01 parte de cloruro férrico disuelta en 0,7 parte de éter, después de lo cual empezó la polimerización que se completó calentando durante otras 2
- 25.
- 30.

283155



-24-

horas a 70°C.

5. El producto sólido se molió con acetona, se filtró y se lavó sucesivamente con solución de carbonato sódico, y luego con agua. El polímero finamente dividido, se calentó a continuación durante 4 horas a 150°C, en un recipiente cerrado, con 3,5 veces su peso de una mezcla de 10 partes de agua, 13 partes de solución concentrada de amoníaco y 20 partes de etanol. Se recuperaron 9,4 partes del polímero, por filtración, con una viscosidad inherente de 1,07 y que contenía 0,72% en peso de unidades de $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$ en el polímero. (C, 40,31; H, 6,80).
- 10.

15. Se calentó una parte pesada del polímero, durante dos períodos consecutivos de 20 minutos a 222°C como se describe en el Ejemplo 1. Suponiendo que su ritmo de pérdida de peso acusara una cinética aproximadamente de primer orden, los pesos restantes correspondían a grados de descomposición de 0,23 y 0,19%/minuto, respectivamente.

20. EJEMPLO 5 -

25. A una mezcla de 0,2 parte de poli(formal de glicol p-xililénico) preparada como en el Ejemplo 3, 20 partes de trioxano purificado y 3,5 partes de h-heptano, calentada a 80°C en atmósfera de nitrógeno, se añadió una solución de 0,001 parte de cloruro férrico anhidro disuelto en 0,7 parte de éter. La polimerización empezó después de 30 minutos y luego la mezcla se conservó a 80°C durante 2,5 horas. El polímero obtenido se lavó primero moliéndolo con solución diluida y caliente de hidróxido potásico acuoso, luego con
- 30.

283155

60



-25-

agua caliente y finalmente se sometió al mismo tratamiento con amoníaco alcohólico acuoso, indicado en el Ejemplo 4. El polímero resultante tenía una viscosidad inherente de 1 (medida como en el Ejemplo 4). Suponiendo una cinética de primer orden para su grado de descomposición a 222°C, los grados en periodos consecutivos de 20 minutos fueron 0,065 y 0,025%/minuto respectivamente.

5.

EJEMPLO 6 -

10.

A una mezcla de 20 partes de trioxano recristalizado y 3,5 partes de n-heptano, se añadió una parte de poli(formal de glicol p-xililénico), de peso molecular 3.000, y preparado por el procedimiento del Ejemplo 3. La mezcla se elevó a 70°C en atmósfera de

15.

nitrógeno y se agitó añadiéndose 0,0015 parte de cloruro férrico en 0,7 parte de éter dietílico. La polimerización fué rápida y se completó calentando a 70°C durante una hora. El producto se molió, se lavó con acetona y luego con amoníaco acuoso y caliente y a con

20.

tinuación se sometió a reflujo con una mezcla de 13 partes de amoníaco acuoso concentrado, 40 partes de agua y 8 partes de etanol, para producir 12,5 partes de un copolímero que contenía 5% en peso de unidades de $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$ (C, 42,03; H, 7,00).

25.

Los grados de pérdida de peso del polímero en periodos consecutivos de 20 minutos, fueron de 0,55%/minuto para el primer período, y 0,18%/minuto, después reduciéndose para dar una media total de 0,17%/minuto en un período de 140 minutos.

30.

El campo de fusión del polímero se compro-



bó que era de 155-160°C.

El grado de pérdida de peso de un homopolímero de trioxano formado en condiciones análogas es de alrededor del 3%/minuto y su punto de fusión es de 170°C.

5.

EJEMPLO 7 -

- En 6 partes de nitrobenzenceno se disolvieron 0,2 parte de poli(formal de glicol p-fililénico) de peso molecular 3,780, preparado por el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, y 0,0025 parte de cloruro férrico anhidro, y la solución resultante se inyectó en una mezcla de 20 partes de trioxano purificado y 3,5 partes de n-heptano agitada a 70°C en atmósfera de nitrógeno. La polimerización empezó inmediatamente y se completó calentando durante 2 horas a 70°C. La masa polimera resultante se molió, se lavó y se trató con amoníaco como en el Ejemplo 4. El polímero incoloro tenía una viscosidad inherente de 1. Después de calentar 0,7092 parte durante 20 minutos a 222°C en atmósfera de nitrógeno, como se describe en el Ejemplo 1, quedó 0,6707 parte que disminuyó a 0,6438 parte después de otros 20 minutos a esta temperatura.

10.

15.

20.

EJEMPLO 8 -

- Una mezcla de 28,8 partes de 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol, 7,6 partes de paraformaldehído y 0,1 parte de ácido D-caífor-10-sulfónico, se sometió a reflujo en 35 partes de benceno, eliminándose el agua de los vapores condensados en un separador Dean y Stark. Después de 2 horas se añadió 0,6 parte de paraformaldehído, y se continuó calentando duran-

25.

30.

283155

- 6 DIC



-27-

te una hora más. Se separó el benceno de la mezcla de reacción, a 80°C y 12 mm de mercurio. Dejando enfriar el residuo, se obtuvo un poliformal sólido e incoloro.

5. Una mezcla de 1,5 parte de este poliformal, 15,8 partes de trioxano puro y 10,5 partes de n-heptano, se agitó y calentó en un recipiente de vidrio, a 80°C en atmósfera de nitrógeno, hasta obtenerse una solución homogénea, después de lo cual se
10. agregó 0,02 parte de eterato dietílico de trifluoruro de boro. Se presentó la polimerización activa después de un breve período de inducción, y la mezcla se agitó y calentó a unos 80°C, durante otros 45 minutos. Después, la mezcla se enfrió y luego se diluyó con
15. acetona que contenía un poco de trietilamina. El polímero suspendido se molió finalmente, se filtró y volvió a lavarse con acetona nueva. Luego se amasó en un homogeneizador con amoníaco acuoso al 5% y caliente, se filtró y se hizo hervir pausadamente a fuego lento
20. durante 4 horas, con una mezcla de 60 partes de agua, 14 partes de amoníaco acuoso concentrado y 12 partes de etanol. Se obtuvieron, después de filtración y secado, 8,5 partes de un polímero incoloro.

25. Se calentó 1 g del polímero durante 20 minutos a 222°C, como se describe en el Ejemplo 1, quedando 0,8788 g que se redujeron a 0,8637 g después de otros 20 minutos a 222°C.

EJEMPLO 9 -

30. El poliformal de but-2-eno-1,4-diol se preparó calentando juntas una mezcla de 88 partes del diol,

283155

-60-



-28-

- 32 partes de paraformaldehído, 0,5 parte de resina Amberlite 1R-120(H) y 440 partes de benceno en un aparato provisto de separador Dean y Stark, hasta haberse eliminado aproximadamente 18 partes de agua. La resina Amberlite se separó por filtración y el benceno y el formal cíclico (formados como subproducto) se eliminaron por destilación. El líquido viscoso se calentó a continuación durante 4 horas a 220°C sometido a una presión de 0,5 mm de mercurio.
- 5.
10. A una mezcla de 20,5 partes de trioxano seco y 2,05 partes del poliformal a 70°C, se añadió 0,023 parte de eterato dietílico de trifluoruro de boro. La polimerización fué rápida, y después de 15 minutos, el sólido marrón pálido que se obtuvo, se enfrió,
15. se fragmentó y se calentó con una mezcla de 8 partes de amoniaco "880", 79 partes de etanol y 100 partes de agua, durante 2 horas, sometida a reflujo. Después de secar el sólido en vacío a 80°C durante 16 horas, se obtuvieron 14,1 partes de polímero blanco. Después
20. de calentar 1 parte de la muestra en un baño a 222°C, y de separarla, enfriarla y pesarla, a intervalos regulares, se comprobó que este producto perdía el 2% de su peso a razón de 0,14%/minuto y, por tanto, su primer ritmo constante de degradación fué de 0,05%/minuto.
25. to.
- El polímero se moldeó por compresión a 170°C durante 3 minutos, sometido a una presión de 20 toneladas, para dar una película correosa y libre de burbujas de 0,127 mm de espesor que podía flexionarse sin agrietarse. El polímero podía también hilarse
- 30.

283155



-29-

en fusión a 170°C para proporcionar fibras resistentes.

EJEMPLO 10 -

5. Se preparó poli(formal de decametileno) por métodos convencionales de intercambio de formal, partiendo de glicol de 1,10-decimetileno y dibutilformal, utilizando como catalizador ácido p-toluenosulfónico.
10. Una mezcla de 1,3 partes de este formal con 12,9 partes de trioxano seco, se preparó a 85°C, y en ella se inyectó una solución de 0,0084 parte de esterato dietílico de trifluoruro de boro en 0,2 parte de éter dietílico. Después de 4 horas, el sólido se enfrió, se fragmentó y se calentó, sometido a reflujo, con 4 partes de amoníaco "880", 40 partes de metanol y 50 partes de agua, durante 3 horas.
15. El polvo blanco obtenido se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó a 65°C en vacío durante 16 horas, para dar 7,7 partes del polímero.
20. El polímero se calentó a 222°C como se describe en el Ejemplo 8. Después de una rápida pérdida inicial de peso, el primer ritmo de descomposición inicial del polímero fué de 0,1%/minuto.
25. Por la copolimerización de trioxano con poliformal preparado partiendo de glicoles de polimetileno, con 6 a 12 grupos metilénicos, podrían obtenerse polímeros de propiedades análogas.

N O T A

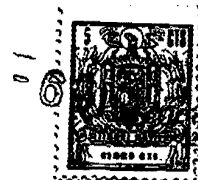
30. Descrita suficientemente la naturaleza



- del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a tres Solicitudes de Patente presentadas en Inglaterra con fecha 8 de diciembre de 1.961, nº 44006/61; 13 de febrero de 1.962, nº 5573/62 y de 16 de febrero de 1.962, nº 6184/62 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIMEROS DE OXIMETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, caracterizado por someterse a condiciones de polimerización un oligómero cíclico de formaldehído, junto con un poliformal, en presencia de un catalizador electrófilo y, solamente, de una cantidad muy pequeña de agua.
10. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el oligómero cíclico de formaldehído es trioxano.
15. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por llevarse a cabo en presencia de un disolvente.
20. 4ª - Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo que contiene 6 átomos de carbono como mini-
25. 30.

283155

-31-



mo:

- 5^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador electrófilo es un ácido Lewis.
5. 6^a - Procedimiento, según reivindicación 5^a, caracterizado porque el catalizador electrófilo es un trifluoruro de boro solo o como complejo.
- 7^a - Procedimiento, según reivindicación 6^a, caracterizado porque el catalizador electrófilo es trifluoruro de boro/eterato de dietilo.
10. 8^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el catalizador electrófilo es cloruro férrico.
- 9^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque el catalizador se utiliza en una proporción de 0,0001 a 0,1 parte de constituyente activo por 100 partes de material monómero.
15. 10^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura de 50 a 90°C.
20. 11^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la polimerización se realiza en condiciones de división.
25. 12^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 11^a, caracterizado porque la masa polimerizada se separa de los monómeros sin reaccionar y de los residuos de catalizador, por ex-
- 30.

283155

-6 DIC



-32-

tracción con disolvente.

5. 13^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado porque el copolímero se separa primero de los residuos de catalizador y luego se calienta en una atmósfera inerte a una temperatura de 160°C como mínimo, para eliminar cualquier grupo terminal de hidróxido de oximetileno (-OCH₂OH).
10. 14^a - Procedimiento, según reivindicación 13^a, caracterizado porque el copolímero se calienta en presencia de un ácido débil.
15. 15^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado porque el copolímero se trata con una solución de una base a elevada temperatura, para eliminar cualesquiera grupos terminales de hidróxido de oximetileno (-OCH₂OH).
- 16^a - Procedimiento, según reivindicación 15^a, caracterizado porque la base es amoníaco.
20. 17^a - Procedimiento, según reivindicación 15^a, caracterizado porque el copolímero, antes del tratamiento, se encuentra en estado finamente dividido.
- 18^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15^a a 17^a, caracterizado porque el copolímero se disuelve en la solución de la base.
25. 19^a - Procedimiento, según reivindicación 18^a, caracterizado porque el disolvente es una mezcla de agua con un alcohol miscible en ella, una cetona miscible en agua o un éter.
30. 20^a - Procedimiento, según reivindicación 19^a, caracterizado porque el disolvente es una mez-

283155

- 6 DIC



-33-

cla de agua y metanol.

21^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15^a a 20^a, caracterizado porque el tratamiento se realiza sometido a reflujo.

5.

22^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, caracterizado porque el copolímero se estabiliza luego en sus grupos finales.

10.

23^a - Procedimiento, según reivindicación 22^a, caracterizado porque el copolímero se hace reaccionar con un anhídrido de ácido carboxílico.

24^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 23^a, caracterizado porque el poliformal se deriva de un glicol polimetilénico.

15.

25^a - Procedimiento, según reivindicación 24^a, caracterizado porque el poliformal se deriva del glicol etilénico.

20.

26^a - Procedimiento, según reivindicación 24^a, caracterizado porque el glicol polimetilénico contiene de 6 a 12 grupos metileno.

27^a - Procedimiento, según reivindicación 26^a, caracterizado porque el poliformal se deriva del glicol 1,10-decametilénico.

25.

28^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 23^a, caracterizado porque el poliformal se deriva de un diol que contenga un núcleo aromático entre dos grupos hidroximetileno.

30.

29^a - Procedimiento, según reivindicación 28^a, caracterizado porque el poliformal se deriva del glicol p-xililénico.

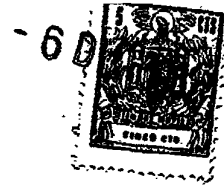
283155



-34-

5. 30^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 23^a, caracterizado porque el poliformal se deriva de un diol que contenga insaturación etilénica en la cadena, entre los grupos hidroxilo.
- 31^a - Procedimiento, según reivindicación 30^a, caracterizado porque el poliformal se deriva del but-2-eno-1,4-diol.
10. 32^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 23^a, caracterizado porque el poliformal se deriva de un glicol ciclo-alkilénico.
15. 33^a - Procedimiento, según reivindicación 32^a, caracterizado porque el poliformal se deriva del 2,2,4,4-tetrametil ciclobutano-1,3-diol.
20. 34^a - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, caracterizado por permitir la obtención de artículos moldeados derivados de un copolímero sólido que contenga el producto de polimerización de trioxano con un poliformal.
25. 35^a - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, caracterizado por permitir la obtención de un artículo por extrusión, derivado de un copolímero sólido que contenga el producto de polimerización de trioxano con un poliformal.
30. 36^a - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, caracterizado por permitir la obtención de una película derivada de un copolímero sólido que contenga el producto de polimerización del trioxano con un poliformal.

283155

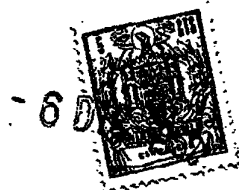


-35-

- 37^a - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, caracterizado por permitir la obtención de una fibra derivada de un copolímero sólido que contenga el producto de polimerización de trioxano con un poliformal.
- 5.
- 38^a - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero que contenga el producto de polimerización de un oligómero cíclico de formaldehído con un poliformal.
- 10.
- 39^a - Procedimiento, según reivindicación 38^a, caracterizado porque el oligómero cíclico de formaldehído es trioxano.
- 40^a - Procedimiento, según reivindicación 38^a o 39^a, caracterizado porque el poliformal se deriva de un diol que contenga un núcleo aromático en la cadena, entre 2 grupos hidroximetileno.
- 15.
- 41^a - Procedimiento, según reivindicación 40^a, caracterizado porque el poliformal es poli(formal de glicol p-xililénico).
- 20.
- 42^a - Procedimiento, según reivindicación 38^a o 39^a, caracterizado porque el poliformal es un derivado de un glicol polimetilénico.
- 43^a - Procedimiento, según reivindicación 42^a, caracterizado porque el poliformal es poli(formal de glicol etilénico).
- 25.
- 44^a - Procedimiento, según reivindicación 42^a, caracterizado porque el glicol polimetilénico contiene de 6 a 12 grupos metileno.
- 30.
- 45^a - Procedimiento, según reivindicación

283155

-36-



- ción 44ª, caracterizado porque el poliformal es poli-
(formal de glicol decametilénico).
- 46ª - Procedimiento, según reivindica-
ción 38ª o 39ª, caracterizado porque el poliformal
5. se deriva de un diol que contenga insaturación eti-
lénica en la cadena, entre los grupos hidroxilo.
- 47ª - Procedimiento, según reivindica-
ción 46ª, caracterizado porque el poliformal es poli-
(but-2-eno-1,4-diol formal).
10. 48ª - Procedimiento, según reivindica-
ción 38ª, caracterizado porque el poliformal es un
derivado de un glicol ciclo-alkilénico.
- 49ª - Procedimiento, según reivindica-
ción 48ª, caracterizado porque el poliformal es poli-
15. (formal del 2,2,4,4-tetrametil ciclobutano-1,4-diol).
- 50ª - Procedimiento, según cualquiera
de las reivindicaciones 38ª a 49ª, caracterizado por
que el poliformal tiene un peso molecular de 3,000,
como mínimo.
20. 51ª - Procedimiento, según cualquiera
de las reivindicaciones 38ª a 50ª, caracterizado
porque no más del 99,9% molar de las unidades de la
cadena polímera, son unidades oximetileno.
- 52ª - Procedimiento, según reivindica-
ción 51ª, caracterizado porque de 90 a 99,5% molar
25. de las unidades de la cadena polímera son unidades
oximetileno.
- 53ª - Procedimiento, según reivindica-
ción 52ª, caracterizado porque de 95 a 98,5% molar de
30. las unidades de la cadena polímera, son unidades oxi-



metileno.

5. 54ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 38ª a 53ª, caracterizado porque el copolímero tiene una viscosidad inherente del como mínimo medida en una solución al 5% en p-clorofenol, que contenga 2% de α -pineno a 60°C.
10. 55ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 38ª a 54ª, caracterizado porque las cadenas polímeras están prácticamente libres de grupos terminales hidróxido de oximetileno, (-OCH₂OH).
15. 56ª - Procedimiento, según reivindicación 55ª, caracterizado por un grado de pérdida de peso a 222°C, inferior a 0,5%/minuto, suponiendo una cinética de primer orden.
20. 57ª - Procedimiento, según reivindicación 56ª, caracterizado por un grado de pérdida de peso a 222°C, después de calentarse inicialmente a 222°C durante 20 minutos, inferior a 0,1%/minuto, suponiendo una cinética de primer orden.
25. 58ª - Procedimiento, caracterizado porque el copolímero comprende un producto de copolimerización de un oligómero cíclico de formaldehído, con un poliformal que tiene unidades repetidas de la estructura -O-CH₂-O-R- en la que R es un radical orgánico divalente derivado de un diol por separación de los dos grupos hidroxilo, y puede variar en las unidades a lo largo de la cadena, y por lo menos el 20% de los radicales tienen la estructura -R- que contiene por lo menos 2 átomos de carbono adyacentes en la cadena polímera.
- 30.

283155



-38-

5. 59^a - Procedimiento, caracterizado por-
que más de 50 de cada 100 unidades de la cadena po-
límica son unidades $-\text{CH}_2\text{O}-$, y el resto contiene uni-
dades $-\text{RO}-$ en las que R es un derivado de un diol que
contiene un núcleo aromático entre 2 grupos hidroxil-
metileno.

60^a - Procedimiento, según reivindica-
ción 59, caracterizado porque R tiene la estructura,



10. 61^a - Procedimiento, caracterizado por-
que más de 50 de cada 100 unidades de la cadena polí-
mera son unidades $-\text{CH}_2\text{O}-$, comprendiendo el resto uni-
dades $-\text{RO}-$, en las que R se deriva de un diol que ten-
ga insaturación etilénica en la cadena entre los gru-
pos hidroxilo.

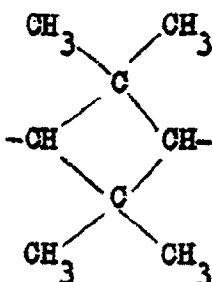
15. 62^a - Procedimiento, según reivindica-
ción 61^a, caracterizado porque R tiene la estructura
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$.

20. 63^a - Procedimiento, caracterizado porque
más de 50 de cada 100 unidades de la cadena polímera
son unidades $-\text{CH}_2\text{O}-$ y el resto comprende unidades
 $-\text{RO}-$ en las que R se deriva de un glicol cicloalki-
lénico.

25. 64^a - Procedimiento, según reivindica-
ción 63^a, caracterizado porque R tiene la estructu-
ra

283155

-39-



- 65^a - Procedimiento, caracterizado porque más de 50 de cada 100 unidades de la cadena polímera son unidades $-\text{CH}_2\text{O}-$ y el resto comprende unidades $-\text{RO}-$ en las que R se deriva de un glicol polimetilénico que contenga de 6 a 12 grupos metileno.
5. 66^a - Procedimiento, según reivindicación 64^a, caracterizado porque R tiene la estructura $-\text{CH}_2)_{10}-$.
10. 67^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 59^a a 66^a, caracterizado por tener una viscosidad inherente de 1 como mínimo medida en forma de solución al 0,5% en p-clorofenol que contenga 2% de α -pineno, a 60°C.
15. 68^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 59^a a 67^a, caracterizado por un grado de pérdida de peso a 222°C, después de haberse sometido inicialmente a una temperatura de 222°C durante 20 minutos inferior a 0,1%/minuto suponiendo una cinética de primer orden.
20. 69^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 59^a a 68^a, caracterizado porque de 90 a 99,5% molar de las unidades de la cadena polímera son unidades oximetileno.

283155



-40-

70^a - Procedimiento, según reivindicación 69^a, caracterizado porque de 95 a 98,5% molar de las unidades de la cadena polímera, son unidades oximetileno.

5. 71^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 59^a a 70^a, caracterizado porque las cadenas polímeras están prácticamente libres de grupos terminales hidróxido de oximetileno ($-OCH_2OH$).

10. 72^a - Procedimiento de obtención de copolímeros de oximetileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 6 DIC. 1962

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO