



15

Case D.198+U.414

286 117

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMÉROS LINEALES
Y DE PESO MOLECULAR ELEVADO DE FORMALDEHIDO/CETOCETENO"
a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO
(Italia), Largo Guido Donegani, 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros de formal-
dehido/ceteno y a un procedimiento para prepararlos.

Hemos descubierto que pueden obtenerse copolímeros
alternantes de formaldehido/ceteno con estructura poliesté-
rica partiendo directamente de formaldehido y cetanos, y que
es posible obtener copolímeros en los que las proporciones
entre los dos monómeros puedan variarse dentro de límites
amplísimos y que contienen en la misma macromolécula grupos
estéricos y sucesiones poliacetálicas.

El invento establece un procedimiento para prepa-

286117

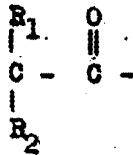
15



rar copolímeros lineales de peso molecular elevado en los que las macromoléculas estén constituidas por unidades

monoméricas $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{O}-\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ y unidades monoméricas

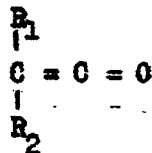
5.



10.

donde R_1 y R_2 pueden ser grupos, iguales o diferentes, de alquilo, cicloalquilo o arilo, en cualquier distribución, el cual comprende hacer reaccionar formaldehído anhídrido con un ceteno de la fórmula

15.



20.

donde R_1 y R_2 pueden ser grupos, iguales o diferentes, de alquilo, cicloalquilo o arilo,

en un disolvente inerte anhídrido, a temperaturas de -100°C a $+70^\circ\text{C}$, y de preferencia de -80°C a $+50^\circ\text{C}$, en presencia de

25.

un catalizador constituido por una base Lewis que contenga un elemento del grupo V del Sistema Periódico de Mendeleiev, que no reaccione con el monómero o que, si reacciona, conserve su carácter básico.

Ejemplos de los catalizadores básicos mencionados son las aminas terciarias alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas, la piridina, la quinolina y las fosfinas. Se

30.

286117

15 MAR



ha comprobado que son muy activos los primeros miembros de la serie amínica alifática terciaria con radicales alquílicos de 1 a 5 átomos de carbono, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tripropilamina, la metiletilpropilamina y la dietilmonobutilamina.

5.

De, preferencia se usan cantidades de catalizador entre 0,001 y 2%, y más estrictamente de 0,01 a 1%, en peso, respecto al disolvente inerte usado en la polimerización.

10.

La polimerización puede llevarse a cabo en ausencia de disolventes; pero por lo general es preferible reducir la concentración de los monómeros actuando en solución en un disolvente inerte anhidro.

15.

Como disolventes orgánicos pueden usarse disolventes que no reaccionen con los monómeros o con los catalizadores en las condiciones de polimerización y que, de preferencia, no se solidifiquen a la temperatura de la reacción.

20.

Cabe usar, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como el propano, el propeno, el butano-1, el buteno-2, el isobuteno, los pentanos, el n-heptano, el iso-octano, el tolueno o sus mezclas, tales como por ejemplo la fracción C₄ obtenida por fraccionamiento del petróleo, el éter de petróleo o éteres tales como el éter dietílico.

25.

La polimerización se efectúa de preferencia en presencia de disolventes de punto de ebullición bajo o de mezclas de disolventes de punto de ebullición bajo, actuando al punto de ebullición de los disolventes.

30.

La polimerización puede efectuarse en diversas condiciones operativas, ya sea continuamente o por partidas. Por ejemplo, el catalizador o su solución puede añadirse

286117¹⁵

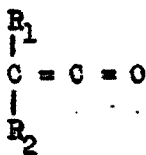


a la mezcla de monómeros o a la solución monomérica. En la copolimerización de dimetilceteno puede hacerse pasar una corriente gaseosa de formaldehído a una solución de amina, mientras se añade gradualmente durante la reacción dimetilceteno en estado líquido.

5.

Ejemplos de cetenos de la fórmula

10.



donde R_1 y R_2 tienen el significado expuesto antes,

15.

son el dimetilceteno, el metiletileteno, el dietileteno, el dipropileteno, el diisopropileteno, el dibutileteno, el dihexileteno, el dicitclohexileteno y el difenileteno.

20.

El formaldehído se usa en estado anhidro y puede ser líquido o gaseoso. En la práctica se usa formaldehído prácticamente anhidro, que contiene menos del 0,5% y de preferencia menos del 0,1% de agua, el cual puede obtenerse por cualquiera de los procedimientos conocidos, tal como la pirólisis del paraformaldehído, de un trioxano o de un hemiformal.

25.

La proporción molar entre los dos monómeros (formaldehído y ceteno) puede variarse dentro de amplios límites. Tiene notable influencia en el curso de la copolimerización y permite obtener una serie de copolímeros que contienen proporciones diferentes de las unidades monoméricas en las macromoléculas. Manteniendo una concentración de ceteno superior a la del formaldehído en la fase líquida en que se desarrolla la copolimerización, cuando se emplean cetenos

30.

28611705 MAR

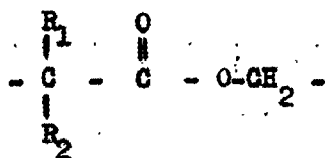


simétricos ($R_1 = R_2$), pueden obtenerse copolímeros cristalinos con estructura poliésterica, en cuyas macromoléculas las unidades derivadas de los dos monómeros se suceden alternativamente. Actuando con un gran exceso de ceteno y con

5. tiempos de reacción prolongados, pueden obtenerse copolímeros con sucesiones de unidades monoméricas derivadas únicamente de los cetenos. Actuando con un exceso de formalde-

hído, por otra parte, hemos obtenido copolímeros con sucesiones de unidades monoméricas derivadas del formaldehído

10. y que tienen estructura poliacetalica, separadas por grupos estéricos:



15.

modificando las condiciones operatorias y el ritmo de adición de los monómeros, pueden insertarse dichos grupos estéricos en las cadenas poliacetalicas con una distribución al azar o distribución en bloque, tal como con porciones de cadena constituidas por sucesiones alternadas de poliéster y poliooxime tileno. Los copolímeros en los que las unidades monoméricas derivadas del formaldehído y un ceteno están distribuidas en sucesión no alternada, son

20.

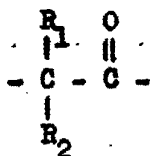
25.

El invento incluye por consiguiente copolímeros lineales de peso molecular elevado en los que las macromoléculas contienen unidades monoméricas - O - CH₂ - y unidades monoméricas:



15 MAR 1951

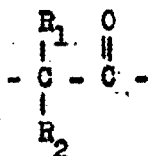
286117



5. donde R_1 y R_2 pueden ser grupos, iguales o diferentes, de alquilo, cicloalquilo o arilo,

y dichas unidades monoméricas diferentes están distribuidas, por lo menos en parte, en sucesión no alternante.

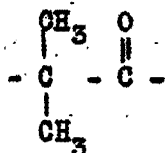
10. Entre los copolímeros de esta índole figuran aquellos cuyas macromoléculas contienen unidades monoméricas - O - CH₂ - y unidades monoméricas:



15.

en proporción molar superior a 1, siendo R_1 y R_2 de preferencia metilo o fenilo, y los copolímeros cuyas macromoléculas contienen unidades monoméricas:

20.



25.

en proporción inferior al 20% en peso, y de preferencia inferior al 10% en peso.

30. La estructura de estos copolímeros resulta evidente por los dibujos que se acompañan, en los cuales la

15 MAR



286117

Figura 1 muestra el espectro infrarrojo de una muestra pura de polioximetileno, la Figura 2 muestra el espectro infrarrojo de un copolímero no alternante de formaldehído/dimetilceteno, obtenido conforme al Ejemplo 1 que se expone más adelante,

5.

y la Figura 3 muestra el espectro infrarrojo de un copolímero alternante de dimetilceteno/formaldehído con estructura poliésterica. Las muestras de las Figuras 1 y 2 se prepararon en condiciones de reacción análogas. Sus viscosidades inherentes son casi las mismas. Se observa claramente

10.

que en el espectro del polímero de la Figura 2 existen algunas absorciones particulares en las zonas de 5,76, 8,60, 11,55 y 13,06 micras, que no pueden atribuirse a las cadenas polioximetilénicas (Figura 1), pero son indicadores de grupos estéricos.

15.

En la Fig. 4 figuran los espectros de difracción a los rayos X, registrados con un contador Geiger, de un polioximetileno puro (A) y de un copolímero alternante de formaldehído/dimetilceteno con estructura poliésterica (B).

20.

En la Tabla 1 figuran las propiedades de los copolímeros obtenidos a base de formaldehído y dimetilceteno en comparación con las de un polioximetileno puro preparado en las mismas condiciones, tales como las determinaciones infrarrojas de los grupos estéricos en las cadenas y de los grupos hidroxílicos terminales. Debe observarse, en particular,

25.

que el número de grupos hidroxílicos terminales es considerablemente superior en el polioximetileno puro. Esto demuestra que los copolímeros poseen algunos grupos estéricos en los terminales de las cadenas. De los datos suministrados por la Tabla 1 puede advertirse también la mayor estabilidad térmica de los copolímeros no alternantes.

30.

286117

15 MAR



(Figura 2) sobre el polioximetileno puro. El porcentaje de cristalinidad de los copolímeros no alternantes que contienen menos del 10% de unidades derivadas del aceteno, según determinación por examen con rayos X, es prácticamente igual a la del polioximetileno puro. Las temperaturas de fusión de los copolímeros, por otra parte, son ligeramente inferiores y pueden ser de 140° a 175°C. Esto, desde un punto de vista práctico, constituye una ventaja considerable, pues las propiedades mecánicas del copolímero no alternante se mantienen fundamentalmente iguales que las del polioximetileno puro, puesto que su cristalinidad es prácticamente equivalente, mientras el punto de fusión ligeramente inferior facilita la elaboración del polímero para formar artículos moldeados, limitando las reacciones de descomposición.

Los copolímeros de este invento son útiles en el campo de los plásticos, particularmente para formar artículos moldeados. Los copolímeros sumamente cristalinos que se obtienen por la copolimerización alternante, por extrusión en estado de fusión o de soluciones, pueden dar fibras orientables mediante estiraje. Presentan alto grado de cristalinidad a lo largo del eje de las fibras y pueden utilizarse como fibras textiles. Los copolímeros no alternantes de este invento con estructura prevalentemente poliactética dan, mediante moldeado por compresión a 160-180°C, películas translúcidas homogéneas, de gran tenacidad y resistencia a los doblamientos sucesivos. Pueden obtenerse copolímeros térmicamente estables, ricos en formaldehído, variando, durante la polimerización, la proporción entre los dos monómeros y adoptando condiciones en



286117

Las que la reacción sea bastante lenta. Así es posible obtener macromoléculas con estructura poliactética, pero que contienen bloques terminales constituidos por porciones de cadena con estructura poliésterica, que consisten en sucesiones alternantes de formaldehído/aceteno.

5.

La estabilidad térmica de estos copolímeros con estructura prevalentemente poliactética puede incrementarse también por operaciones químicas sucesivas, como el bloqueo de los grupos terminales de las sucesiones de polioximetileno que terminan con un grupo hemiacetálico.

10.

Este bloqueo puede conseguirse por acetilación. Cabe añadir al copolímero antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores ópticos, lubricantes, plastificantes, pigmentos, etc., con el fin de hacerlo apto para ciertas técnicas de trabajo o aplicaciones.

15.

Las propiedades que se indican en los Ejemplos para los copolímeros se determinaron de la manera siguiente:

1) Viscosidad inherente (η inherente):

20.

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

C

donde la viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución y la del disolvente, y C es la concentración del soluto en g/100 cc de solución. La determinación se efectuó en dimetilformamida que contenía 1% de difenilamina, a 150°C y con concentraciones de 0,5 g/100 cc.

25.

286117

15



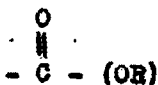
2) Pérdida de peso a 160°C.

La determinación se efectuó colocando alrededor 0,1 g del producto en un horno mantenido a 160°C, en presencia de aire, y comprobando el porcentaje de pérdida de peso de la muestra al cabo de 60 minutos.

3) Determinación de los grupos hidroxílicos y los grupos estéricos terminales:

a) el porcentaje de grupos hidroxílicos contenido en el polímero se expresa en moles de grupos -CH₂OH por 1000 g de polímero. La determinación se efectúa por espectrografía de la absorción infrarroja, a base de la intensidad de la banda originada por la vibración de las valencias de los grupos hidroxílicos. La muestra se examina en forma de lámina obtenida por sinterización a presión elevada, de 0,1 a 0,2 mm de espesor. Medido con un comparímetro, el espesor es homogéneo en toda la lámina, con una tolerancia del 10%.

b) el porcentaje de grupos estéricos del polímero, expresado como porcentaje de dimetilceteno, se determina por espectroscopia de la absorción infrarroja a base de la intensidad de la banda originada por las vibraciones de valencia del grupo:



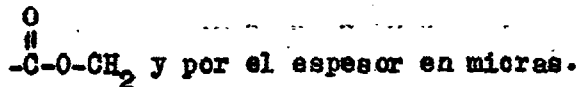
286117 15



La muestra se examina en forma de película obtenida por fusión rápida de la muestra en una prensa a 170°C, con un espesor de 0,1000 mm aproximadamente.

La absorción infrarroja se mide con un espectrofotómetro Perkin-Elmer de rayo doble, empleando un prisma de cloruro de sodio, en la zona entre 2,1 y 6,8 micras.

La densidad óptica hallada se divide por el coeficiente de absorción de los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ y



4) El punto de fusión se determina bajo un microscopio polarizador, con nicoles cruzados y con una velocidad de calentamiento de 1 grado centigrado por minuto, en un producto cristalizado después de fusión previa.

5) Constante de la degradación térmica.

La estabilidad térmica se definió a base de la constante del coeficiente de degradación a 222°C, bajo nitrógeno. La prueba se efectuó por medio de una máquina pesadora térmica de registro automático, del tipo FYRAUD, midiendo la pérdida de substancia volátil a 222°C de 150 mg de polímero hasta un residuo inferior al 40%.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

EJEMPLO 1.

De un reactor de vidrio provisto de agitador y mantenido a 20°C, se extrae el aire alternando repetidamente el barrido con nitrógeno y la evacuación. Luego se cargan en vacío 300 cc de tolueno anhidro que contienen

286117¹⁵ MAR



10,36 cc de trietilamina disuelta (0,1% en peso en relación al disolvente). La presión residual en el reactor es de unos 100 mm de Hg.

5. Aparte se descomponen 200 g de ciclohexilformal prácticamente anhidro calentándolos a 135-145°C. El formaldehído gaseoso anhidro que así se desarrolla se hace pasar por tres serpentines de vidrio en serie y se le mantiene a -15°C; luego se le aporta al reactor, que contiene el tolueno. La temperatura de descomposición del hemiformal se regula de modo que se mantenga en el reactor una presión constante de 600 mm de Hg aproximadamente. Al mismo tiempo se suministra gradualmente al reactor dimetilceteno (en total, 5 cc). Al cabo de 20 minutos se interrumpe el suministro de los dos monómeros y se mantiene la mezcla reaccional a 20°C durante 15 minutos más, mientras se agita. Durante este período, la presión en el reactor disminuye hasta el valor inicial. Se filtra en vacío la suspensión de copolímero y el producto se lava repetidamente con acetona y se seca a 60°C durante 4 horas.
- 10.
- 15.
20. Se obtienen 26 g de producto, con las propiedades siguientes:

	viscosidad inherente	1,3	
	pérdida de peso (a 160°C)	2,0%	
25.	análisis infrarrojo	grupos -CH ₂ OH	0,08 moles/kg
		dimetilceteno copolimerizado	alrededor del 2,5% en peso
30.	punto de fusión	169°C	

831175



Experimento comparativo

Como comparación, se forma un preparado análogo en ausencia de dimetiloetano. Se obtienen 20 g de producto con las propiedades siguientes:

5.

viscosidad inherente	1,2
pérdida de peso (a 160°C)	8%
análisis infrarrojo	grupos $-CH_2OH$ 0,26 moles/kg
	grupos estéricos ausentes
punto de fusión	175°C.

15.

Las figuras 1 y 2 de los dibujos que se acompañan muestran los espectros infrarrojos de los dos productos.

20.

EJEMPLO 2

Se adoptan las condiciones operatorias del Ejemplo 1, pero empleando 10 cc de dimetiloetano en dos partidas:

25.

5 cc antes de iniciar la alimentación de formaldehído, y 5 cc al final de la alimentación de formaldehído.

Se obtienen 21 g de un producto con las propiedades siguientes:



15 MAR 1951

	viscosidad inherente	0,9					
	pérdida de peso (a 160°C)	5%					
5.	análisis infrarrojo	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td>grupos -CH₂OH</td> <td>0,06 moles/kg</td> </tr> <tr> <td>dimetilceteno copolimerizado</td> <td>alrededor del 6,5 en peso</td> </tr> </table>	}	grupos -CH ₂ OH	0,06 moles/kg	dimetilceteno copolimerizado	alrededor del 6,5 en peso
}	grupos -CH ₂ OH	0,06 moles/kg					
	dimetilceteno copolimerizado	alrededor del 6,5 en peso					
	punto de fusión	160°C.					

10.

EJEMPLO 3

15. Procediendo como en el Ejemplo 1, se varían los coeficientes de adición y las condiciones de los dos monómeros. Estos se alimentan alternativamente por períodos de 5 minutos, interrumpiendo la adición de un monómero durante el suministro del otro. Al cabo de 25 minutos se interrumpe el suministro de monómero y se mantiene la mezcla reaccional a 20°C durante 15 minutos más, mientras se agita.

20.

Se obtiene un producto de las propiedades siguientes:

	viscosidad inherente	1,1					
25.	pérdida de peso (a 160°C)	6					
	análisis infrarrojo	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td>grupos -CH₂OH</td> <td>0,12 moles/kg</td> </tr> <tr> <td>dimetilceteno copolimerizado</td> <td>alrededor del 3% en peso</td> </tr> </table>	}	grupos -CH ₂ OH	0,12 moles/kg	dimetilceteno copolimerizado	alrededor del 3% en peso
}	grupos -CH ₂ OH	0,12 moles/kg					
	dimetilceteno copolimerizado	alrededor del 3% en peso					
30.	punto de fusión	167°C.					



286117 15 M

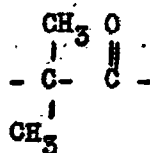
TABLA 1

Propiedades de los copolímeros de formaldehído/dimetilceteno

Muestras	Viscosidad inherente	Grupos terminales -CH ₂ OH, en molés/kg	Dimetilceteno copolimerizado, % en peso (2)	Cristalinidad a los rayos X, %	Constante de degradación térmica K ₂₂₂ , %/minuto
Ejemplo 1	1.3	0.08	alrededor de 2.5	74	2.5
" 2	0.9	0.06	alrededor de 6.5	76	2
" 3	1.1	0.12	alrededor de 3	75	4
polioximetileno puro (1)	1.2	0.26	ausente	75	10

(1) Polioximetileno obtenido en las mismas condiciones que las muestras precedentes (véase el Ejemplo 1)

(2) Grupos





283117

EJEMPLOS 4, 5 Y 6

Se opera como en el Ejemplo 1, pero empleando los catalizadores reseñados en la Tabla 2 que sigue, en la que figura también las propiedades de los polímeros obtenidos.

5.

TABLA 2

Ejemplo N°	Catalizador	Concentración respecto al porcentaje en peso de disolvente	Polímero obtenido, en g	Viscosidad inherente	Análisis infrarrojo del dimetilceteno copolimero, %
4	tributilamina	0.2	20	1	3
5	hexametilentramina	0.1	14	0.7	3
6	piridina	0.3	24	1.9	3.5

EJEMPLO 7.

El polímero obtenido según el Ejemplo 1 se acetila con anhídrido acético en las condiciones siguientes:

Se introducen en una ampolla de vidrio 3 g de polímero y 30 cc de anhídrido acético al 99.9%. Se sella la ampolla sobre una llama, en vacío, y se la coloca en baño termostático a 180°C durante 15 minutos. Luego se

10.

15 MAR



286117

enfria la ampolla mientras se la agita, y a continuación se la abre. De la suspensión se recupera el polímero por filtración, que luego se lava varias veces, primeramente con acetona y luego con agua, y por último se seca.

5.

Se obtienen 2,7 g de polímero. A este polímero se añaden 0,5% en peso de 4,4-butiliden-bis-(6-terciobutil-3-metil-fenol) y 2% en peso de una poliamida (copolímero constituido por 40% en peso de caprolactamo y 60% de hexametilendiamina + ácido adípico). Después de homogeneizar el estabilizador, se determina la estabilidad térmica del polímero y se obtienen los resultados siguientes:

10.

	Constante de degradación térmica	
	K_{222}	%/minuto
polímero		2.5
polímero acetilado y estabilizado		0.1

E J E M P L O 8

15.

En un reactor de vidrio de 500 cc, se introdujeron a 20°C y bajo nitrógeno 300 cc de tolueno y una ampolla de vidrio que contenía 0,4 cc de trietilamina ($N(C_2H_5)_3$). Se redujo la presión interna a 100 mm de Hg conectando el reactor a una bomba de agua, y luego se rompió la ampolla en



286117

vacío.

Se conectó el reactor a un generador de formaldehído gaseoso anhidro y, a continuación inmediata, se introdujeron rápidamente por un embudo de goteo 30 cc de dimetil-
5. etano. El suministro de formaldehído gaseoso se reguló de modo que la presión dentro del reactor se mantuviera a unos 600 mm de Hg. La solución se decoloró lentamente, y al cabo de 30 minutos se interrumpió el suministro de aldehído y se prosiguió durante 15 minutos más la agitación
10. para consumir el formaldehído todavía presente. Se trató con metanol el producto de la reacción y se decantó lentamente el polímero blanco finamente dividido. Después de lavado repetido con metanol, se filtró el polímero y se le secó a 40-50°C en vacío; pesó 24 g.

15. Este polímero bruto, que es muy cristalino, funde alrededor de 210°C. El espectro infrarrojo muestra la presencia de unas pocas sucesiones de polioximetileno, junto con un gran porcentaje (alrededor de 80 moles %) de un polímero con estructura poliésterica. La viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 150°C, es de
20. 0,27.

Calentando el polímero a 200°C durante 30 minutos, este pierde el 5% de su peso.

25. EJEMPLO 9

En un reactor de vidrio de 500 cc, provisto de
30. camisa refrigeradora, de agitador de palas y de embudo de goteo, se introducen 300 cc de tolueno. Se ajusta la temperatura de la camisa a -20°C haciendo circular una solución

28611715



de anhídrido carbónico en metanol, y se lleva el reactor a la presión de 20 mm de Hg conectando el aparato a una bomba de agua. Por medio de una jeringa y a través de una membrana de caucho se introducen en vacío 0,4 cc de trietil-

5. amina y se conecta el aparato a un generador de formaldehído gaseoso. La alimentación de formaldehído gaseoso se regula de manera que la presión dentro del reactor se mantenga a unos 600 mm de Hg. Inmediatamente después se introducen 30 cc de dimetilceteno, mientras se mantiene la masa

10. en agitación. Al cabo de 10 minutos se añaden a la masa, casi incolora, otros 20 cc de dimetilceteno. Se prosigue el suministro de formaldehído durante 10 minutos más y luego se interrumpe la reacción añadiendo metanol. Se decanta el polímero, se le lava repetidamente con metanol

15. y se le seca al aire, a unos 50°C. Se obtienen así 19 g de polímero.

El espectro infrarrojo muestra la ausencia de una estructura poliacetálica en el polímero. El polímero bruto funde a 215°C.

20.

EJEMPLO 10

25. En un reactor de 500 cc, provisto de camisa refrigerada a -20°C, de agitador, de embudo de goteo y de tubo para la admisión de formaldehído, se introducen 300 cc de tolueno anhidro. Luego se ajusta la presión interna a 20 mm de Hg (absoluta) por medio de una bomba de agua. Manteniendo en vacío el aparato, se introducen con una jeringa, a través de un tapon de caucho, 4 cc de una solución 1,1 molar de trimetilamina en tolueno. Inmediatamente después

30.

286117⁵ WAF



se inicia la introducción de formaldehído gaseoso y al mismo tiempo se añaden 50 cc de dimetilceteno por el embudo de goteo. Al cabo de 20 minutos se interrumpe la introducción de formaldehído, y al cabo de 5 minutos más se recoge la mezcla con metanol.

5.

El precipitado, después de lavado repetidamente con metanol y secado al aire a 40°C, pesa 39 g y es soluble al 94% en cloroformo hirviente. La fracción soluble en cloroformo tiene un punto de fusión de 136°C y en el examen infrarrojo muestra contener alrededor del 10% de formaldehído cuyas unidades monoméricas cuentan con grupos estéricos. No hay sucesiones poliacetálicas.

10.

EJEMPLO 11

15.

En un reactor de 500 cc, enfriado a 0°C por medio de una camisa y provisto de embudo de goteo y tubo para suministro de formaldehído, se introducen 300 cc de tolueno anhidro. Se ajusta la presión interna a unos 20 mm de Hg por medio de una bomba de agua. Mientras se mantiene el aparato en vacío, se inyectan con una jeringa 0,4 cc de trietilamina. Inmediatamente después se inicia la introducción de formaldehído gaseoso (producido con un generador apropiado) y al mismo tiempo se añaden por el embudo de goteo 20 cc de una solución al 50% (en volumen) de difenilceteno en tolueno. Prosiguiendo la introducción de formaldehído para que la presión interna sea de unos 600 mm de Hg, se añaden cuatro veces, con intervalos de 3 minutos, 5 cc por vez de una solución de difenilceteno en tolueno, o sea un total de 20 cc. Al cabo de 18 minutos se inter-

20.

25.

30.



286117

trunpe la reacción añadiendo metanol. El polímero, después de lavarlo repetidamente con metanol y secarlo al aire a 40°C, asciende a 21 g. Su punto de fusión es de unos 150°C.

5.

EJEMPLO 12

10.

15.

20.

25.

30.

Se emplea un reactor de 1 litro, provisto de agitador, camisa refrigeradora, dos embudos de goteo, tubo de admisión de formaldehído y un tubo conectado con un dispositivo para mantener la presión interna del reactor a pocos mm de Hg sobre la presión atmosférica. Se elimina el aire del reactor por lavado repetido con nitrógeno, se enfria la camisa refrigeradora hasta 30°C y se introducen en el reactor 450 cc de n-heptano anhidro. Por uno de los embudos de goteo se introducen 37,5 mg de trifenilfosfina disueltos en 50 cc de n-heptano y por el otro embudo de goteo se introducen 46 cc de n-heptano y 4 cc de dimetilceteno. En cuanto la temperatura interna llega a -20°C, se dejan caer a gotas por el primer embudo de goteo 14 cc de solución de trifenilfosfina e inmediatamente después se inicia la introducción de formaldehído gaseoso anhidro al ritmo de 2,1 g por minuto. Al mismo tiempo, por el segundo embudo de goteo se deja caer a gotas la solución de dimetilceteno al ritmo de 2,5 cc por minuto. Al cabo de 2 minutos de la adición del catalizador, y sucesivamente cada dos minutos, se añaden unos 3 cc de solución de trifenilfosfina. Veinte minutos después del principio se añade metanol en exceso y se interrumpe el suministro de formaldehído. Se filtra el polímero, se le lava con metanol y se le seca al aire a 40°C, durante 24 horas.

Las propiedades del producto obtenido figuran en

15 MAR



la Tabla II.

286117

EJEMPLO 13

5. Se usa el aparato del Ejemplo 12, con la misma técnica salvo las variaciones siguientes:

- 1) En el primer embudo de goteo se depositan 30 mg de trifenilfosfina en 50 cc de n-heptano.
10. 2) En el segundo embudo de goteo se depositan 47 cc de n-heptano y 3 cc de dimetilocteno.
- 3) Al principio de la polimerización se introducen 15 cc de solución de trifenilfosfina y luego, cada dos minutos, se añaden otros 5 cc de la misma solución.
15. 4) La solución de dimetilocteno se suministra al ritmo de 3,4 cc por minuto.
- 5) El formaldehído gaseoso se suministra al ritmo de 3 g por minuto.
20. 6) Se interrumpe la polimerización después de 15 minutos de iniciada.

25. Las propiedades del producto obtenido figuran en la Tabla II.

EJEMPLO 14

30. Se efectúa la polimerización en el aparato del Ejemplo 13 y con la técnica expuesta en este, pero manteniendo la camisa refrigeradora a +10°C. Las propiedades del producto obtenido figuran en la Tabla II.



286117

EJEMPLO 15

5. Se adopta el procedimiento del Ejemplo 13, pero añadiendo la solución catalizadora en dos porciones de 25 cc, una al principio y la otra al cabo de 8 minutos. Las propiedades del producto obtenido figuran en la Tabla II.

EJEMPLO 16

10. Se adopta el procedimiento del Ejemplo 13, pero en lugar de solución de trifenilfosfina se usa una solución de 0,016 cc de trietilamina en 50 cc de n-heptano. Las propiedades del producto obtenido figuran en la Tabla II.

EJEMPLO 17

15. Procediendo como en el Ejemplo 13, se utiliza una solución de 0,016 cc de trietilamina en 50 cc de n-heptano y todo el catalizador se añade al principio de la polimerización.

20. En los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 12 a 17 se halla una fracción inestable a 160°C, constituida por homopolímeros de formaldehído de peso molecular bajo. Esta fracción se elimina calentando a 165°C durante 6 horas. Las propiedades de los polímeros purificados figuran en la Tabla II.



2861 1715 MAR 1963

T A B L A II

Ejemplo	polímero bruto, g	fracción inestable a 165°C, % en peso	CH ₂ OH ter- minal, en moles/kg	dimetil- cetano copolime- rizado, % en peso	viscosi- dad inhe- rente	constante de degrada- ción tér- mica K ₂₂₂ (porcentaje en minutos)
12	45.3	25	0.05	3.7	0.6	0.15
13	43	20	0.04	2.4	0.63	0.21
14	34	16	0.035	1.6	0.73	0.12
15	37	18	0.045	2.5	0.57	0.24
16	44	27	0.045	2.6	0.65	0.05
17	46	24	0.04	2.6	0.57	0.08

E J E M P L O 18

Se usa un reactor de 1 litro, provisto de agi-
tador, camisa refrigeradora, dos embudos de goteo,
tubo de admisión de formaldehído y condensador de re-
flujo. A la parte superior del condensador de reflujo
se conecta un dispositivo para mantener la presión in-

5.



286117 15 MAR 1951

terna del reactor a pocos mm de Hg por encima de la presión atmosférica.

Se extrae el aire del reactor por lavado repetido con nitrógeno y luego se enfría la camisa refrigeradora a -10°C y se hace circular por el condensador metanol enfriado a -70°C.

5.

Se introducen en el reactor 450 cc de buteno-1 anhídrido mientras se depositan en uno de los dos embudos 56 mg de tributilamina diluidos con 50 cc de n-heptano; en el otro embudo se depositan al mismo tiempo 4 cc de dimetiloetano y 46 cc de n-heptano. Se conecta el reactor con el generador de formaldehído (2,7 g de CH₂O por minuto) y al mismo tiempo se introducen por los embudos 15 cc de la solución de tributilamina y 15 cc de la solución de dimetiloetano. El resto de las soluciones se añade luego contemporáneamente al ritmo de 5 cc cada dos minutos.

10.

15.

Quince minutos después de iniciada la polimerización, se interrumpe esta por adición de metanol.

El polímero así separado, lavado con metanol y secado al aire a 40°C, durante 24 horas, pesa 40,5 g y tiene las características siguientes:

20.

fracción inestable a 165°C	16%
ritmo de degradación a 222°C	0,06% / minuto
viscosidad inherente	0,6.

25.

E J E M P L O 19

Se usa el mismo aparato que se ha descrito en el Ejemplo 18, pero empleando como disolvente una mezcla constituida por 250 cc de n-heptano y 200 cc de buteno-1. Las

30.



286117

características del polímero así obtenido figuran en la Tabla III.

EJEMPLO 20

5.

Se efectúa la operación tal como se ha descrito en los Ejemplos 18 y 19, pero enfriando la camisa del reactor a -50°C y usando como disolvente 450 cc de propileno. Las características del polímero así obtenido figuran en la Tabla III.

10.

EJEMPLO 21

Se efectúa la polimerización según las indicaciones de los Ejemplos 18 a 20, pero usando como disolvente 450 cc de éter de petróleo con punto de ebullición entre 30° y 50°C y sin refrigerar el reactor por medio de la camisa.

15.

Las características del polímero así obtenido figuran en la Tabla III.

20.

EJEMPLO 22

Se efectúa la operación tal como se ha descrito en el Ejemplo 18, usando como disolvente 450 cc de una mezcla constituida por hidrocarburos que contienen 4 carbonos y que se han obtenido por fraccionamiento de los productos derivados del cracking del petróleo.

25.

Las características del polímero así obtenido figuran en la Tabla III.

286117

15 MAR 1963



T A B L A I I I

Ejemplo	Polímero, g	fracción inestable a 165°C	Estabilidad térmica K ₂₂₂	Viscosidad inherente	% de dimetilaceteno en el copolímero
19	36.8	10	0.1	1.24	2.8
20	34	12	0.1	0.8	3.2
21	24	15	0.08	0.6	3.2
22	38	12	0.08	0.84	3.1

286117

15 MAR

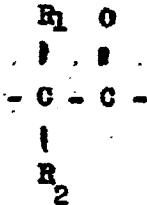


NOTA

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana n° 5233/62 depositada el 16 de Marzo de 1.962.

- 5. 1. Un procedimiento para preparar copolímeros lineales y de peso molecular elevado de formaldehído/cetoceteno, en los que las macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas $\begin{matrix} H \\ | \\ -O-C- \\ | \\ H \end{matrix}$ y unidades monoméricas

10.

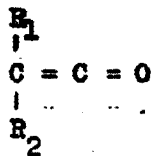


15.

donde R_1 y R_2 pueden ser grupos iguales o diferentes de alquilo, cicloalquilo o arilo, en cualquier distribución,

caracterizado porque comprende hacer reaccionar formaldehído anhídrido con un ceteno de la fórmula

20.



286117

15



donde R_1 y R_2 pueden ser grupos iguales o diferentes de alquilo, cicloalquilo o arilo,

5. en un disolvente inerte anhidro, a temperatura entre -100°C y $+70^{\circ}\text{C}$ y en presencia de un catalizador consistente en una base Lewis que contiene un elemento del grupo V del Sistema Periódico de Mendeleiev que no reacciona con el monómero o, si reacciona, conserva su caracter básico.

10. 2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse a temperatura de -80°C a $+50^{\circ}\text{C}$.

15. 3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de efectuarse en presencia de disolventes inertes anhidros, elegidos en el grupo constituido por los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y por éteres.

20. 4. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectua en presencia de un disolvente alifático de punto de ebullición bajo o una mezcla de disolventes alifáticos de punto de ebullición bajo, al punto de ebullición del disolvente.

25. 5. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador es un compuesto básico de nitrógeno elegido en el grupo constituido por las aminas terciarias alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas.

30.

286117 15 MAR



6. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el catalizador se elige en el grupo constituido por la trimetilamina, la trietilamina, la tripropilamina y la tributilamina.
5. 7. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el catalizador básico es la piridina.
8. 10. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el catalizador es una fosfina.
9. Un procedimiento para preparar copolímeros lineales y de peso molecular elevado de formaldehído/acetoceteno.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara y acompañadas de 4 láminas de dibujos.

Madrid a 15 de Marzo de 1.963

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JANNE ISERN MIRALLES

P.R.

286117

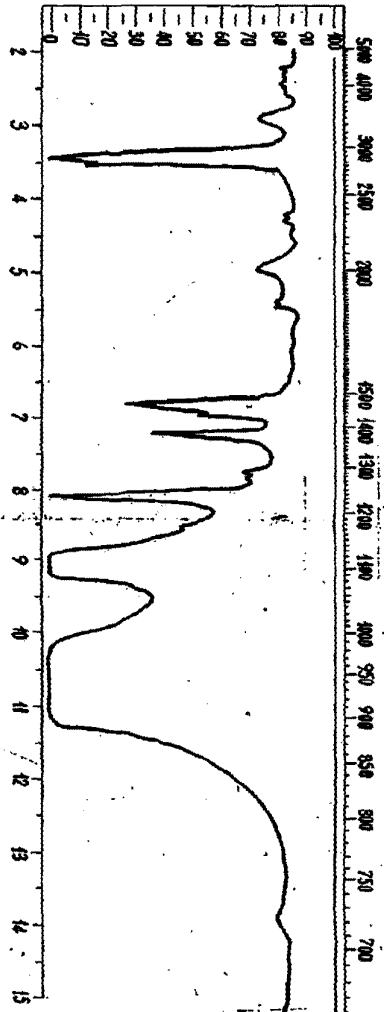
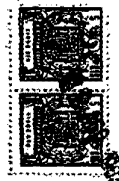


FIG. 1

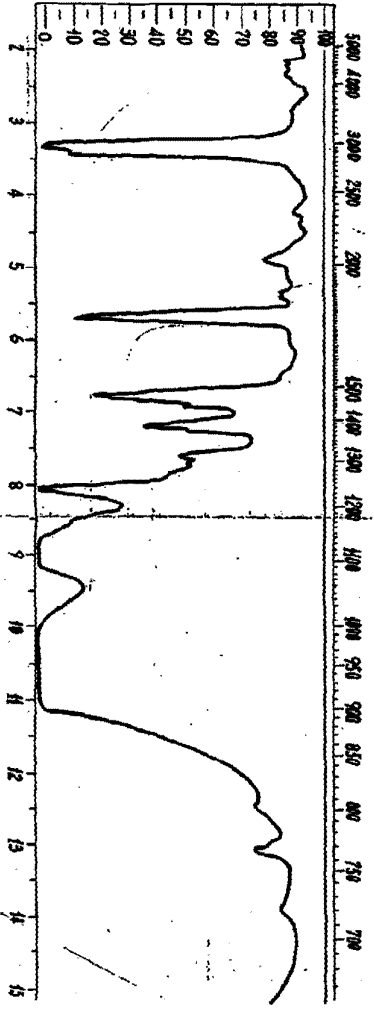


FIG. 2

18 MAR 1963
 Hahn
 P. P. Goume TSEM

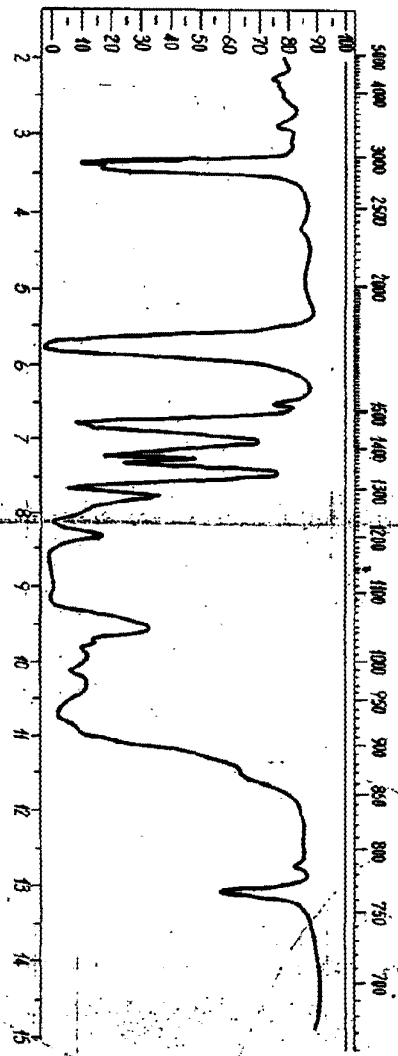
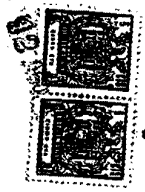


Fig. 3



286117

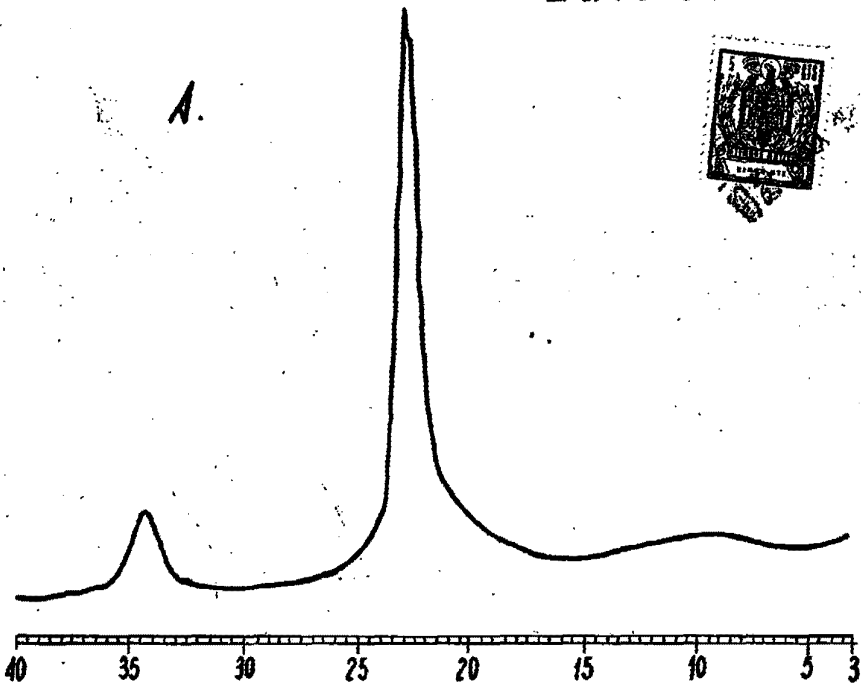
Handwritten signature and text: *Handwritten signature*
15 MAR 1953
P.P. Pagine 155/177

Fig. 4

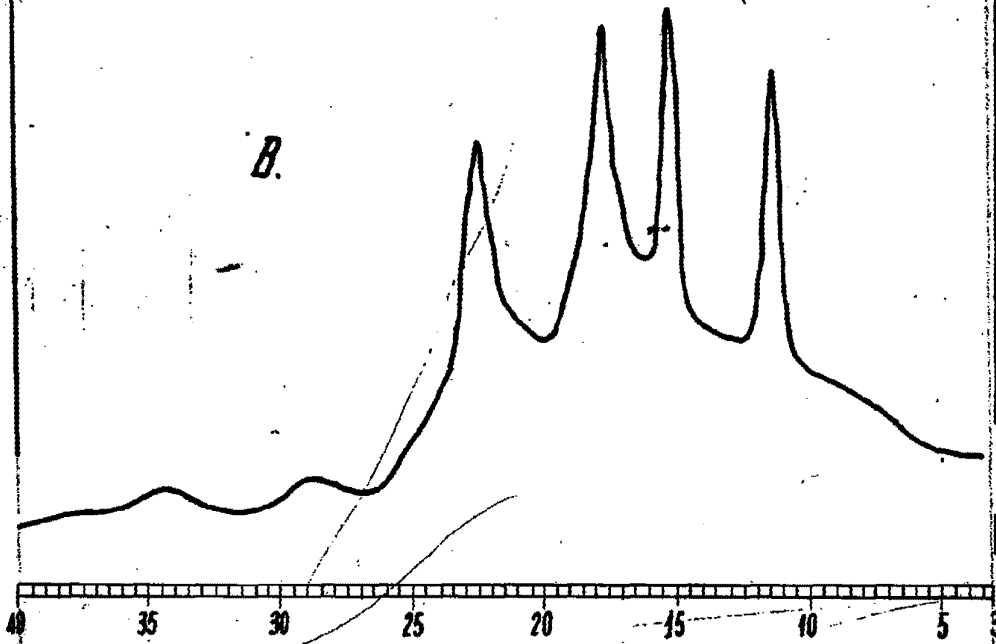
28611T



A.



B.



Madrid, 15 MAR 1863
p.p. Jaime Isern
overland

D. 188.0.414