



294234

294 234

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE ESTRUCTURA POLIOXIMETILENICA", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia), Largo Guido Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de polímeros de estabilidad térmica elevada y, más particularmente, a copolímeros que tienen prevalentemente estructura polioximetilénica.

5. Durante muchos años se han conocido los polímeros con unidad  $-CH_2O-$  recurrente, que pueden prepararse por polimerización de formaldehído o de trioxano.

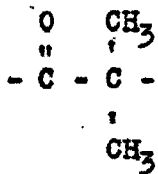
10. En una patente anterior de la peticionaria (solicitud de patente española nº 286.117, depositada

294234



el 15 de Marzo de 1963), la peticionaria ha reivindicado copolímeros lineales de peso molecular elevado cuyas macromoléculas están constituidas por unidades monoméricas -CH<sub>2</sub>O- y por unidades monoméricas

5.



10.

así como un procedimiento para prepararlos, que consiste en polimerizar formaldehído anhídrido con dimetilceteno en presencia de un catalizador elegido entre las bases Lewis, por ejemplo las aminas terciarias.

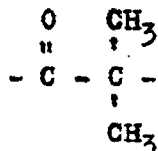
15.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que dichos copolímeros pueden prepararse también a partir del trioxano por medio de catalizadores apropiados.

20.

Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para preparar polímeros cuyas macromoléculas están constituidas por unidades oximetilénicas -CH<sub>2</sub>O- y por unidades derivadas del dimetilceteno, del tipo

25.





294234

procedimiento que se caracteriza por polimerizarse, en presencia de catalizadores elegidos entre los ácidos Lewis, mezclas de trioxano con dimetilceteno monómero, o de trioxano con el producto de adición de 1 mol de dimetilceteno y 1 mol de formaldehído.

5.

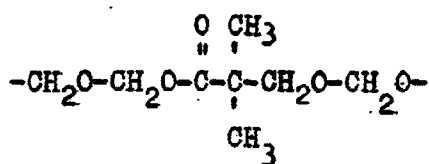
Como se sabe, los catalizadores del tipo ácido según Lewis, son los catalizadores usados normalmente en la polimerización del trioxano, pero no podía preverse que el dimetilceteno pudiera copolimerizarse con el trioxano con ayuda de estos catalizadores.

10.

En efecto, actuando en presencia de  $BF_3$  o de sus complejos de coordinación, el dimetilceteno solo no forma polímeros de peso molecular elevado, sino que por el contrario se dimeriza formando tetrametil-ciclobutandiona; en mezcla con el trioxano, en cambio, se copolimeriza formando un polímero de la estructura siguiente:

15.

20.



25.

En el procedimiento que constituye el objeto del invento aquí expuesto, pueden usarse todos los catalizadores conocidos para la polimerización del trioxano. Los catalizadores preferidos consisten en el  $BF_3$  y sus complejos de coordinación con compues-



tos orgánicos cuyo átomo donador es oxígeno o azufre, o  $\text{FeCl}_3$ . Particularmente apto como catalizador es el eterato de  $\text{BF}_3$ , cuyo compuesto formador de complejo es el éter etílico.

5. El catalizador puede estar presente en el medio de polimerización en concentraciones molares de 0,001 a 1, y de preferencia entre 0,005 a 0,1 por mol de trioxano presente.

Se emplea trioxano practicamente anhidro,

10. Empleando dimetilceteno como comonomero, es conveniente limitar su adición a 20 moles a lo sumo por 100 moles de trioxano, para no inhibir la polimerización, y más conveniente es una proporción de trioxano a dimetilceteno comprendida entre 10 y 1000.

15. Si se usa como comonomero el compuesto de adición de 1 mol de dimetilceteno con 1 mol de formaldehído, o sea la pivalolactona, la proporción molar de trioxano a pivalolactona está comprendida dentro de límites muy amplios, entre 1000 y 2.

20. Por lo general es preferible actuar con una proporción molar entre 1000 y 10, para no modificar las propiedades mecánicas que son características de la estructura polioximetilénica.

25. Si se usa la pivalolactona como monómero, para obtener productos más homogéneos es preferible disolver el trioxano en un disolvente orgánico común y añadir el catalizador a la solución. Se obtienen también buenos resultados por adición continua de la solución de lactona a la mezcla de trioxano y catalizador.

30.

294234

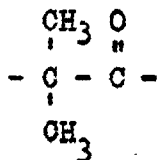


Como ejemplos de disolventes que permiten efectuar la polimerización de manera controlada, cabe mencionar el ciclohexano, el benceno y el cloruro de metileno.

5. La temperatura del aparato de reacción puede variar entre 0° y 110°C, pero es preferible actuar a temperatura entre 25° y 70°C con un tiempo de reacción comprendido entre 3 minutos y 20 horas, en las condiciones adoptadas.

10. Es posible actuar con presiones desde por debajo de la presión atmosférica hasta 100 atmósferas, pero es preferible actuar bajo presión atmosférica.

15. Los copolímeros obtenidos según este invento tienen estructura constituida en esencia por secuencias oximetilénicas y por el grupo



20. distribuidos al azar en la proporción de 6:1 aproximadamente a 1000:1 aproximadamente. Los productos obtenidos son sólidos, con un punto de fusión ligeramente inferior al del correspondiente homopolímero polioximetilénico.

25. Los copolímeros de acuerdo con este invento tienen puntos de fusión comprendidos entre 150° y 175°C.

294234



La estabilidad del producto de polimerización después de un tratamiento térmico a 160°C para eliminar una fracción del paraformaldehído y del polioxi-metileno no estabilizado (en total inferior al 20%) es muy alta.

5.

La pérdida de peso no es superior a 0,3% por minuto a temperatura de 225 ± 5°C.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

10.

EJEMPLO 1.

En un matraz provisto de agitador y tubo de admisión de nitrógeno se introducen 10 g de trioxano, purificado por destilación sobre aleación de sodio y potasio, 40 cc de benceno anhidro, 1 cc de beta-pivalolactona y 0,1 cc de eterato de trifluoruro bórico.

15.

Se agita la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se filtra el precipitado.

Los eliminan los vestigios de catalizador suspendiendo el polímero en solución acuosa de carbonato sódico y luego se lava el polímero con agua y por último con Metanol.

20.

Después de secado al aire a 60°C, el polímero asciende a 6,7 g. calentándolo a 160°C, pierde rápidamente el 10% de su peso, mientras que la fracción restante pierde 0,21% en peso por minuto a 222°C, sin ninguna adición de estabilizadores.

25.

El contenido de pivalolactona del polímero es de 10% en peso aproximadamente (calculado a base de la banda -C-O- en el espectro de absorción infra-

30.

294234



rrojo).

EJEMPLO 2.

5. En un matraz provisto de agitador, embudo de goteo y tubo de admisión de nitrógeno y mantenido en un baño a 60°C, se introducen bajo gas inerte 5 cc de benceno anhidro y 0,05 cc de eterato de trifluoruro bórico.

10. Por el embudo de goteo se añade, en el curso de 3 horas, una solución de 10 g de trioxano (purificado por destilación sobre potasio) y 1 cc de pivalolactona en 20 cc de benceno anhidro.

15. Terminada la adición, se enfria la masa hasta temperatura ambiente y se prosigue la agitación durante 12 horas. Luego se filtra el polímero, se le trata con una solución acuosa de carbonato sódico, se le lava con agua y luego con metanol y por último se le seca al aire a 60°C.

20. Se obtienen 7,4 g de polímero con una viscosidad intrínseca de 0,28 (determinada en dimetilformamida a 150°C) y un contenido de pivalolactona del 13% (espectro infrarrojo).

25. Calentando a 160°C, el polímero pierde el 10% en peso (correspondiente a polímeros de formaldehído bajos formados durante la copolimerización), mientras que el restante 90%, sin ninguna adición de estabilizadores, muestra una pérdida de peso a 222°C de 0,15% por minuto.

294234



EJEMPLO 3.

5. En un matraz provisto de agitador, embudo de goteo y tubo de admisión de nitrógeno e inmerso en un baño a 60°C, se introducen bajo atmósfera inerte 10 cc de benceno y 0,1 cc de éterato de trifluoruro bórico.

Manteniendo la masa en agitación, se añade por el embudo de goteo, en el curso de 1 hora aproximadamente, una solución de 10 g de trioxano y 0,9 cc de dimetilceteno en 30 cc de benceno.

10. Una vez terminada la adición, se prosigue la agitación durante 5 horas más y luego se separa el polímero, se le lava con carbonato sódico acuoso y a continuación con agua destilada.

15. Después de secado al aire a 60°C, el polímero asciende a 4,2 g. Calentado a 160°C, el polímero pierde rápidamente 15% de su peso, mientras que la fracción restante pierde 0,3% por minuto a 222°C. Tiene una viscosidad intrínseca de 0,12 en dimetilformamida a 150°C y su contenido de dimetilceteno es de 6,5% en peso (según el espectro de absorción infrarrojo).

20.

EJEMPLO 4.

25. En un matraz provisto de agitador e inmerso en un baño a 60°C, se introducen bajo nitrógeno 20 cc de benceno anhidro, 10 g de trioxano, destilado sobre una aleación de sodio y potasio, y 0,5 cc de beta-pivalolactona.

30. En cuanto la mezcla se vuelve homogénea, se añaden 0,3 cc de una solución al 10% (en volumen) de éterato de trifluoruro bórico en n-heptano.

294234



Después de agitar durante 7 horas, se separa el polímero por filtración y se le lava con agua que contiene amoníaco. Después de secado en vacío a 60°C, el polímero asciende a 8,8 g y tiene una viscosidad intrínseca de 0,4 (100 cc/g, determinada en dimetilformamida a 135°C) y un contenido de pivalolactona de 6% aproximadamente (según el espectro de absorción infrarrojo).

5.

EJEMPLO 5.

10.

En un matraz provisto de agitador, embudo de goteo y tubo de admisión de nitrógeno e inmerso en un baño a 60°C se introducen, bajo nitrógeno, 5 cc de benceno y 0,3 cc de una solución al 10% de eterato de trifluoruro bórico.

15.

Con la mezcla en agitación, se añade por el embudo de goteo, en el curso de unos 30 minutos, una mezcla de 20 cc de benceno anhidro, 10 g de trioxano y 0,7 cc de dimetilceteno. Terminada la adición, se prosigue la agitación durante 6 horas y luego se filtra el polímero y se le suspende en agua que contiene amoníaco. Después de lavar con metanol y secar a 60°C al aire, el polímero asciende a 6,8 g. Tiene las características siguientes:

20.

25.

viscosidad intrínseca	0,35
contenido de dimetilceteno	5,3 (espectro de absorción infrarrojo)

294234



fraccion inestable

14%

pérdida de peso a 222°C de la fracción estable

0,3% (sin adición de estabilizadores).

EJEMPLO 6.

5. En un matraz provisto de agitador e inmerso en un baño a 70°C se introdujeron bajo nitrógeno unos 470 g de trioxano destilado sobre una aleación de sodio y potasio, más 19 cc de pivalolactona.

10. Tan pronto como la masa se hubo fundido por completo, se añadieron 3,2 mg de FeCl<sub>3</sub> disueltos en unos pocos cc de nitrobenzeno.

La polimerización se inició rápidamente y fue interrumpida al cabo de 15 minutos por medio de la adición de metanol.

15. Se filtró el polímero y se le lavó con metanol y amoníaco.

Después de extracción con acetona hirviente, se obtuvieron 80 g de polímero con las características siguientes:

20.	viscosidad intrínseca	0,56
	contenido de dimetilceteno (determinado según el espectro infrarrojo)	1,2%
	fracción inestable	10%
25.	pérdida de peso a 222°C	0,15% por minuto.

294234



NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 24 331/62 del 13 de Diciembre de 1962.

5. 1. Procedimiento para preparar copolímeros de estructura polioximetilénica, cuyas macromoléculas están constituidas por unidades oximetilénicas  $-CH_2O-$  y por unidades derivadas del dimetilceteno del tipo



15. procedimiento que se caracteriza por polimerizarse, en presencia de catalizadores elegidos entre los ácidos Lewis, las mezclas de trioxano con dimetilceteno monómero o con el producto de adición de un mol de dimetilceteno con un mol de formaldehído.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador es  $BF_3$  o sus complejos coordinados con compuestos orgánicos cuyo átomo donador es oxígeno o azufre.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador es el éterato de  $BF_3$ .

294234

6



4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador es  $\text{FeCl}_3$ .
5. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se polimeriza una mezcla de trioxano y dimetilceteno que contiene de 0,01 a 20% en moles de dimetilceteno.
6. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se polimeriza una mezcla de trioxano y pivalolactona en la proporción de 10 a 1000.
7. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa en presencia de disolventes orgánicos.
8. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la polimerización se efectúa a temperaturas del orden de  $0^\circ$  a  $110^\circ\text{C}$ .
9. Procedimiento para preparar copolímeros de estructura polioximetilénica.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de diciembre de 1963.

p. a

JUAN ESEPN MIRALLES

*[Handwritten signature]*