

**299187**

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

-----  
Memoria descriptiva

Los copolímeros de trioxano y de éteres cíclicos, o de formales cíclicos, han hallado un amplio campo de aplicación en la técnica. Sin embargo, valiosas propiedades mecánicas de estos copolímeros, como por ejemplo sus propiedades de tenacidad, dependen de su peso molecular, por cuanto se produce una mejora al aumentar el peso molecular. Como, además, para especiales métodos de elaboración, se necesitan copolímeros de trioxano de



299187

muy elevados pesos moleculares, y por tanto de pequeños valores de índice de fusión, es deseable obtener tales productos de manera que puedan reproducirse.

Según los procedimientos hasta aquí conocidos, la copolimerización del trioxano es ejecutada en presencia de catalizadores catiónicamente activos como tales a temperaturas superiores al punto de fusión del trioxano, o en dispersión, por ejemplo en un hidrocarburo, a temperaturas incluso inferiores al punto de fusión del trioxano. Sin embargo, como enseña la experiencia, el rendimiento de los distintos procedimientos tiene un límite en cuanto al valor de índice de fusión de los copolímeros de ellos resultantes. Además, es difícil obtener de manera reproducible copolímeros con valores de índice de fusión que se encuentren en el límite superior alcanzable del correspondiente procedimiento de polimerización, debido a la sensibilidad de la polimerización frente a impurezas muy pequeñas contenidas en la carga.

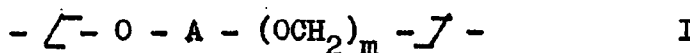
Es sabido, además, que el trioxano, sin adición de un catalizador catiónicamente activo, se polimeriza ya en parte, en su transición del estado líquido al estado sólido, en polioxi metileno de elevado peso molecular. El rendimiento en polioxi metileno puede ser aumentado mediante introducción de formalde hido gaseoso en el trioxano líquido antes de su cristalización. Los ensayos realizados para utilizar esta polimerización en la transición de fase del estado líquido al estado sólido para la obtención de copolímeros partiendo de las cargas de formales cíclicos o de éteres cíclicos en trioxano líquido tuvieron un resultado negativo. Así por ejemplo, en las cargas de trioxa



299187

no-dioxolano líquido no se formó polímero alguno tampoco después de introducirse formaldehído gaseoso, en la transición de fase del estado líquido al estado sólido.

40 Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para la obtención de copolímeros de elevado peso molecular caracterizado por polimerizarse, mediante un enfriamiento único o reiterado a una temperatura que corresponde cuando menos a la de la transición de fase del estado líquido al estado sólido, una solución o dispersión de trioxano y de un poliformal de la fórmula general  
45



en la cual A representa un resto de hidrocarburo alifático, saturado u olefínico, de cadena recta o ramificada, eventualmente con cadena lateral alifática conteniendo como sustituyente uno o varios átomos de halógeno- o un resto cicloalifático o de aralquilo, y m representa un número entero comprendido entre 1 y 20, y preferiblemente entre 1 y 10. Esta polimerización conduce a la obtención de copolímeros de elevado peso molecular, o sea de productos con pequeños valores de índice de fusión, que han sido determinados de manera corriente.  
55

Los poliformales disueltos o dispersados en trioxano pueden obtenerse tanto mediante homopolimerización de formales cíclicos como mediante copolimerización de formales cíclicos, y respectivamente de éteres cíclicos susceptibles de polimerización, con trioxano y en presencia de catalizadores catiónicamente activos, o mediante policondensación de alcoholes bivalentes y respectivamente de compuestos bivalentes de ol-tiol con for-  
60



299187

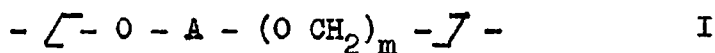
maldehido.

65 Así, los poliformales pueden obtenerse por ejemplo mediante la polimerización de dioxolano, 1,3,5-trioxiepamo, dietilenoglicolformal, tetrametilenoglicolformal, trimetilenoglicolformal, buteno-2-diol-1,4-formal, tiodiglicolformal, con ellos mismos o con trioxano como comonomero.

70 Partiendo de éteres cíclicos susceptibles de polimerización, pueden obtenerse poliformales por la copolimerización con trioxano de dichos éteres, como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o sus derivados, como por ejemplo epíclorhidrina.

75 Además, los poliformales destinados a ser empleados según la invención pueden ser obtenidos mediante la policondensación con formaldehido de alcoholes bivalentes, y respectivamente de compuestos bivalentes de ol-tiol, en los cuales, debido a su estructura, la formación lineal de poliformal es preferida a la forma cíclica. Como compuestos de diol y respectivamente  
80 de ol-tiol para la obtención de policondensados lineales, mencionense a título de ejemplo: butano-1,4-diol, buteno-2-diol-(1,4), hexano-1,6-diol, decano-1,10-diol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, poliglicol, poli-(óxido de propileno), ciclohexano-1,4-diol, 1,4-bis-oximetilciclohexano, p-xililenglicol,  
85 4,4'-dioxidifenil-propano hidrogenado, butanol-1-tiol-(4), tiodiglicol.

Todos los poliformales así obtenidos y empleados como polímeros primarios corresponden a la fórmula general



90 Los mismos pueden ser obtenidos de manera conocida en una



299187

operación separada y, para la obtención de los copolímeros, tienen que disolverse o dispersarse en trioxano. Si se emplean poliformales de la fórmula I en estado libre de catalizador, la polimerización se verifica, al enfriar, sólo después de introducirse formaldehído gaseoso en la solución o dispersión.

Un aumento del rendimiento de copolímero se obtiene cuando, a la solución o dispersión del poliformal en trioxano, se le añade, en lugar de formaldehído libre, un catalizador catiónicamente activo en una cantidad de 0,1 a 20 p.p.m. y se mantiene la solución o dispersión, después de la adición del catalizador, algún tiempo más, indicado con el nombre de "período de polimerización preliminar", y eventualmente removiendo simultáneamente, a temperaturas superiores al punto de fusión del trioxano hasta 150° C. aproximadamente, y eventualmente a presión.

Durante el período de polimerización preliminar, en cuyo transcurso puede producirse en la carga un ulterior enturbiamiento, se forma formaldehído libre. La cantidad de catalizador añadida a la solución o a la dispersión no basta para polimerizarla por completo a temperaturas superiores al punto de fusión del trioxano. Si, por el contrario, después de añadir el catalizador y transcurrir el período de polimerización preliminar, se atraviesan temperaturas correspondientes a la transición de fase del estado líquido al estado sólido, se forma con buen rendimiento un copolímero de elevado peso molecular. Por consiguiente, esta técnica de polimerización es muy adecuada para el empleo de aquellos poliformales de la fórmula I que son accesibles sólo a través de la reacción de policondensación anteriormente indicada.

Naturalmente, la técnica descrita es utilizable también cuando se emplean poliformales obtenidos de otra manera. El rendimiento



29910

to en cada caso puede ser aumentado considerablemente, lo que no deja de ser sorprendente, cuando se pasa varias veces por la transición de fase, lo que es posible mediante un calentamiento y nuevo enfriamiento único o reiterado.

125

Se comprobó, además, que los poliformales de la fórmula I obtenidos por homopolimerización de formales cíclicos o por copolimerización de formales cíclicos y respectivamente de éteres cíclicos con trioxano en presencia de catalizadores catiónicamente activos pueden ser disueltos o dispersados, juntamente con el catalizador contenido en ellos desde su obtención, en

130

trioxano fluido, formándose formaldehído libre, cuando la cantidad de catalizador contenida en ellos, referida a la solución o dispersión para formar, no supera 20 p.p.m. La concentración del catalizador es en todo caso tan pequeña que en la fase líquida no se forman productos de elevado peso molecular. Sin embargo, si, con una tal solución o dispersión, y eventualmente

135

después de un período de polimerización preliminar, se pasa por la transición de fase del estado líquido al sólido, se obtienen igualmente con elevado rendimiento copolímeros con valores de índice de fusión que hasta aquí no se alcanzaron por los conocidos procedimientos de polimerización. En la ejecución del procedimiento, el poliformal preliminarmente formado es disuelto o dispersado en trioxano juntamente con el catalizador contenido en él desde su obtención. Este modo de trabajar ofrece, sobre el empleo de poliformal preparado y libre de catalizador,

140

la ventaja de que el poliformal no se pone en contacto con agentes que puedan actuar en el sentido de una inhibición de la polimerización y respectivamente de una transmisión de cadena y que sólo con dificultad puedan ser eliminados del poliformal así

145

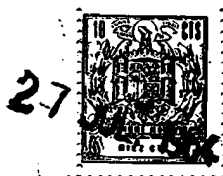
la ventaja de que el poliformal no se pone en contacto con agentes que puedan actuar en el sentido de una inhibición de la polimerización y respectivamente de una transmisión de cadena y que sólo con dificultad puedan ser eliminados del poliformal así



299187

150 tratado ulteriormente. También en esta forma de ejecución del  
procedimiento de la invención, es posible aumentar el rendi-  
miento pasando varias veces por la transición de fase.

Además de los modos de ejecución del procedimiento de la  
invención anteriormente descritos, en los cuales el poliformal  
es obtenido en una operación separada y disuelto y respectiva-  
mente dispersado a continuación en trioxano, ha resultado ven-  
tajoso, en muchos casos, obtener el poliformal de la fórmula I  
directamente en trioxano, que en este caso sirve tanto de disol-  
vente y respectivamente dispersante como de comonomero en la po-  
limerización subsiguiente. En la adición de un catalizador ca-  
tiónicamente activo en cantidades de 0,1 a 20 p.p.m. a la solu-  
ción de un formal cíclico y respectivamente de un éter cíclico  
en trioxano líquido, se forma durante el período de polimeriza-  
ción preliminar a temperaturas superiores al punto de fusión del  
trioxano, además de formaldehído libre, también y solamente un  
poliformal de la fórmula I, que se obtiene directamente disuel-  
to o dispersado en el trioxano en exceso. Contrariamente a lo  
que era de esperar, no se polimeriza la entera carga una vez que  
ha empezado la polimerización. Los poliformales disueltos en el  
trioxano en exceso en el caso de un corto período de polimerización  
preliminar provocan, por ejemplo, un aumento de viscosidad de  
la carga. Aislados, constituyen productos cerosos que contienen  
casi la entera proporción de comonomero. Si se prolonga por tiem-  
po suficiente el período de polimerización preliminar, se pro-  
duce un enturbiamiento en la carga. Si se aísla en este momento  
el producto de polimerización que se ha formado, se obtiene tam-  
bién sólo un producto ceroso que, por ejemplo, aislado en el  
trioxano partiendo de una carga de dioxolano del 3 1/2% en peso,



299187

180

185

190

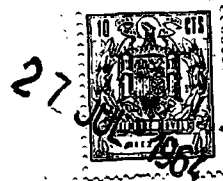
195

contiene por cada grupo etoxi 5-6 grupos metoxi. Si se prolonga el período de polimerización preliminar más allá del momento de presentarse el enturbiamiento en la carga, la ulterior polimerización se desarrolla sólo con una velocidad extraordinariamente pequeña. Si, por el contrario, se pasa una o varias veces por la transición de fase del estado líquido al estado sólido, se obtiene con gran rendimiento un copolímero de peso molecular muy elevado. La formación del poliformal de la fórmula I en la carga de polimerización es de decisiva importancia para el rendimiento de copolímeros en la transición de fase del estado líquido al estado sólido. Así, partiendo de cargas en las cuales la solución de trioxano y de dioxolano había sido cristalizada inmediatamente después de la adición del catalizador, no se aislaron sino cantidades mínimas de una substancia polímera. Asimismo, con un período de polimerización preliminar demasiado corto se redujeron los rendimientos de copolímero. Los éteres cíclicos, como por ejemplo el óxido de etileno, necesitan en comparación con los formales cíclicos como comonomeros un período de polimerización preliminar prolongado, y respectivamente una concentración de catalizador algo más alta.

200

205

La capacidad de rendimiento del procedimiento según la invención en comparación con los procedimientos corrientes de copolimerización salta a la vista si se comparan los valores de índice de fusión de los copolímeros obtenidos por los distintos procedimientos. Para la comparación, se utilizaron los valores  $I_{20}$ . Este valor indica la cantidad en gramos de polímero fundido que en 10 minutos, y con una carga de 20 kgs. a 190° C., son extruídos por una tobera normalizada (según ASTM). Naturalmente, los valores de índice de fusión disminuyen al aumentar el peso molecular de los copolímeros. Mientras que, por los conocidos procedi-



299187

210 mientos de polimerización, se obtienen valores de fusión  $I_{20} > 20$ ,  
por el procedimiento de la invención se obtuvieron copolímeros  
con valores de índice de fusión de  $I_{20} = 3$ .

215 La cantidad de catalizador que queda por el procedimiento  
de la invención durante el período de polimerización preliminar  
en una carga de polimerización está comprendida entre 0,1 y 20,  
y preferiblemente entre 1,5 y 10,0 p.p.m., referida a  $BF_3$ .

220  $BF_3$  es empleado preferiblemente en la forma de sus compues-  
tos complejos con agua o compuestos orgánicos que contienen oxí-  
geno o azufre, por ejemplo en forma de eteratos o en la forma de  
sales de diazonio sustituidas, por ejemplo en forma de borofluo-  
rato de p-nitrofenildiazonio.

En lugar de  $BF_3$ , pueden emplearse también otros ácidos de  
Lewis, como por ejemplo  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$  y sus compues-  
tos complejos inorgánicos u orgánicos.

225 También son muy indicadas como catalizadores las sales de  
oxonio de ácidos de Lewis, como por ejemplo trimetil-, trietil-  
tripropil-oxonio-tetracloroferriato, trimetil- o tripropil-oxo-  
nio-hexacloroantimoniato, bis-trietiloxonio-hexacloroestannato,  
trietil- o tripropil-oxonio-fluoroborato.

230 La transición de fase del estado líquido al estado sólido  
de la solución o dispersión de trioxano y de poliformal es eje-  
cutada convenientemente en sistema cerrado.

235 Los copolímeros obtenidos por el procedimiento de la inven-  
ción son termoestables y pueden ser elaborados termoplásticamen-  
te, siendo particularmente adecuados para el soplado de botellas  
debido a sus pequeños valores de índice de fusión. Además, pueden  
ser elaborados con arranque de viruta.



299187

Ejemplo 1

240 En un recipiente cerrado, se polimerizaron a 70° C. 150 g  
(1 1/3 mol) de trioxano y 74 g (1 mol) de dioxolano en presencia  
de 20 mg de borofluorato de p-nitrofenildiazonio como catali-  
zador. El poliformal ceroso, sólido a 70° C., fué triturado a  
material finamente granuloso en agua que contenía KOH. A con-  
tinuación, se lavó con agua hasta la neutralidad el poliformal  
y luego se lavó ulteriormente varias veces con mentol. La dese-  
cación fué realizada a 70° C. en el armario de secado en vacío.

245 Se disolvieron 35 g del poliformal secado en 400 g de  
trioxano a 90° C. En esta solución viscosa, se introdujo formal-  
dehído gaseoso y se enfrió la solución a modo de formaldehído en  
una bolsa muy bien cerrada de polietileno con amasado reiterado.  
250 Previo enfriamiento, se hirvió la carga con mentol y se secó el re-  
siduo a 70° C. El rendimiento de copolímero fué del 25%. Para la  
degradación alcalina, se calentaron 50 g del copolímero en 500  
ml de alcohol bencílico y 12,5 ml de trietanolamina, removien-  
do a 160° C., pasando a disolución el copolímero. Se mantuvo  
255 la solución otros 15 minutos a esta temperatura y luego se en-  
frió. Se filtró por aspiración el polímero precipitado al en-  
friarse la solución, se hirvió varias veces con mentol y se se-  
có a 70° C. en el armario de secado en vacío. La pérdida en la  
degradación alcalina fué del 16% (los homopolímeros del trioxa-  
no pierden en las mismas condiciones un 70-80% de su peso).

Ejemplo 2

265 Se disolvieron a 90° C. en 400 g de trioxano 35 g del poli-  
formal indicado en el Ejemplo 1. A la solución viscosa, se le  
añadieron 4 mg de borofluorato de p-nitrofenildiazonio y se re-  
movió la solución otros 15 minutos a 90° C. A continuación se  
subdividió la solución todavía clara.

27



299187

270 A) Se mantuvieron a 70° C., en recipiente cerrado, 100 g de la solución durante otros 45 minutos. Después de unos 20 minutos, se produjo en la carga un enturbiamiento. Después de 45 minutos, se mezcló la carga con metanol al que se había añadido un poco de etanolamina. El polímero precipitado fué filtrado por aspiración, lavado con mentol y secado. El rendimiento de una sustancia polímera cerosa fué del 9,5%. La cantidad de producto de polimerización aislada es, en cuanto al peso, sólo de poco superior a la cantidad de poliformal que se disolvió cada vez en 100 g de trioxano.

280 B) El resto de la solución fué enfriado en bolsa cerrada de polietileno. Previo enfriamiento, se hirvió la carga con mentol, al que se le había añadido un 1% de etanolamina, se filtró, se lavó con mentol y se secó durante 20 horas a 70° C. El rendimiento de producto de polimerización fué del 57%.

285 Para la degradación alcalina, se mantuvieron en autoclave con agitador, durante 30 minutos, a 146° C., 100 g del copolímero con 700 g de agua que contenía el 1% de NH<sub>3</sub>. La pérdida por degradación fué del 4%.

290 Se estabilizó el producto hidrolizado con 0,2% de dicianidamida y 0,7% de 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-terc.-butil-fenol). La degradación térmica fué ejecutada con el producto estabilizado manteniendo 5 g del producto, durante 45 minutos, en presencia de aire a 230° C.

La pérdida de peso en la degradación térmica fué de 0,04% por minuto.

295 Con otra muestra del producto estabilizado, se midió el valor de índice de fusión  $i_{20}$ . El valor  $i_{20}$  indica la cantidad en gramos del polímero fundido que en 10 minutos es extruída por una tobera normalizada con una carga exterior del polímero



fundido de 20 kgs. a 190° C.

299187

Se midió un valor  $i_{20}$  de 11,0.

300 Ejemplo 3

Se obtuvo de manera análoga al Ejemplo 1 un poliformal partiendo de 150 g (1 2/3 mol) de trioxano y 74 g (1 mol) de dioxolano.

305 Se removieron en 400 g de dioxano, a 90° C., 41 g del poliformal preparado, libre de catalizador, no disolviéndose de manera clara el poliformal, sino dispersándose únicamente en trioxano. A la dispersión se le añadieron 4 mg de borofluorato de p-nitrofenildiazonio y se removió durante otros 6 minutos. A continuación, se enfrió la carga en bolsa de polietileno.

310 El tratamiento de la carga, la degradación alcalina y la estabilización fueron ejecutadas análogamente al Ejemplo 2 B. Se comprobaron los datos siguientes:

Rendimiento de polímero: 51%.

Pérdida en la degradación alcalina: 7%.

315 Pérdida de peso en la degradación térmica: 0,04% por minuto.

Valor de índice de fusión  $i_{20} = 15,1$ .

Ejemplo 4

320 Se polimerizaron a 70° C. 30 g (1/3 mol) de trioxano y 74 g (1 mol) de dioxolano con 30 mg de borofluorato de p-nitrofenildiazonio como catalizador.

325 Del poliformal formado, que a 70° C. constituye un aceite claro altamente viscoso, se disolvieron 19 g en 400 g de trioxano a 85° C. y removiendo, y se mantuvo la solución clara y viscosa, durante 5 minutos, a esta temperatura. A continuación, se enfrió en bolsa de polietileno. Se molieron los cristales, se hirvieron con metanol al que se le había añadido un 1% de etanolamina, y luego se secaron.

2991 87



El rendimiento de polímero fué del 65%.

330 La degradación alcalina y la estabilización fueron ejecuta-  
das análogamente al Ejemplo 2 B.

Se comprobaron los datos siguientes:

Pérdida en la degradación alcalina: 4%.

Pérdida de peso en la degradación térmica: 0,035% por minuto.

Valor de índice de fusión:  $i_{20} = 3,5$ .

335 Ejemplo 5

Se mantuvieron a 80° C. 400 g de trioxano y 13 g de dioxo-  
lano con 6,5 mg de borofluorato de p-nitrofenildiazonio. A los  
6 minutos se produjo en la carga un enturbiamiento. A continua-  
ción, se subdividió inmediatamente la carga.

340 A) Se siguió polimerizando 100 g de la carga en recipiente cerra-  
do, durante 30 minutos, a 80° C.

Se ejecutó la preparación de la manera indicada en el Ejemplo  
2 A.

El rendimiento de sustancia polímera fué del 15%.

345 B) El resto de la carga fué enfriado en bolsa de polietileno. El  
tratamiento de los cristales molidos, la degradación alcalina  
y la estabilización fueron ejecutadas de la manera indicada  
en el Ejemplo 2 B.

Se comprobaron los datos siguientes:

350 Rendimiento de producto de polimerización: 63%.

Pérdida en la degradación alcalina: 3,5%.

Pérdida en la degradación térmica: 0,05% por minuto.

Valor de índice de fusión  $i_{20} = 4,0$ .

Ejemplo 6

355 Se mantuvieron a 80° C. 400 g de trioxano y 13 g de dioxola-  
no con 6,5 mg de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio. A los



299187

5 1/2 minutos, se produjo en la carga un enturbiamiento.

Se enfrió la carga a 30° C. en un recipiente con agitador provisto de camisa de enfriamiento y, removiendo, se volvió a llevar inmediatamente la masa a 80° C. Se mantuvo constante esta temperatura durante 5 minutos y, a continuación, se volvió a enfriar la mezcla removiendo. Se repitió esta operación otra vez. El producto de polimerización obtenido fué hervido con metanol, que contenía el 1% de etanolamina, y secado a continuación.

Rendimiento de producto de polimerización: 88%.

#### Ejemplo 7

Este Ejemplo tiene que demostrar que el rendimiento de producto de polimerización en la transición de fase del estado líquido al estado sólido depende de la formación de poliformal en el trioxano durante el período de polimerización preliminar.

Se adicionaron 400 g de trioxano líquido y 13 g de dioxolano con 6,5 mg de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio y se enfriaron inmediatamente en la bolsa de polietileno.

El rendimiento de substancia polímera fué del 2%.

#### Ejemplo 8

A 2.000 g de trioxano y 66 g de dioxolano se añadieron a 80° C. 30 mg. de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio. A los 5 minutos se produjo enturbiamiento en la carga. Se enfrió inmediatamente la carga en la bolsa de polietileno.

Se molió la carga y se trató análogamente al Ejemplo 2 B, se procedió a degradación alcalina y se estabilizó.

Se comprobaron los datos siguientes:

Rendimiento de producto de polimerización: 73%.

Pérdida en la degradación alcalina: 2,5%.



299187

Pérdida en la degradación térmica: 0,04% por minuto.

Valor de índice de fusión  $i_{20} = 2,9$ .

Ejemplo 9

390 Se añadieron a 400 g de trioxano y 8 g de óxido de etileno, a 80° C., 10 mg de borofluorato de p-nitrofenildiazonio. A los 38 minutos, se produjo enturbiamiento en la carga, que se enfrió en la bolsa de polietileno.

El tratamiento ulterior, la degradación alcalina y la estabilización fueron ejecutadas análogamente al Ejemplo 2 B.

395 Se comprobaron los siguientes valores:

Rendimiento de producto de polimerización: 61%.

Pérdida en la degradación alcalina: 3,5%.

Pérdida en la degradación térmica: 0,04% por minuto.

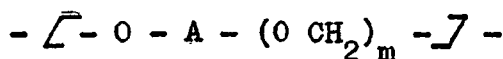
Valor de índice de fusión:  $i_{20} = 3,0$ .

400 Esta Patente se corresponde con la presentada en Alemania el día 30 de Abril de 1.963 bajo el número F 39 627 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

405

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de copolímeros de elevado peso molecular, caracterizado por polimerizarse una solución o dispersión de trioxano y de un poliformal de la fórmula general



410

donde A representa un resto de hidrocarburo alifático, saturado u olefínico, de cadena recta o ramificada —eventualmente con cadena lateral alifática conteniendo como sustituyente uno o varios



299187

415

átomos de halógeno- o un resto cicloalifático o de aralquilo, y m representa un número entero comprendido entre 1 y 20, mediante un enfriamiento único o reiterado a una temperatura que corresponde cuando menos a la de la transición de fase entre el estado líquido y el estado sólido.

420

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la polimerización a la temperatura de la transición de fase del estado líquido al estado sólido.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por introducirse antes del enfriamiento formaldehído libre en la solución o dispersión.

425

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por contener adicionalmente la solución o dispersión de 0,1 a 20 p.p.m. de un catalizador catiónico en sí conocido.

430

5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por mantenerse adicionalmente la solución o dispersión, antes del enfriamiento y eventualmente removiendo, a temperaturas superiores al punto de fusión del trioxano.

435

6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por emplearse poliformales obtenidos por homopolimerización de formales cíclicos, o por copolimerización de formales cíclicos y respectivamente de éteres cíclicos, con trioxano como comonomero.

440

7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que el poliformal empleado para la copolimerización con trioxano es obtenido por polimerización de formales cíclicos, y respectivamente de éteres cíclicos, en tantas partes en peso de trioxano como se emplean para la ulterior copolimerización, en presencia de 0,1 a 20 p.p.m. de catalizadores catiónico en sí conocidos, y someterse directamente a la ulterior po-

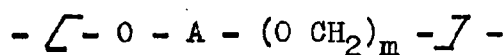
299187



limerización la solución o dispersión así formada del poliformal en trioxano.

445 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por emplearse como poliformales aquellos polímeros que se obtienen de manera en sí conocida mediante policondensación de alcoholes bivalentes y respectivamente de compuestos de ol-tiol con formaldehído.

450 9). Procedimiento para la obtención de copolímeros de elevado peso molecular de trioxano y de un poliformal de la fórmula general



455 donde A representa un resto de hidrocarburo alifático saturado u olefínico, de cadena recta o ramificada -eventualmente con cadena lateral alifática conteniendo como sustituyente uno o varios átomos de halógeno- o un resto ciclohalifático o de aralquilo, y m representa un número entero de 1 a 20.

460 10). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ELEVADO PESO MOLECULAR.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 25 de Abril de 1.964