

28 JUN



299188

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ACETALES CICLICOS".

- - - - -

Memoria descriptiva

Es sabido que pueden polimerizarse acetales cíclicos en presencia de catalizadores catiónicamente activos. Para ello, es de particular importancia la polimerización del trioxano, que conduce a productos de los cuales pueden obtenerse materias sintéticas con las más distintas posibilidades de empleo. Además de ácidos inorgánicos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido perclórico, se han empleado hasta aquí como catalizadores de polimerización, ante todo, catalizadores de Friedel-Crafts, ácidos "ansolvo" o ácidos de Lewis, como tri-



299188

10 fluoruro de boro y sus compuestos complejos, fluoruros de metales
pesados y compuestos con halógeno activo. Sin embargo, es sabido
que los poliacetales son descompuestos por los ácidos y que, a ve-
ces, también los mencionados catalizadores de polimerización pue-
den provocar una tal acidólisis de los poliacetales. Por consiguien-
15 te, el empleo de catalizadores ácidos puede ir acompañado de incon-
venientes y requerir determinadas medidas prudenciales. Por lo tan-
to, se ha propuesto ya también el empleo, como catalizadores, por
ejemplo de sales de los ácidos perhalogénicos. Estos catalizadores,
sin embargo, han resultado poco activos, requiriendo largos tiem-
20 pos de polimerización o produciendo polímeros de bajo peso molecu-
lar.

Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para la obtención
de poliacetales caracterizado por polimerizarse acetales cíclicos,
eventualmente junto con otros compuestos polimerizables, en presen-
25 cia o ausencia de disolventes indiferentes, a temperaturas de -70°C .
hasta $+150^{\circ}\text{C}$. y en presencia de ácido polifosfórico completamente
esterificado, que puede contener adicionalmente partes de fosfito.

Los ácidos polifosfóricos completamente esterificados em-
pleados como catalizadores son superiores, en su actividad cata-
30 lítica, a los ésteres ácidos de ácido polifosfórico obtenibles,
por ejemplo, por transformación de P_2O_5 con un alcohol, existiendo
la posibilidad de otro mecanismo de acción.

El procedimiento según la invención ofrece, sobre los procedi-
mientos conocidos, una serie de ventajas que consisten especialmente
35 en que los productos de polimerización obtenidos son indiferentes
a los ácidos polifosfóricos completamente esterificados añadidos como
catalizadores, por lo cual no se produce descomposición alguna a
consecuencia de acidólisis. Por esta razón, queda suprimida la inme-
diata reducción al estado inofensivo o destrucción del catalizador



28 J
299188

40 después de concluir la polimerización, con lo cual el procedimiento
resulta considerablemente simplificado. Además, los poliacetales ob-
tenidos por el procedimiento de la invención se distinguen por su
buena estabilidad térmica. Otra ventaja del procedimiento consiste
en que los catalizadores según la invención, a pesar de su alta
45 eficacia, se distribuyen uniformemente en el monómero, permitiendo
así una polimerización uniforme. Por lo tanto, se obtienen productos
de polimerización muy uniformes y puros y de elevado peso molecular.

Para la obtención de los catalizadores según la invención,
se conocen distintas posibilidades. De la manera más sencilla, los
50 mismos pueden obtenerse por transformación de P_2O_5 con ácido ortofos-
fórico completamente esterificado, o ácido fosforoso como trimetil-
fosfato, trietilfosfato, tripropilfosfato, tributilfosfato, trifenil
fosfato o tricresilfosfato, y respectivamente dimetilfosfito, dietil
fosfito o dipropilfosfito. Pero también los ésteres neutros de ácido
55 polifosfórico obtenidos por transformación de P_2O_5 con un éter, como
éter dietílico o éter dipropílico, así como de oxiclорuro de fósforo
con un alcohol o con un ácido fosfórico completamente esterificado,
son adecuados como catalizadores para la ejecución del procedimiento
de la invención. Para la actividad de los catalizadores según la in-
60 vención es de decisiva importancia el contenido de fósforo. Referido
a 1 mol del éster neutro de base con un átomo de fósforo en la
molécula, el éster de ácido polifosfórico empleado con catalizador
tiene que contener cuando menos un exceso de 0,01 mol de P_2O_5 . No es
posible indicar con precisión un límite superior del contenido de
65 fósforo porque el mismo depende esencialmente del modo de obtención
y de la clase de los componentes iniciales. Para el caso de la trans-
formación de P_2O_5 con trietilfosfato, resulta una proporción cuanti-
tativa de aproximadamente 100 partes en peso de P_2O_5 cada 100 partes
en peso de trietilfosfato, correspondientes a un exceso de aproxima-
70 damente 1,3 mol de P_2O_5 cada 1 mol de trietilfosfato. Es ventajoso



299188

emplear como materias iniciales, para la obtención del catalizador, ésteres de alquilo o de arilo, como por ejemplo tri metilfosfato o trietilfosfato o dietilfosfito.

75 Para la polimerización por el procedimiento de la invención, son adecuados todos los acetales cíclicos susceptibles de polimerización en sí conocidos, solos o en mezcla. Se mencionarán a título de ejemplo el trioxano, glicolformal, 4-clorometil-1,3-dioxolano, diglicolformal, 1,4-butanodiolformal. Los compuestos mencionados pueden ser empleados también juntamente con beta-lactonas, como por ejemplo beta-propiolactona.

80.

Los catalizadores y respectivamente mezclas de catalizadores correspondientes al procedimiento de la invención pueden ser empleados como tales o disueltos en un disolvente indiferente, ventajosamente en el disolvente en el cual se ejecuta también la polimerización, en concentraciones de 0,001 - 5% en peso, referido al monómero.

85

La polimerización puede ser ejecutada tanto en presencia como en ausencia de un disolvente o diluyente, y respectivamente de un medio de suspensión; por ejemplo, son adecuados los medios inertes siguientes: hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, así como halogenados. El procedimiento de la invención es ejecutado a las temperaturas de -70º C. hasta + 150º C., corrientes en la polimerización de acetal y preferiblemente de 20 - 80º C.

90

Las propiedades de los productos obtenidos según la invención, y especialmente sus pesos moleculares, dependen de las condiciones de polimerización, es decir de la concentración de catalizador, de la temperatura de reacción elegida, del disolvente, etc.

95

Los productos de polimerización obtenibles por el procedimiento de la invención pueden ser elaborados en artículos moldeados

28



299188

100 de todas clases y, por su elevada tenacidad, dureza y estructura de superficie, son adecuados, además de ser empleados como materias sintéticas termoplásticas corrientes, para sustituir metales en cojinetes, muelles, accesorios, empuñaduras de puertas, etc.

Ejemplo 1

105 Se atemperaron a 70º C. 100 partes en peso de trioxano líquido y puro para los fines de polimerización, y se adicionaron con 0,01 partes en peso de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P₂O₅ y 100 g de trietilfosfato, (disueltas en 0,1 partes en peso de cloroformo). Se alcanzó después de 20 minutos la temperatura máxima
110 de 130º C. A las 2 horas, se interrumpió la polimerización, se molió el bloque de producto de polimerización y se hirvió durante 1 hora con 200 g. de metanol y 2 g de trietanolamina. Previa desecación, se obtuvieron 80,5 g de producto de polimerización que, a 140º C. y en solución al 0,5% en butirolactona, reveló una viscosidad reducida de
115 0,91.

Ejemplo 2

Se atemperaron a 70º C. en baño de aceite, 100 partes en peso de trioxano líquido, puro para los fines de polimerización, y se adicionaron luego con 0,02 partes en peso de polifosfato de etilo.
120 A los 15 minutos se alcanzó la temperatura máxima de 140º C. A las 2 horas, se interrumpió la polimerización, se molió el bloque de producto de polimerización, se hirvió durante 1 hora con 200 partes en peso de metanol y 2 partes en peso de etanolamina, y se secó a continuación.

125 Rendimiento: 97 partes en peso de producto de polimerización.

El producto de polimerización, en butirolactona a 140º C. y en solución al 0,5%, revela una viscosidad reducida de 0,77.

Ejemplo 3



299188

130 Se atemperaron en baño de aceite a 70^o C. 100 partes en peso de trioxano líquido, puro para los fines de polimerización, y se adicionaron con 0,05 partes en peso de polifosfato de cresilo, obtenido partiendo de 25 g de P₂O₅ y de 100 g de tricresilfosfato, A los 10 minutos, se alcanzó la temperatura máxima de 135^o C. y a los 80 minutos se interrumpió la polimerización. Después de la preparación mencionada en los ejemplos 1 y 2, se obtuvieron 89 partes en peso de producto de polimerización de una viscosidad reducida de 0,81.

Ejemplo 4

140 Se disolvieron 100 partes en peso de trioxano líquido, puro para los fines de polimerización, en 200 partes en peso de cloruro de metileno, se enfriaron a 20^o C. y se adicionaron con 0,1 partes en peso de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P₂O₅ y 100 g de trietilfosfato, disuelto también en 1 parte en peso de cloruro de metileno. A las 5 horas, se filtró por aspiración el producto de polimerización obtenido y se preparó como en el Ejemplo 1. Rendimiento: 76 partes en peso de producto de polimerización, que reveló una viscosidad reducida de 0,86.

Ejemplo 5

150 100 partes en peso de trioxano líquido, puro para los fines de polimerización, fueron distribuidas, removiendo enérgicamente, en 200 partes en peso de hexano en ebullición, se adicionaron con 0,02 partes en peso de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P₂O₅ y 100 g de trietilfosfato, removiéndose entonces enérgicamente durante 2 horas. Luego, se filtró por aspiración, se preparó como en el Ejemplo 1 y se secó.

Rendimiento: 83 partes en peso de producto de polimerización, de una viscosidad reducida de 0,78.

Ejemplo 6



299188

160 Se suspendieron en 200 partes en peso de butano hirviendo 100 partes en peso de trioxano muy puro y se adicionaron con 0,3 partes en peso de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P_2O_5 y 100 g de trietilfosfato. A las 5 horas, se filtró por aspiración, se preparó el producto de polimerización como en el Ejemplo 1 y se secó.

165 Rendimiento: 64 partes en peso de producto de polimerización, de una viscosidad reducida de 0,87.

Ejemplo 7

170 Se adicionaron 96 partes en peso de trioxano líquido, puro para los fines de polimerización, con 4 partes en peso de glicol-formal (dioxolano), se atemperaron en baño de aceite a 70° C. y se adicionaron con 0,02 partes en peso de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P_2O_5 , y 100 g de trietilfosfato. A las 2 horas se molió el bloque de polimerización y se preparó como en el Ejemplo 1.

175 Rendimiento: 76 g de producto de polimerización, de una viscosidad reducida de 0,81.

Ejemplo 8

180 Se mantuvo en ligera ebullición trioxano líquido durante 2 horas, bajo nitrógeno y sobre hidruro de litioaluminio, y se separó a continuación de la mezcla por destilación. De éste trioxano recién destilado, se atemperaron 100 partes en peso a 70° C. en baño de aceite y se adicionaron con 0,005 partes en peso de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P_2O_5 y 100 g de trietilfosfato, disueltas en 0,1 partes de cloroformo. A los 75 minutos, se alcanzó 185 la temperatura máxima de 75° C. y a las 3 horas se interrumpió la polimerización. La preparación y la medición de la viscosidad se ejecutaron como en el Ejemplo 1.

28
2991 88



Rendimiento: 57 partes de producto de polimerización, con una viscosidad reducida de 2,2.

190 Ejemplo 9

50 partes de formal de dietilenoglicol fueron adicionadas en atmósfera inerte y removiendo con 0,1 partes de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P_2O_5 y 100 g de trietilfosfato. A los pocos minutos, la temperatura de la carga se elevó a 70° C. Después de 5 horas, el polímero fué disuelto en acetona y 1% de trietanolamina, precipitado con éter de petróleo, lavado y secado en vacío a 40° C.

Rendimiento: 80%, viscosidad reducida 0,34.

Ejemplo 10

200 Como en el Ejemplo 9, se polimerizaron 50 partes de 1,4-butanodiolfomal con 0,05 partes de polifosfato de etilo, obtenido partiendo de 100 g de P_2O_5 y 100 g de trietilfosfato. La preparación tuvo lugar por disolución en alcohol bencílico en presencia de trietanolamina, precipitación con metanol, lavado con metanol y agua y secado a 60° en vacío.

Rendimiento: 85%, viscosidad reducida 0,48.

Ejemplo 11

210 Se mantuvo en ligera ebullición, durante dos horas, bajo nitrógeno y sobre hidruro de litioaluminio, trioxano líquido y a continuación se separó de la mezcla por destilación. De este trioxano recién destilado, se atemperaron 100 partes en peso a 70° C. en baño de aceite y se adicionaron con 0,005 partes en peso de un compuesto formado por P_2O_5 etilfosfito, obtenidas partiendo de 100 g de P_2O_5 y 100 g de fosfito de dietilo, disueltos en 0,1 partes de cloruro de metileno. A los 120 minutos se alcanzó la temperatura máxima de 215 75° C. y a las 3 horas se interrumpió la polimerización. La prepa-



299188

ración y la medición de la viscosidad se ejecutaron como en el Ejemplo 1.

220 Rendimiento: 36 partes de producto de polimerización, de una viscosidad reducida de 2,6.

Esta solicitud se corresponde con la presentada en Alemania el día 30 de Abril de 1.963 bajo el número F 39 625 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.

225 R E I V I N D I C A C I O N E S
=====

1). Procedimiento para la obtención de productos de polimerización mediante polimerización de acetales cíclicos, eventualmente junto con otros compuestos catiónicamente polimerizables en presencia de catalizadores y, en caso dado, de disolventes indiferentes a temperaturas comprendidas entre -70º C y + 150º C, caracterizado por el hecho de que como catalizadores se emplean ácidos polifosfóricos completamente esterificados.

230 2). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que como catalizadores se emplean ésteres de ácidos polifosfóricos que contienen incorporados elementos de fosfito.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que los ésteres de ácido polifosfórico empleados contienen por lo menos 0,01 mol de P_2O_5 por mol de éster de ácido monofosfórico o monofosforoso.

240 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que los ésteres de ácido polifosfórico utilizados como catalizadores se emplean en cantidades de 0,001 a 5% en peso, referido a la mezcla de monómeros.

245 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que como monómeros se emplean trioxano, dioxolano,



299188

1,4-butanodiolformal, formal de dietilenoglicol, solos o en mezcla.

6). Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplean ésteres alquílicos y/o arílicos de ácidos polifosfóricos o de ácidos polifosforosos/ácidos polifosfóricos mixtos.

250

7). "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ACETALES CICLICOS".

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 2 de Abril de 1.964