



27 J

323739

323739

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 -
(H) - Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS".

Memoria descriptiva

La presente invención concierne a un procedimiento para la obtención de copolímeros de trioxano, éteres cíclicos y formales alquilglicidílicos de fluidez mejorada.

5 Es sabido que, mediante polimerización de formaldehido o polimerización de trioxano, pueden obtenerse polímeros de elevado peso molecular con unidades de oximetileno que se repiten. Es sabido, además, que mediante copolimerización de

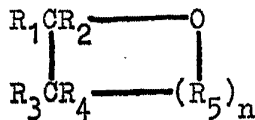
323739



10 trioxano con éteres cíclicos saturados, por ejemplo formal -
 glicólico u óxido de etileno, pueden obtenerse poliacetales -
 térmicamente estables. Tales productos son empleados prevalen
 15 temente en el sector del moldeo por inyección. Es conocida, -
 además, la obtención de copolímeros de trioxano, de éteres cí
 clicos y de compuestos bifuncionales. Los compuestos bifuncio
 nales hasta aquí conocidos reticulan, sin embargo, con gran -
 20 facilidad los copolímeros, dando lugar a productos infusibles.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse venta
 josamente copolímeros de trioxano, de éteres cíclicos y de -
 compuestos bifuncionales polimerizando mezclas de un 97,9 -
 88% en peso de trioxano, un 2 - 10% en peso de un éter cícli
 25 co y un 0,1 - 2% en peso de un formal alquilglicidílico.

Por éteres cíclicos se entienden, por ejemplo, compuestos
 de la fórmula general



25 donde $R_1 - R_4 = H$ o restos de alquilo o restos de alquilo sus
 tituídos por halógeno, y R_5 representa un resto de metileno o
 de oximetileno, o un resto de metileno sustituido por alquilo
 o por halógenoalquilo, o un resto de oximetileno sustituido por
 alquilo o por halógenoalquilo, y $n = 0 - 3$, o $R_5 = - (O-CH_2-$
 30 $CH_2)_m - OCH_2 -$, siendo $n = 1$ y $m = 1$ a 3 .

Los restos de alquilo mencionados anteriormente contienen
 de 1 a 5 átomos de C y pueden estar sustituidos por 0 a 3 áto
 mos de halógeno, preferiblemente átomos de cloro.

Como éteres cíclicos, son particularmente adecuados el -

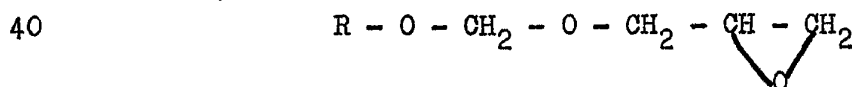
323739

21



35 óxido de etileno, el formal glicólico y el formal diglicólico. Además, pueden emplearse, por ejemplo, óxido de propileno, epi clorhidrina y 4-clorometildioxolano.

Como formales alquilglicidílicos son adecuados los compues tos de la fórmula



donde el grupo alquilo R contiene de 1 a 10 átomos de C, y - preferiblemente de 1 a 5 átomos de C. Encuentran emplec, por ejemplo, el formal metilglicidílico, el formal etilglicidíli co, el formal propilglicidílico y el formal butilglicidílico. 45 Se emplean con preferencia los formales alquilglicidílicos en cantidades de un 0,5 hasta 1,5% en peso.

Los copolímeros se distinguen por una fluidez esencialmen te mejorada de la masa de fusión de los polímeros, propiedad 50 que es de decisiva importancia, especialmente para la obten ción de piezas moldeadas por inyección de gran superficie.

La polimerización puede verificarse por los métodos hasta aquí corrientes, es decir en substancia, en solución o en sus pensión. Como disolventes, pueden emplearse preferiblemente - 55 hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos halogena dos o éteres, todos indiferentes. La polimerización se desa rrolla particularmente bien en substancia. Según el disolven te empleado, se ejecuta la polimerización a -50° hasta +100°C.

La polimerización es iniciada con catalizadores catióni camente activos en sí conocidos. Son adecuados catalizadores, 60

323739



65 por ejemplo, los ácidos inorgánicos y orgánicos, los halogenuros de ácidos y especialmente los ácidos de Lewis (véase Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Wiesbaden 1948, páginas 300 a 301). De estos últimos, son particularmente adecuados los fluoruros de boro y sus complejos, por ejemplo los eteratos de trifluoruro bórico. Son particularmente utilizables los fluoroboratos de diazonio conocidos por las Patentes belgas 593.648 y 618.213, así como los compuestos conocidos por la Patente belga 585.980.

70 La concentración de los catalizadores puede oscilar dentro de amplios límites, dependiendo de la clase del catalizador y de la altura del peso molecular que tiene que tener el polímero. Puede encontrarse entre un 0,0001 y un 1% en peso, referido a la mezcla de monómeros. Se emplea con preferencia un 0,001 hasta un 0,1% en peso de catalizador.

75 Como los catalizadores que tienen que emplearse con el nuevo procedimiento tienden a descomponer el polímero, es recomendable hacerlos inactivos inmediatamente después del final de la polimerización, por ejemplo con amoníaco o con soluciones de aminas metanólicas y respectivamente aromáticas.

80 La eliminación de grupos terminales de semiacetales inestables puede verificarse de manera en sí conocida como en el caso de otros copolímeros; es conveniente la suspensión del polímero en amoníaco acuoso a temperaturas de 100 a 200° C., pudiendo también estar presente un medio de hinchamiento como metanol o n-propanol, o la disolución del polímero en un medio de

85



323739

2. 333

90

reacción alcalina a temperaturas superiores a 100°C., con sucesiva nueva precipitación. Como disolventes son adecuados, - por ejemplo, el alcohol bencílico, el éter monoetílico de etil
lenoglicol o una mezcla constituida por un 60% de metanol y - un 40% de agua, y como compuestos de reacción alcalina el amoníaco y las aminas alifáticas.

95

La estabilización del polímero contra la influencia del calor, de la luz y del oxígeno puede verificarse como en los otros copolímeros y terpolímeros de trioxano. Como estabilizadores térmicos son adecuados, por ejemplo, las poliamidas, las amidas de ácidos carboxílicos pluribásicos, las amidinas y los compuestos de urea, y como estabilizadores de oxidación los fenoles, especialmente los bisfenoles y las aminas aromáticas.-

100

Los derivados de alfa-oxibenzofenona son adecuados para la estabilización a la luz.

105

Los copolímeros son particularmente adecuados para el moldeo por inyección de objetos de gran superficie, pero también para la extrusión y para la obtención de láminas, películas y fibras.

Ejemplo 1

110

Se bombea a 70°C. en una prensa de husillo conocida bajo el nombre "GO-amasador" una solución de trioxano que contiene un 2% en peso de óxido de etileno y un 0,8% en peso de formal metilglicidílico. Simultáneamente, se inyecta en la prensa una solución de dibutil-eterato de BF_3 en ciclohexano en una proporción de 1:80, regulándose las velocidades de la bomba de modo que en la mezcla de monómeros se disuelvan 80 p.p.m. de BF_3 .-

323739

27 J



115 El polímero sale de la prensa en una solución de amoníaco al
1% que sirve de solución refrigeradora. Se muele en húmedo el
producto y por fin se hidroliza heterogéneamente en solución
de amoníaco al 1% en una relación de 1:4. La temperatura de
hidrólisis es de 141^o C. y la presión de 3,6 atmósferas rela
tivas. Se lava y se seca el producto. El índice de fusión se
120 gún ASTM-D 1238-52 T es $i_2 = 14$; $i_{15} = 272$ (terpolímero I).

Ejemplo 2

Se polimerizan en un tarro de tapa roscada, a una tempe
ratura de termostato de 70^o C., 100 g de trioxano, 2 cm³ de
óxido de etileno, 1 cm³ de formal butilglicidílico con 10 mg
125 de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio como catalizador. Des
pués de la polimerización, se rompe el bloque y se muele y a
continuación se hidroliza durante media hora hasta la homoge
neidad de un litro de alcohol bencílico a 150^o C. y en presen
cia de 10 cm³ de trietanolamina. Después de la hidrólisis, se
130 precipita con metanol y se hierve el producto filtrado por as
piración con metanol, se lava y se seca. El índice de fusión
es $i_2 = 10$ e $i_{20} = 450$.

Ejemplo comparativo 1

Se comparó el producto obtenido por el Ejemplo 1 con co
135 polímeros (I y II) constituidos por 100 partes de trioxano y 2
partes de óxido de etileno obtenidos por el mismo método. Co
mo medida de comparación sirvió la inyección en espiral, que re
presenta una medida de la fluidez de los plásticos. Se mide en
centímetros la longitud de las espirales.

323739



140	Indice de fusión	Copolímero I	Copolímero II	Terpolímero I
	i_2	9	14,7	14
	i_{15}	90	158	272
<u>Inyección en espiral</u>				
145	a 40 atm.rel.	22 cms.	24 cms.	32,5
	a 50 atm.rel.	26,5 cms.	27 cms.	39,0
	a 60 atm.rel.	30	-	44,0
	DIN 53 453 $\frac{\text{kg cm}}{\text{cm}^2}$	-	2,6	3,7
150	<u>Ejemplo comparativo 2</u>			
155	Se polimerizan en un tarro de tapa roscada, a una temperatura de termostato de 70° C., 100 g de trioxano, 2 cm ³ de óxido de etileno, 0,8 cm ³ de éter diglicídico de butandiol con 10 mg de fluoroborato de p-nitrofenil-diazonio. No es posible una hidrólisis del producto en alcohol bencílico por ser el mismo insoluble. Además, el polímero no es fusible y el ensayo de espiral no puede ser ejecutado. Debido a su evidente imposibilidad de elaboración, el producto no ofrece interés técnico alguno. En el caso de terpolímeros fusibles a base de éter diglicídico de butandiol de menores concentraciones de termonómero,			
160	graduados mediante reguladores sobre una viscosidad adecuada - para el moldeo por inyección, los valores de resistencia al - choque de probeta con entalladura se encuentran aproximadamente un 15% por debajo de los tipos correspondientes de copolímeros.			
165				



323739

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 5 de Marzo de 1.965 bajo el número F 45 425 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

170

REIVINDICACIONES

- 175
- 1). Procedimiento para la obtención de copolímeros de trioxano, de éteres cíclicos y de compuestos bifuncionales en presencia de catalizadores y a temperaturas de -50º hasta +100º C., caracterizado por polimerizarse mezclas constituidas por un 97,9 a un 88,0 % en peso de trioxano, un 2 - 10% en peso de un éter cíclico y un 0,1 - 2% en peso de un formal alquilglicidílico.
 - 2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS".

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

Madrid, 2 de Marzo de 1966