



31

332991

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIACETALES"

-----

Memoria descriptiva

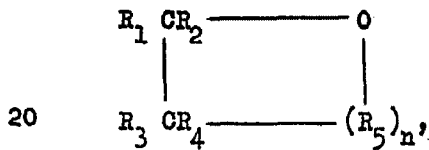
5 Se sabe que pueden fabricarse polimeros de elevado peso molecular  
con unidades de oximetileno recurrentes por polimerización de formaldehi  
do o por polimerización de trioxano. Se sabe además fabricar poliacetales  
térmicamente estables por copolimerización de trioxano con éteres cíclicos  
saturados, por ejemplo, glicolformal u óxido de etileno. Tales productos  
se emplean predominantemente en el sector del moldeo por inyección. Se sa-  
be todavía preparar copolimeros de trioxano, éteres cíclicos y compuestos  
con dos grupos polimerizables, por ejemplo, éter diglicílico de butanodiol.

10 Se ha descubierto que pueden prepararse copolimeros de trioxano, éte-  
res cíclicos y prepolimeros de un peso molecular de 176-2000, de una mane-  
ra ventajosa, si se polimerizan mezclas de 98 a 80% en peso de trioxano,  
0 a 10% en peso de un éter cíclico y 0,05 a 10% en peso de prepolimeros



de 1 mol de un 1,2, (5-11) triol, 0-1 mol de un alfa-omega-diol de peso molecular de 62 a 1000, 0 a 1 mol de un alcohol monovalente con 1 a 11 átomos de carbono y 1 mol de formaldehido, referidos a cada 2 moles de grupos OH de la mezcla de reacción.

Bajo el concepto de "ésteres cíclicos" se entienden, por ejemplo, compuestos de la fórmula general



en la que  $R_1$  a  $R_4$  significan H o restos alcohilo o restos alcohilo sustituidos con halógeno y  $R_5$  significa un resto metileno u oximetileno o un resto metileno sustituido por alcohilo o alcohilo halogenado o un resto oximetileno sustituido con alcohilo o alcohilo halogenado y n es igual a 0 a 3, o  $R_5$  es igual a  $-(O-CH_2-CH_2)_m-OCH_2-$ , donde n es igual a 1 y m es igual a 1 a 3. Los restos alcohilo mencionados contienen de 1 a 5 átomos de carbono y pueden estar sustituidos con 0 a 3 átomos de halógeno, preferiblemente átomos de cloro. Como ésteres cíclicos son apropiados en especial el óxido de etileno, el glicolformal y el diglicolformal. Además, pueden emplearse, por ejemplo, óxido de propileno, epiclorhidrina y 4-clorometildioxolano. Los ésteres cíclicos se emplean de preferencia cuando el prepolímero se utiliza en cantidades inferiores al 2%.

Los prepolímeros se preparan por la reacción de formaldehido con al menos un 1,2, (5-11) triol. Al prepolímero pueden añadirse además alfa-omega-dioles de peso molecular de 62 a 1000, así como alcoholes monovalentes alifáticos o alicíclicos con 1 a 11 átomos de carbono. Los alcoholes mono-, di- y tri-valentes pueden estar interrumpidos por 1 a 3 átomos de oxígeno de éster.

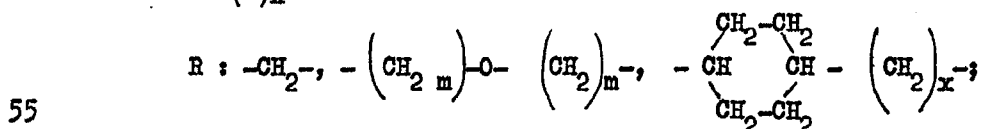
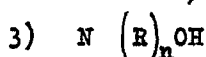
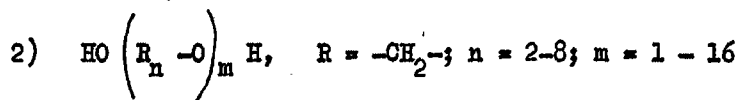
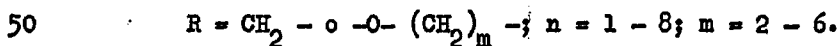
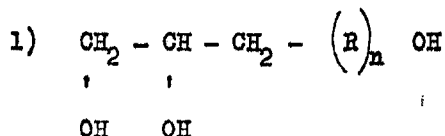
Para la preparación de los prepolímeros se emplean de preferencia las siguientes proporciones cuantitativas:

- 1) 1 mol de triol, 1,5 moles de formaldehido
- 2) 1 mol de triol, 0,5 moles de diol, 2 moles de formaldehido
- 3) 1 mol de triol, 1 mol de alcohol monovalente, 2 moles de formaldehido



- 45 4) 1 mol de triol, 1 mol de diol, 1 mol de alcohol monovalente, 3 moles de formaldehído.

Como alcoholes mono-, di- y tri-valentes se emplean de preferencia compuestos con las siguientes fórmulas generales:



$m = 2 - 6$ ;  $n = 1 - 10$ ;  $x = 0 - 4$  u homólogos

Se emplean, por ejemplo, los siguientes compuestos:

1. Alcoholes trivalentes:

Pentanotriol-1,2,5; hexanotriol-1,2,6

60 4-oxahexanotriol-1,2,6; 4,7-dioxanonotriol-1,2,9; undecanotriol-1,2,11

2. Alcoholes divalentes:

etilenglicol; etilendiglicol; etilentríglicol; etilhexaglicol; poliglicol (peso molecular 1000); butanodiol-1,4; 5-oxanonodiol-1,9; hexanodiol-1,6; decanodiol-1,10.

- 65 3. Alcoholes monovalentes:

metanol, etanol, hexanol, ciclohexanol, etilglicol, etildiglicol

70 La preparación de los prepolímeros se realiza por condensación de los componentes de partida en presencia de permutadores ácidos de iones, por ejemplo, ácidos poliestirenosulfónicos, con eliminación del agua de la reacción. Solamente los miembros más bajos de los prepolímeros son destilables. Como el catalizador se separa por filtración, los prepolímeros pueden emplearse sin destilar para la polimerización.

31 JUL 1967



75 Con ayuda de estos prepolímeros pueden prepararse resinas de poliace-  
tal que se caracterizan en especial por una elevada dependencia de la  
viscosidad en estado fundido respecto de la presión, tal como se exige  
a los productos que ofrecen ventajas en su elaboración en máquinas de mol-  
deo por inyección.

80 La polimerización puede realizarse de acuerdo con los métodos usua-  
les hasta ahora, es decir, en sustancia, en solución o en suspensión. Co-  
mo disolventes pueden utilizarse preferiblemente hidrocarburos, hidrocar-  
buros halogenados o éteres alifáticos y aromáticos indiferentes e inertes.  
La polimerización transcurre de un modo especialmente suave cuando se rea-  
liza en sustancia. La polimerización, de acuerdo con el disolvente emplea-  
do, se lleva a cabo a -50 hasta +100°.

85 La polimerización se inicia con catalizadores catión-activos en sí  
conocidos. Catalizadores apropiados son por ejemplo, ácidos inorgánicos  
y orgánicos, haluros de ácido y, en especial, los ácidos de Lewis (véase  
Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie", Wiesbaden, 1948, páginas 300 y 301).  
De estos últimos, son muy apropiados el fluoruro de boro y sus complejos,  
90 por ejemplo, éteratos de trifluoruro de boro. Son especialmente utilizables  
los fluoroboratos de diazonio conocidos por las patentes belgas 593.648 y  
618.213 así como los compuestos dados a conocer por la patente belga  
585.980. La concentración de los catalizadores puede fluctuar dentro de  
amplios límites. Viene determinada por la clase del catalizador y por la  
magnitud del peso molecular que debe poseer el polímero. Puede estar entre  
95 0,0001 y 1% en peso, referida a la mezcla de monómeros, empleándose de pre-  
ferencia 0,001 a 0,1% en peso de catalizador. Como los catalizadores em-  
pleados en el nuevo procedimiento tienden a descomponer el polímero, se  
recomienda inactivarlos inmediatamente después de transcurrida la polime-  
rización, por ejemplo, con amoníaco o soluciones de amina.

100 La eliminación de los grupos terminales de semi-acetal inestables  
puede realizarse como en el caso de otros copolímeros en una manera cono-  
cida; es adecuada la puesta en suspensión del polímero en amoníaco acuoso  
a temperaturas de 100 a 200°, pudiendo también añadirsele un agente hin-  
chador, como metanol o propanol normal, o la disolución del polímero en un  
105 medio de reacción alcalina a temperaturas superiores a 100°, con nueva pre



110 cipitación subsiguiente. Como disolventes son apropiados, por ejemplo, el alcohol bencílico, el éter monoetilico de etilenglicol o una mezcla de 60% de metanol y 40% de agua y, como compuestos de reacción alcalina, el amoníaco y las aminas alifáticas.

115 La estabilización del polímero contra la influencia del calor, de la luz y del oxígeno puede realizarse como en otros copolímeros y terpolímeros del trioxano. Como estabilizadores frente al calor son apropiados, por ejemplo, las poliamidas, las amidas de ácidos carboxílicos polibásicos, las amidinas y los compuestos de urea y, como estabilizadores frente a la oxidación, lo son los fenoles, en especial los bisfenoles y las aminas aromáticas. Los derivados de alfa-oxibenzofenona son apropiados para la estabilización frente a la luz.

120 Los copolímeros son apropiados en especial para el moldeo por inyección de objetos de gran superficie, pero, sobre todo, para el moldeo por inyección en moldes múltiples con canales de paso de poca luz, pero también lo son para la extrusión, así como para fabricar hojas, películas y fibras.

Ejemplo 1.

125 100 g de trioxano líquido recién destilado, 2 g de óxido de etileno y 0,9 g de un prepolímero de formaldehído, hexanotriol-1,2,6 y hexanol normal en la relación molar de 2:1:1, que fué preparado en presencia de un permutador ácido de iones con eliminación azeotrópica del agua de la reacción con ciclohexano, se polimerizan con 100 mg de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio como catalizador a una temperatura del termostato de 70° en un frasco con tapón roscado. Después de la polimerización, se tritura al bloque y se muele y, a continuación, se hidroliza a homogeneidad en 1 litro de alcohol bencílico a 150° en presencia de 10 c.c. de etanolamina durante media hora. Después de la hidrólisis, se hierve con metanol, se lava y se seca. El rendimiento en polímero estable ascendió a 82 g. El índice de fusión según ASTM - D 1238-52 T, asciende a  $i_2 = 11$ ;  $i_{20} = 700$ . La medida, importante para la dependencia de la viscosidad en estado fundido respecto a las presiones,  $i_{20} : i_2 = 64$ .

Ejemplo 2.

140 100 g de trioxano, 5 g de un prepolímero preparado, como en el ejemplo 1,



31 000 1067

a partir de formaldehído, pentanotriol-1,2,5 y etildiglicol en relación molar de 2:1:1, se polimerizan con 15 mg de fluoroborato de p-nitrofenil diazonio y se hidrolizan como en el ejemplo 1. El índice de fusión asciende a  $i_2 = 15$ ,  $i_{20} = 1280$ .

145 Ejemplo 3.

100 g de trioxano, 3 g de dioxolano y 0,5 g de un prepolímero de formaldehído, hexanotriol-1,2,6 y poliglicol (1000 unidades) en la relación molar 4:2:1 se polimerizan en presencia de 15 mg de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio y se hidrolizan como en el ejemplo 1. El rendimiento en polímero estable asciende a 76 g, el índice de fusión a  $i_2 = 6,5$ ;  $i_{20} = 310$ .

150

Ejemplo 4.

100 g de trioxano, 2 g de óxido de etileno, 7 g de un prepolímero de formaldehído y 4,7-dioxanonotriol-1,2,9 en la relación molar 3:2 se polimerizan en presencia de 15 mg de fluoroborato de p-nitrofenildiazonio y se hidrolizan como en el ejemplo 1. El índice de fusión del polímero así obtenido asciende a  $i_2 = 8,4$ ;  $i_{20} = 1607$ . La relación  $i_{20}/i_2$  asciende a 191.

155

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 6 de Noviembre de 1.965 bajo el número F 47 612 IVa/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y el artículo 4º del Convenio de la Unión.

160

REIVINDICACIONES

1). Un procedimiento para la preparación de copolímeros de trioxano, éteres cíclicos y prepolímeros en presencia de catalizadores a temperaturas de -50 a + 100º, caracterizado porque se polimerizan mezclas de 98 a 80% en peso de trioxano, 0 a 10% en peso de un éter cíclico y 0,05 a 10% en peso de prepolímeros de peso molecular de 176 a 2000 preparados a partir de 1 mol de un 1,2, (5-11)-triol, 0 a 1 mol de un alfa, omega-diol de peso molecular 62 a 1000, 0 a 1 mol de un alcohol monovalente con 1 a 11 átomos de carbono y 1 mol de formaldehído, referidos a cada 2 moles de grupos OH de la mezcla de reacción.

165

170



2). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIACETALES".

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

Madrid, 3 de Noviembre de 1966

*ba*