

344669

P.- 36.114

Docket nº. n-4.311

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 522 Fifth Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América,

por: "UN METODO DE PRODUCIR OXIMETILENO HOMOPOLIMERICO Y OXIMETILENO COPOLIMERICO". (Clase Internacional - C 07 c).



344669

Este invento se refiere en forma general a un -
procedimiento de polimerización y, más particularmen-
te, a la técnica de producir polímeros de oximetileno
(tanto homopolímeros como copolímeros) por polimeri-
5 zación catiónica. Todavía más particularmente, con -
cierne a un tal procedimiento en el que se utiliza -
una clase particular de catalizadores de polimeriza-
ción catiónica.

Los polímeros de oxialcoholeno, específica -
10 mente los polímeros de oximetileno que tienen unida-
des -CH O- recurrentes, han sido conocidos desde hace
muchos años. Pueden ser preparados por la polimeriza-
ción de formaldehído anhidro o por la polimerización-
de trioxano, que es un trímero cíclico de formaldehi-
15 do. Los polímeros de oximetileno varían en sus propie-
dades físicas, tales como estabilidad térmica, peso -
molecular, características de moldeo, color y simi -
lares, dependiendo, en parte, de su método de prepa-
ración y especialmente de la técnica empleada de poli-
20 merización catalítica.

Los polímeros de oximetileno de alto peso -
molecular han sido preparados polimerizando un com-
puesto que genera formaldehído, por ejemplo trioxano,
en la presencia de ciertos catalizadores de fluoruro.
25 También pueden ser preparados por utilización de cata-
lizadores que comprenden complejos de coordinación de-
fluoruro de boro con compuestos orgánicos tal como se-



describe, por ejemplo, en la Patente U.S.A. 2.989.506 -
de Donald E. Hudgin y Frank M. Berardinelli. Otros ca -
talizadores que han sido utilizados o sugeridos para -
ser utilizados en la polimerización de trioxano o for -
5 maldehído, solos o con otros componentes copolimeriza -
bles, para producir polímeros de oximetileno, son cloru -
ro de tionilo, ácido fluorosulfónico, ácido metanosulfó -
nico, tricloruro de fósforo, tetracloruro de titanio, -
cloruro férrico, tetracloruro de zirconio, tricloruro -
10 de aluminio, cloruro estannoso y cloruro estánnico. Los -
catalizadores usuales empleados hasta ahora han sido -
fluoruro de boro y materiales que contienen fluoruro -
de boro, tales como fluoruro de boro monohidratado, fluo -
ruro de boro trihidratado y los complejos de coordina -
15 ción de fluoruro de boro con compuestos orgánicos, antes
mencionados.

El presente invento está basado en el descu -
brimiento de los inventores de una mejora no evidente -
en un método de producir oximetileno homopolimérico y -
20 oximetileno copolimérico por la polimerización catióni -
ca de (a) trioxano (u otro compuesto que general formal -
dehído, específicamente trioxano, constituye al menos el
40% en moles de la mezcla, utilizando un catalizador de
polimerización catiónica que anteriormente no había sido
25 conocido ni sugerido para ser utilizado en la producción
de oximetilenos poliméricos.

Como resultado de este descubrimiento, es -
posible ahora polimerizar un manantial de un grupo oxi -
metileno (por ejemplo formaldehído, trioxano u otro com -
30 puesto generador de formaldehído) sólo y con otros mo -

344669



números copolimerizables, especialmente ciertos éteres -
cíclicos, con mayor facilidad que lo que ha sido posible
hasta ahora con otros catalizadores de polimerización -
catiónica. Esta mayor facilidad de polimerización, espe-
5 cialmente de copolimerización, de un manantial de un -
grupo oximetileno, por ejemplo de compuestos que gene-
ran formaldehído, tales como trioxano, con el cataliza-
dor de polimerización empleado para practicar este in -
10 vento, da también frecuentemente como resultado políme-
ros de oximetileno que tienen propiedades que están más
adaptadas para un uso particular de servicio que los -
producidos con la ayuda de otros catalizadores de poli-
merización.

Además, el catalizador empleado de acuerdo con
15 este invento permite la formación de copolímeros de trio-
xano (un trímero cíclico de formaldehído) y de otros -
éteres cíclicos que hasta ahora no podían ser produci-
dos por medio de otros catalizadores conocidos de poli-
merización catiónica. También, cuando se utiliza el ca-
20 talizador implicado en este invento, se requieren can-
tidades menores del mismo (es decir hay una utilización
más eficaz del catalizador) para homopolimerizar y copo-
limerizar un éter cíclico tal como trioxano, que las que
son necesarias con otros catalizadores catiónicos.

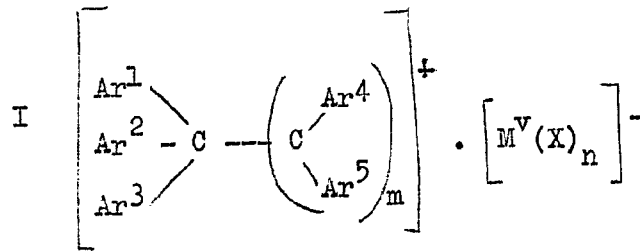
25 El catalizador de polimerización catiónica -
utilizado para llevar a cabo el presente invento, es un
compuesto representado por la fórmula general

30

344669

- 4 -

22.10.67.-



5 en que Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 y Ar^5 representan, cada uno, el mismo o diferentes radicales arilo; m representa un número entero seleccionado entre cero (0) y 1; M representa un elemento no halógeno que tiene un número atómico por encima de 4, seleccionado de la Serie Periódica de los elementos de Mendelejev; v representa la valencia del ejemplo representado por M; X representa halógeno, especialmente cloro o fluor, y n representa un número entero que corresponde a la valencia representada por $v + 1$.

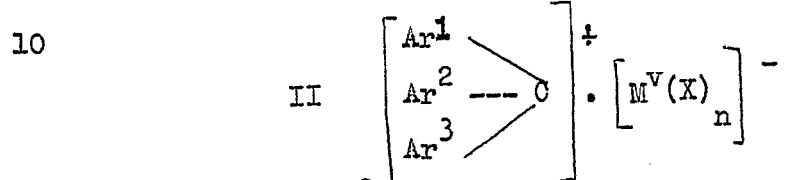
15 Seguidamente se dan numerosos ejemplos ilustrativos de elementos útiles representados por M en la porción aniónica de la fórmula I, cuando n representa diferentes números enteros entre 2 y 5:

20	MX_2^{-1}	Au^{+1} , Ag^{+1}
	MX_3^{-1}	Cu^{+2} , grupo II (b) incluyendo Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2}
	MX_4^{-1}	Au^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+3} , grupo III (a) incluyendo B^{+3} , Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} , Tl^{+3} y grupo III (b) incluyendo Sc^{+3} , Y^{+3} , La^{+3} ; también Bi^{+3} , V^{+3}
25	MX_5^{-1}	Sn^{+4} , elementos del grupo IV (b) incluyendo Zr^{+3} y Hf^{+3}
30	MX_6^{-1}	Grupo V (a) incluyendo P^{+5} , As^{+5} , Sb^{+5} y Bi^{+5} ; grupo V (b) incluyendo V^{+5} , Nb^{+5} , y Ta^{+5} .

344669



Ejemplos ilustrativos de radicales arilo representados por Ar en la fórmula I, son fenilo, bifenililo, naftilo, antracilo, fenilnaftilo, fenilantracilo y binaftililo. Preferiblemente, cada uno de los diversos grupos Ar representa un radical fenilo. También, preferiblemente, el número entero representado por m es 0 (es decir cero), en cuyo caso el radical entre paréntesis no estará presente, y el compuesto puede estar entonces representado por la fórmula subgenérica



en que Ar¹, Ar², Ar³, M, v, X y n tienen los mismos significados que se han dado anteriormente con referencia a la fórmula I.

15 El elemento representado por M en las fórmulas I y II, que es de particular interés como componente del catalizador utilizado en la práctica de este invento, es uno seleccionado del grupo V, incluyendo los grupos V (a) y V (b), especialmente fósforo, arsénico, antimonio y bismuto del grupo V (a), y entre éstos el más preferido es el antimonio. El halógeno representado por X es preferiblemente cloro o fluor. El hexacloruro de trifenilmetilantimonio (HCTA) o hexafluoruro de trifenilmetilantimonio (HFTA) son los más preferidos entre los compuestos abarcados por las fórmulas I y II.

20 Ejemplos ilustrativos de compuestos abarcados por las fórmulas I y II, además del hexacloruro de trifenilmetilantimonio antes mencionado, son los siguientes:

25 hexabromuro, hexafluoruro y hexayoduro de trifenilmetilan-

344669



5 timonio; hexacloruro, hexafluoruro, hexabromuro y hexayo-
duro de pentafenil etiloantimonio; hexacloruro de trife-
nilmetilfósforo; hexacloruro de pentafeniletilfósforo; -
hexacloruro de trifenilmetil arsénico; hexacloruro de -
10 pentafenil etil arsénico; tetracloruro de trifenilmetil-
antimonio; tetracloruro de pentafeniletil antimonio; te-
tracloruro de trifenilmetil bismuto; tetracloruro de pen-
tafeniletil bismuto; hexacloruro de tris(bifenilil)metil
antimonio; hexabromuro de trinaftilmetil fósforo; hexa-
10 cloruro de (mononaftil (difenil) metil arsénico; tetra-
cloruro de (monofenil) (dinaftil) metil antimonio y te-
tracloruro de mono-(bifenilil) (difenil) metil bismuto.

Ejemplos adicionales serían aquellos en los
que el antimonio, el arsénico, el bismuto y el fósforo -
15 de los ejemplos precedentes han sido reemplazados por -
otros elementos que no son halógenos, que tienen un nú-
mero atómico superior a 4, y cuya valencia es de M^{+3} o
 M^{+5} . Numerosos ejemplos específicos de dichos elementos
han sido dados anteriormente entre los ejemplos ilustra-
20 tivos de elementos útiles representados por M en la por-
ción aniónica de la fórmula I en que n representa núme-
ros enteros diferentes entre 2 y 5.

Todavía otros ejemplos resultarán evidentes -
para los técnicos en la materia, a partir de las fórmulas
25 I y II, y a partir de las definiciones y ejemplos especí-
ficos dados anteriormente con referencia a los componen-
tes de dichas fórmulas.

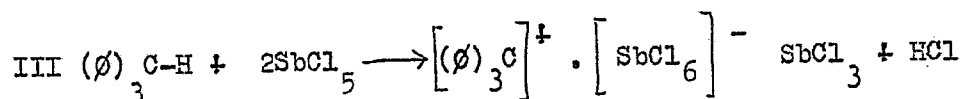
Los compuestos abarcados por las fórmulas I y
II y que se utilizan como catalizadores de polimeriza -
30 ción para la práctica de este invento, pueden ser prepa-

344669

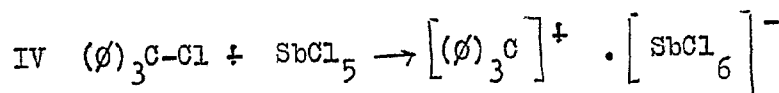


5 rados, por ejemplo, por uno u otro de los procedimientos generales siguientes (o por modificaciones secundarias de los mismos dependiendo de las solubilidades y propiedades físicas y químicas de los reaccionantes y del producto deseado) y que están ilustrados por las siguientes ecuaciones simplificadas, con referencia específica a la preparación de hexacloruro de trifenilmetilantimonio y en que "Ø" representa el radical fenilo.

10 El primer procedimiento ilustra la técnica utilizada por Holmes y Pettit, Journal of Organic Chemistry, 28, 1695-96 (1.963).



15 El segundo procedimiento ilustra la técnica desarrollada por los presentes inventores



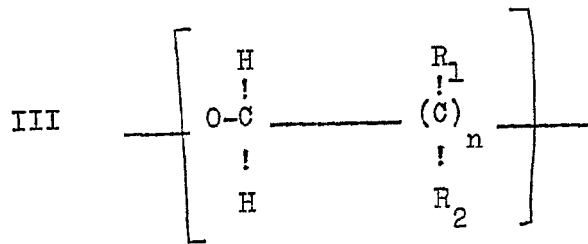
20 Detalles de este procedimiento, con particular referencia a la preparación de HCTA, están dados en el Ejemplo 1 de esta Memoria.

EL POLIMERO DE OXIMETILENO Y LOS COMPONENTES UTILIZADOS EN SU PREPARACION.

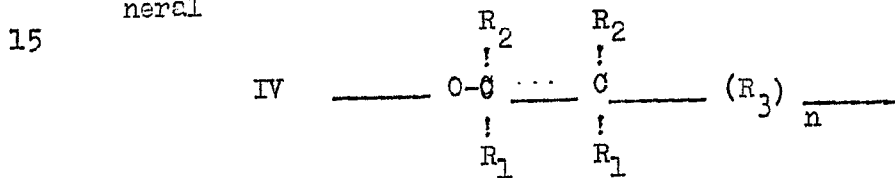
25 El polímero de oximetileno que resulta del método de este invento puede ser oximetileno homopolimérico o un copolímero de oximetileno. El último puede ser, por ejemplo, un copolímero que tiene una estructura que comprende unidades recurrentes representadas por la fórmula general

30

344669



5 en que cada uno de los grupos R_1 y R_2 están seleccionados entre el grupo que consiste en radicales hidrógeno, alcoholo inferior y alcoholo inferior sustituidos por halógeno, y en que n es un número entero entre 0 y 3, ambos inclusive, siendo n igual a cero en el 85% a 99,9% de las unidades recurrentes. Dicho copolímero de oximetileno puede ser definido más específicamente como uno en que las unidades que se repiten consisten esencialmente en (A) grupos $-\text{OCH}_2-$ que tienen dispersados entre ellos grupos (B) representados por la fórmula general



20 en que cada uno de los grupos R_1 y R_2 está seleccionado del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alcoholo inferior y alcoholo inferior sustituido por halógeno, cada uno de los R_3 está seleccionado del grupo que consiste en radicales metileno, oximetileno, metileno sustituido por alcoholo inferior y haloalcoholo, y oximetileno sustituido por alcoholo inferior y haloalcoholo, y n es un número entero de 0 a 3, inclusive. Cada radical alcoholo inferior tiene preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, inclusive. Las unidades $-\text{OCH}_2-$ de (A) constituyen el 85% a 99,9% de las unidades recurrentes. Las unidades de (B) son incorporadas en el copolímero abrien-

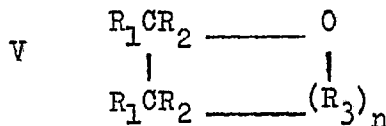
344669



do el anillo de un éter cíclico que tiene átomos de -
 carbono adyacentes por la rotura de un enlace de oxígeno-
 a-carbono.

5 Los copolímeros de oximetileno de la clase -
 descrita anteriormente se preparan polimerizando un -
 manantial de un grupo oximetileno, específicamente -
 trioxano, juntamente con entre aproximadamente 0,1 y -
 aproximadamente 15% en moles de un éter cíclico que -
 tiene al menos 2 átomos de carbono adyacentes, en la pre-
 10 sencia de (es decir en íntimo contacto con), un catali-
 zador de la clase abarcada por la fórmula I, preferible-
 mente hexacloruro de trifenilmetil antimonio.

En general, los éteres cíclicos empleados -
 para preparar copolímeros de oximetileno de la clase an-
 15 tes descrita, son los representados por la fórmula gene-
 ral



20 en que cada uno de los grupos R_1 y R_2 está seleccio-
 nado entre el grupo que consisten radicales hidrógeno,
 alcoholo inferior y alcoholo inferior sustituidos por -
 halógeno, y cada uno de los R_3 está seleccionado entre
 los radicales del grupo que consiste en radicales meti-
 leno, oximetileno, metileno sustituido por alcoholo in-
 25 ferior y haloalcoholo, y oximetileno sustituido por al-
 coholo inferior y haloalcoholo, y n es un número entero
 entre 0 y 3, inclusive.

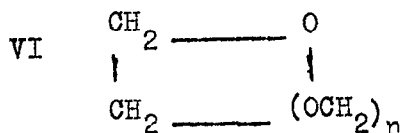
Entre los éteres cíclicos que se pueden em-
 30 plear para preparar un copolímero de oximetileno utili-

344669



zando un catalizador de la clase abarcada por la fórmula I, se encuentran óxido de etileno y 1,3-dioxolano, - que pueden estar representados por la fórmula general

5



10

en que n representa un número entero entre 0 y 2, inclusive. Otros éteres cíclicos que se pueden emplear son - 1,4-dioxano, óxido de trimetileno, óxido de tetrametileno (tetrahidrofurano), óxido de pentametileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,3-butileno y óxido de 2,2-di(clorometil)-1,3-propileno.

15

Los copolímeros de oximetileno descritos anteriormente con bravedad, tienen una estructura (cuando se utiliza óxido de etileno y/o 1,3-dioxolano como el - comonomero de éter cíclico), compuesta sustancialmente por grupos osimetileno y oxietileno en una proporción - entre aproximadamente 6 a 1 y aproximadamente 1000 a 1.

20

Son miembros del grupo más amplio de los copolímeros que se pueden producir utilizando un catalizador dentro del - alcance de la fórmula I, y que tienen al menos una cadena que contiene unidades oximetileno recurrentes que - tienen dispersados entre ellas grupos -OR- en la cadena

25

polímera principal. En dichos grupos -OR-, R representa un radical divalente que contiene al menos dos átomos de carbono unidos directamente entre ellos y situados en la cadena polímera entre las dos valencias, siendo inertes - cualesquiera sustituyentes en dicho radical, es decir sus

30

tituyentes que están exentos de grupos funcionales que -

344669

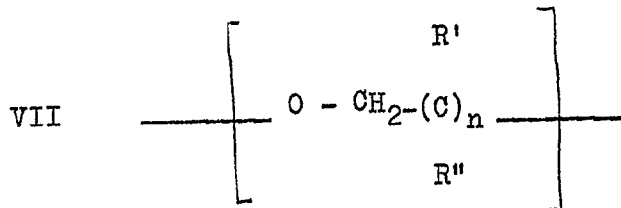


interfieren, y que no inducen reacciones indeseables bajo las condiciones implicadas.

Entre dichos copolímeros considerados para su producción con la ayuda de un catalizador de polimerización de la clase abarcada por la fórmula I, se encuentran los copolímeros de oximetileno que contienen al menos 40% en moles de grupos oximetileno recurrentes (derivados de la utilización de al menos aproximadamente 44,4% en peso de un manantial de oximetileno, tal como trioxano, en la mezcla polimerizable de monómeros). Preferiblemente, las proporciones de comonómeros, por ejemplo trioxano y un éter cíclico, están dosificadas de manera que los copolímeros de oximetileno contienen entre aproximadamente 60% en moles y 99,9% en moles de grupos oximetileno recurrentes y entre 0,1% en moles y aproximadamente 40% en moles de grupos -OR-, y más particularmente entre 60:99,6 (por ejemplo 70:99,6)% en moles del primero por 0,4:40 (por ejemplo 0,4:30)% en moles del último. Tal como se ha indicado anteriormente, los copolímeros más útiles que se pueden producir por el método de este invento son los que tienen entre aproximadamente 85% en moles y 99,6-99,9% en moles de grupos -OR-. En una realización preferida, R puede ser, por ejemplo, un grupo alcohileno o alcohileno sustituido que contiene al menos 2 átomos de carbono.

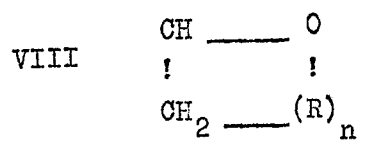
Otros copolímeros de oximetileno que se pueden preparar utilizando un catalizador de polimerización dentro del alcance de la fórmula I, son los que tienen una estructura que comprende unidades recurrentes que consisten esencialmente en las representaciones dadas por la fórmula general

344669



5 en que n representa un número entero de 0 a 5, inclusive,
 y representa 0 (cero) en aproximadamente el 60 a 99,6% en
 moles de las unidades recurrentes; y R' y R'' representan
 sustituyentes inertes, es decir sustituyentes que están
 libres de grupos funcionales que interfieren, y no indu-
 cirán reacciones secundarias indeseables. Así, se puede-
 10 producir de forma ventajosa, utilizando un catalizador -
 de polimerización de la clase implicada en este invento,
 copolímeros de oximetileno y oxietileno que tienen una -
 estructura que comprende unidades recurrentes de oxime-
 tileno y oxietileno en que el 60 a 99,9%, por ejemplo el
 15 60 ó 70 a 99,6% en moles de las unidades recurrentes son
 unidades oximetileno.

Se ha indicado anteriormente que copolímeros -
 de oximetileno particularmente útiles que resultan del-
 presente invento son los que contienen en su estructura -
 20 molecular unidades de oxialcoholeno que tienen átomos de
 carbono adyacentes. Dichos copolímeros pueden ser prepa-
 rados copolimerizando, en la presencia de un catalizador
 de la clase abarcada por la fórmula I, formaldehído o
 trioxano con un éter cíclico representado por la fórmula
 25 general



30 en que n representa un número entero entre 0 y 4, inclu-



sive, pero es preferiblemente de 0 a 2, y R representa un radical divalente seleccionado del grupo que consiste en (a) CH_2 , (b) CH_2O y (c) cualquier combinación de CH_2 y CH_2O .

5 Ejemplos de éteres cíclicos específicos abarcados por la fórmula VIII, que se pueden utilizar para preparar copolímeros de la clase implicada en este invento (además de los éteres cíclicos anteriormente mencionados), y de acetales y esterres cíclicos que se pueden emplear en lugar de los éteres cíclicos, son 1,3-dioxano, 1,3,5-trioxepano, beta-propiolactona, gamma-butirolactona, neopentil formal, pentaeritritol diformal, paraldehído (2,4,6-trimetil-1,3,5-trioxano) y monóxido de butadieno. Además, se pueden emplear glicoles, incluyendo, por ejemplo, etilén glicol, dietilén glicol, 1,3-butilén glicol, propilén glicol y similares, en lugar de los éteres cíclicos, acetales y esterres que se acaban de mencionar.

10

15

Aunque el formaldehído es un manantial deseable del grupo oximetileno (es decir R^2O en que R^2 representa metileno o metileno sustituido), se sobreentenderá, desde luego, por parte de los técnicos en la materia, que en lugar de formaldehído, se pueden utilizar otros manantiales del grupo oximetileno, por ejemplo formaldehído, trioxano, acetaldehído, propionaldehído, acetona y similares. Se pueden emplear también acetales cíclicos, por ejemplo 1,3,5-trioxepano, en lugar tanto del éter cíclico como del formaldehído.

20

25

El término "oximetileno" tal como se utiliza en la memoria y en las reivindicaciones de esta solici-

30

344669



tud, a menos que resulte evidente a partir del texto -
que se pretende un significado más específico, incluye-
oximetileno sustituido, en que los sustituyentes son -
inertes con respecto a las reacciones en cuestión; es -
5 decir, los sustituyentes están libres de cualquier gru-
po o grupos funcionales interferentes que causarían o da-
rían como resultado la aparición de reacciones indesea-
bles.

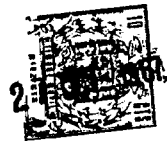
Se pueden preparar otros diversos polímeros de -
10 oximetileno binarios, ternarios y de componentes múlti-
ples superiores, con la ayuda de un catalizador de po-
limerización de la clase abarcada por la fórmula I, ade-
más de los anteriormente descritos, por ejemplo copolí-
meros binarios y ternarios de la clase descrita y reivin-
15 dicada en la solicitud pendiente de Walter E. Heinz y -
Francis B. McAndrew, serial nº 444.787, presentada en 1
de abril de 1.965, como una continuación en parte de la
solicitud serial nº. 229.715, presentada el 10 de Octu-
bre de 1.962, ahora abandonada, que a su vez era una -
20 - continuación en parte de la solicitud serial nº 153.720,
presentada el 20 de Noviembre de 1.961 y ahora abandonada.
La solicitud pendiente serial nº 444.787 está transferida
al mismo cesionario que el del presente invento, y median-
te esta referencia cruzada se efectúa una parte de la des-
25 cripción de la presente solicitud en lo que respecta a -
los comonomeros que pueden ser copolimerizados con la -
ayuda de los catalizadores de polimerización a los que
concierne el presente invento.

30 Terpolímeros de oximetileno que pueden ser -
preparados utilizando, en calidad de catalizador de po -



limerización, un compuesto dentro del alcance de la -
fórmula I, son los que se pueden definir como terpolí -
meros normalmente sólidos, sustancialmente insolubles -
en agua de (1) de 75 a 99,9% en peso de un manantial -
5 de una cadena de unidades de oximetileno recurrentes por
ejemplo trioxano; (2) entre 0,1 y aproximadamente 18% -
en peso de un compuesto bifuncional o multifuncional -
superior, tal como un éter cíclico, que tiene un único
anillo de éter cíclico que tiene átomos de carbono ad -
10 yacentes en el mismo, y que tiene de 2 a 10 átomos de
carbono en dicho anillo, por ejemplo óxido de etileno;
y (3) entre 0,01 y aproximadamente 7% en peso de un -
agente de ramificación de cadena que tiene al menos dos
grupos oxígeno funcionales y que está seleccionado en -
15 tre el grupo que consiste en compuestos que tienen al
menos dos anillos de éter cíclico, que tienen de 2 a 10
átomos de carbono en cada anillo, y dialdehidos y diceto -
nas que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono. Un ejem -
plo de un agente ramificador de cadena de (3), es un po -
20 li (1,2-époxi) específicamente dióxido de vinil-ciclo -
hexano. Un subgrupo de dichos terpolímeros consiste en -
los que tienen, en peso, entre aproximadamente 96,1 y -
97,9% en peso de unidades oximetileno, aproximadamente -
2,0 a 2,9% de unidades oxietileno, y menos de aproxima -
25 damente 1%, preferiblemente entre aproximadamente 0,05 -
y 0,80%, de unidades del agente ramificador de cadena.

Los compuestos bifuncionales o multifuncio -
nales de mayor número de funciones (es decir al menos -
bifuncionales), son compuestos que tienen al menos dos -
30 centros o lugares reactivos, de forma que el compuesto -



es capaz de reaccionar al menos de manera bifuncional -
con el manantial de unidades oximetileno y el agente ra-
mificador de cadena, para formar un terpolímero moldeable,
termoplástico y normalmente sólido. Los compuestos bifun-
5 cionales o multifuncionales superiores, utilizados para -
preparar los terpolímeros, proporcionan unidades -OR- dis-
persadas entre los grupos oximetileno. (R, en la agrupa-
ción -O-R- antes mencionada, representa un radical diva-
lente que contiene al menos 2 átomos de carbono unidos -
10 directamente entre sí, y situados en la cadena entre las
dos valencias). Dichos sustituyentes son convenientemen-
te, por ejemplo, hidrocarburos, halohidrocarburos u -
otras agrupaciones que son inertes con respecto al for-
maldehído bajo las condiciones de polimerización.

15 Compuestos preferidos que son al menos bifun-
cionales, empleados para preparar los terpolímeros, in-
cluyen (1) los que tienen al menos dos grupos funcionales,
(2) los que tienen al menos un enlace insaturado, (3) los
que tienen al menos una estructura de anillo susceptible -
20 de ser abierta y (4) combinaciones de dos o más de los (1),
(2) y (3). Ejemplos específicos de compuestos que son al
menos bifuncionales, y son preferiblemente éteres cíclic-
cos que tienen átomos de carbono adyacentes, incluyen óxi-
do de etileno, 1,3-dioxolano y otros anteriormente men-
25 cionados, en la Patente U.S.A. nº. 3.027.352 de Walling -
y otros, en la solicitud antes mencionada de Heinz y otros,
y en un artículo de Kern y otros en Angewandte Chemie, 73
6, páginas 177-186 (21 de Marzo de 1.961).

Los agentes ramificadores de cadena particu-
30 lares empleados pueden variar considerablemente, depen -

344669

diendo el agente escogido de factores influyentes, tales como, por ejemplo, la relación particular y las condiciones bajo las que se ha de utilizar, su costo, y similares. Entre agentes apropiados ramificadores de cadena se pueden mencionar los que tienen al menos dos grupos de oxígeno funcionales, incluyendo (1) éteres cíclicos que tienen al menos dos anillos de éter cíclico, por ejemplo 2,2-(trimetileno)bis-1,3-dioxolano, y particularmente los compuestos que tienen, (a) al menos dos anillos epóxidicos, tales como poliepóxidos, incluyendo diepóxidos, triepóxidos, etc., (b) al menos dos anillos de formal, por ejemplo pentaeritritol-diformal, y (c) el menos un anillo epóxidico y al menos un anillo de formal, por ejemplo monocritilideno trimetilolletano monoepóxido; y (2) compuestos que tienen al menos dos grupos oxo, tales como dialdehidos y dicetonas, por ejemplo glutaraldehido, tereftalida y dímero de acroleína.

Poliepóxidos apropiados incluyen los que se pueden preparar por la epoxidación de compuestos que tienen dos o más enlaces olefínicos. Se emplean usualmente diepóxidos de diolefinas, y los enlaces olefínicos epoxidados pueden ser de estructura alifática o cicloalifática. Ejemplos más específicos de diepóxidos que se pueden utilizar, incluyen dióxido de butadieno (1-epoxietil-3,4-epoxidiciclohexano), dióxido de limoneno, diglicidiléter de resorcina, bis-epoxidiciclopentil éter de etilén glicol, dióxido de dicitlopentadieno y dicritilideno pentaeritritol diepóxido. Poliepóxidos superiores apropiados incluyen los diversos triepóxidos, por ejemplo triglicidil trimetilolpropano, y los poliepóxidos toda-

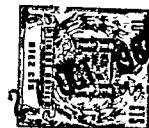


2. OCT

vía más superiores, incluyendo un poliepoxigliceril éster que contiene un promedio de 5,5 grupos epóxido por molé - cula (disponible comercialmente bajo el nombre de Epoxil 9-5), y un producto de condensación de bisfenol-A y -
5 epiclorhidrina (disponible comercialmente bajo el nombre de Epon Resin nº 812).

Así, un catalizador de polimerización de la - clase dentro del alcance de la fórmula I, específicamen - te hexacloruro de trifenilmetil antimonio, es útil para
10 preparar terpolímeros que contienen (1) grupos oximetileno que tienen dispersados entre ellos (2) grupos oxial - cohileno con átomos de carbono adyacentes derivados del compuesto Bifuncional o multifuncional superior empleado (preferiblemente un éter cíclico que tiene átomos de car -
15 bono adyacentes), y (3) grupos oxialcohileno que tienen átomos de carbono unidos a otras cadenas, estando deriva - dos los grupos últimamente citados del agente ramifica - dor de cadena. Terpolímeros todavía más preferidos son -
20 son grupos oxietileno derivados de la apertura de la - estructura del anillo de un éter cíclico que contiene - grupos oxietileno, por ejemplo óxido de etileno, 1,3- dioxolano, y similares.

La cantidad del catalizador de polimerización de la clase abarcada por la fórmula I que se emplea, -
25 puede variar considerablemente. Usualmente, éste se emplea en una cantidad molar dentro del margen de 1×10^{-5} en moles y 100×10^{-3} en moles, y preferiblemente entre 5×10^{-5} en moles y 15×10^{-3} en moles, basado en la -
30 cantidad molar de material monomérico cargado en la zona-



de polimerización. En un procedimiento continuo se requiere una mayor cantidad de catalizador que en un procedimiento semicontinuo o discontinuo.

5 El monómero o la pluralidad de monómeros cargados en la zona de reacción son preferiblemente anhidros o sustancialmente anhidros. Una pequeña cantidad de humedad, tal como la que puede estar presente en una clase comercial de material reaccionante, o la que puede ser introducida por contacto del material de alimentación cargado en el reactor con el aire atmosférico, 10 no impedirá la polimerización, pero deberá ser eliminada para obtener resultados óptimos.

En una técnica específica para realizar la polimerización (homopolimerización o copolimerización), 15 un manantial de grupos oximetileno recurrentes, por ejemplo trioxano u otros compuesto generador de formaldehído, solo o con uno o más monómeros copolimerizables con el mismo, por ejemplo un éter cíclico tal como óxido de etileno, tetrahidrofurano y otros de la clase antes 20 mencionada, con o sin un agente ramificador de cadena, son mezclados con el catalizador que puede estar disuelto en un disolvente tal como cloruro de etileno anhidro o puede estar suspendido en un no disolvente tal como ciclohexano anhidro. La mezcla catalizada es dejada entonces reaccionar en una zona de reacción cerrada herméticamente al mismo tiempo que es sometida a una acción 25 constante de cizallamiento. La temperatura de la zona de reacción puede variar, por ejemplo, entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 115°C, y el período de reacción puede variar, por ejemplo, entre aproximadamente 30

344669



5 minutos y aproximadamente 72 horas. La reacción de -
polimerización puede efectuarse bajo presiones que os-
cilan entre presiones inferiores a la atmosférica y -
100 atmósferas o más.

5 Después de completarse la reacción de poli-
merización, es deseable neutralizar la actividad del ca-
talizador de polimerización, ya que un contacto prolon-
gado con el catalizador degrada o tiende a degradar al -
polímero. Se pueden emplear diversos métodos de neutra-
lizar la actividad del catalizador. Así, un método con-
10 veniente en el cual el catalizador ácido es neutraliza-
do o inactivado, y el trioxano que no ha reaccionado es
eliminado después de esto, comprende someter a la masa -
de reacción a un lavado con un líquido delavado acuoso.
15 El contacto inicial de la masa de reacción con una com-
posición de lavado acuosa, por ejemplo agua sola, neu-
traliza o inactiva inmediatamente al catalizador, y lo
hace ineficaz tanto para las reacciones de polimeriza-
ción como de degradación. La eliminación del líquido -
20 de lavado acuoso desde el material polimérico de oximetil-
eno, resinoso y sólido, arrastra consigo al trioxano -
que no ha reaccionado en solución acuosa.

 En lugar de utilizar agua sola como lí-
quido de lavado acuoso, el fluido de lavado puede con-
25 tener una solución acuosa de una sal inorgánica, pre-
feriblemente una sal básica, tal como carbonato de so-
dio; o una mezcla de agua y un disolvente orgánico so-
luble en agua, por ejemplo un alcohol o cetona de bajo -
contenido de carbono. Ahora bien, si se desea, el pro-
30 ducto de polimerización puede ser tratado con un líqui-
do que comprende una amina alifática, por ejemplo trie-



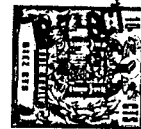
tilamina o tri-n-butilamina, en exceso estequiométrico con relación a la cantidad de catalizador libre en el producto polimérico.

5 Cuando, por ejemplo, se emplean líquidos de lavado acuosos; la operación de lavado se puede reali -
zar a cualquier temperatura a la que la composición de lavado acuosa pueda ser mantenida en fase líquida, pero preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 80 y aproximadamente 100°C.

10 Las técnicas para inactivar o neutralizar el catalizador en el polímero y para efectuar la estabilización del polímero son, en general, las mismas que cuando el catalizador de polimerización es un catalizador -
convencional del tipo de trifluoruro de boro. Para una descripción más detallada de los materiales inactivado -
15 res y los métodos que son aplicables para transformar -
adicionalmente a los polímeros catalizados producidos -
por este invento, se hace referencia a la Patente U.S.A. nº 2.989.509 de Hudgin y Berardinelli, de fecha 20 de -
20 Junio de 1,961, y transferida al mismo cesionario que -
el del presente invento.

25 Los oximetilenos poliméricos producidos por el método de este invento pueden ser terminados por acilación o esterificación después de la polimerización o -
durante la polimerización, por la utilización de agentes de transferencia de cadena seleccionados. Una información más detallada que concierne a esta técnica de termina -
ción de cadena está descrita en el artículo antes mencionado de Kern y otros.

30 Se hace referencia a la Patente U.S.A. -



nº. 3.253.818 de Seddon y otros, y a la Patente U.S.A. nº3.254.053 de Fisher y otros, cada una de ellas de fecha 31 de Mayo de 1.966, para información adicional sobre aparatos apropiados y técnicas de tratamiento generales (incluyendo ejemplos adicionales de disolventes que pueden ser parte de la masa de reacción), que se pueden emplear para producir polímeros de oximetileno utilizando un catalizador de polimerización de la clase abarcada por la fórmula I, en lugar del fluoruro de boro y de los complejos coordinados con fluoruro de boro utilizados o sugeridos para su utilización por los titulares de las patentes como catalizadores de polimerización para preparar polímeros de oximetileno.

Con el fin de que los técnicos en la materia puedan comprender mejor la manera en la que se puede llevar a cabo el presente invento, los siguientes ejemplos están dados a título de ilustración y no a título de limitación. Todas las partes y porcentajes están en peso, salvo que se indique otra cosa.


Ejemplo 1.

Este ejemplo ilustra la preparación de un catalizador de la clase abarcada por la fórmula I, específicamente hexacloruro de trifenilmetil antimonio (HCTA).

En una cámara seca, purgada constantemente con nitrógeno seco, se disolvieron 0,1 moles (27,9 g) de cloruro de trifenilmetilo en un matraz Erlenmeyer, taponado con tapón de vidrio, de 500 ml., que conte

344669

27 02



5 nía 200 ml. de benceno anhidro (destilado sobre sodio metálico). Por medio de una jeringa hipodérmica seca y limpia, se añadieron 14,0 ml. o 32,9 g (0,11 moles) de pentacloruro de antimonio, mientras se agitaba vigorosamente. Apareció instantáneamente un precipitado de color pardo rojizo y continuó apareciendo durante toda la adición del pentacloruro de antimonio, acompañado por un ligero desprendimiento de calor.

10 Continuando el trabajo en la cámara seca, se añadieron entonces aproximadamente 300 ml. de pentano anhidro, seguido por vigorosa agitación y decantación.- Este procedimiento se repitió cuatro veces. Seguidamente, se efectuaron dos lavados con éter dietílico seco. Finalmente, el matraz fué taponado y fué colocado rápidamente en un horno de vacío mantenido a 50°C. Se comenzó una purga con nitrógeno seco, se retiró el tapón del matraz Erlenmeyer, se cerró la puerta del horno y se estableció vacío. Se continuó el secado durante 16 horas. El polvo seco, de color naranja oscuro, fué transferido entonces a recipientes secos y limpios y fué almacenado en un secador de vacío hasta quedar dispuesto para la utilización.

25 En la cámara seca se realizó una purificación adicional sobre la mitad del catalizador, de la siguiente manera:

30 El catalizador fué disuelto en dicloruro de etileno anhidro y fué precipitado por la adición de pentano anhidro. Se decantaron las aguas madres. Se repitió seis veces el procedimiento. Se realizó la eliminación de los disolventes de la manera antes descrita. Este



catalizador purificado adicionalmente fué almacenado -
similarmente en recipientes secos y limpios situados -
en un secador de vacío.

5 En este ejemplo, las polimerizaciones se efectuaron en tubos de vidrio cerrados herméticamente (es decir, las polimerizaciones denominadas "en masa"). El procedimiento general fué el siguiente:

10 Las copolimerizaciones se efectuaron en tubos de vidrio tarados especiales, de 125 ml de capacidad, que fueron cerrados con cápsulas metálicas para botellas modificadas con juntas de neopreno y Teflon, y que tenían un pequeño orificio en el centro de la cápsula metálica. Los tubos cargados fueron montados en un bastidor rotatorio sumergido en un baño de aceite de silicona mantenido
15 a 60°C.

En todos los experimentos, excepto en uno, -
de esta serie, se copolimerizaron 100 g de trioxano y -
2 g de óxido de etileno. El trioxano era de calidad comercial de pureza que podría producir un polímero que
20 tiene un índice de fusión LX de 0,70. En el Ejemplo 1-C (véase Tabla I que sigue) se utilizaron 3,2 g de 1,3-dioxolano en calidad de comonomero, en lugar de 2,0 g de óxido de etileno, pero las cantidades molares fueron las mismas. El óxido de etileno fué cargado, cuando se
25 utilizó, por medio de una jeringa seca y fría. La temperatura de reacción fué de 63°C en todos los experimentos. El enfriamiento rápido del polímero para desactivar el catalizador se efectuó por la técnica general antes descrita; por ejemplo retirando rápidamente la masa de
30 reacción desde el tubo del reactor dentro de un baño de



27

inactivación o enfriamiento rápido de acetona, que -
contenía 0,1% de tri-n-propilamina, seguido por un -
lavado realizado dos veces, con acetona, y un secado-
durante aproximadamente 16 horas en vacío a 60°C.

344669



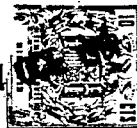
Tabla I.

Resumen de condiciones y resultados de copolimerizaciones en tubo de trióxano y óxido de etileno o 1,3-dioxolano utilizando HClA en calidad de catalizador.

Ejemplo no	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F
5	Catalizador, moles x 10 ⁻⁵ HClA 36,8 (a)	7,37 (a)	7,37 (a)	3,50(a)	7,10(a)	7,30(b)
10	Tiempo de reacción, minutos (sejuntos) Hasta turbidez (15)	3,7	-	13,0	5,9	6,1
	Hasta la formación de crema o espuma. -	3,9	-	15,3	6,4	6,6
	Hasta la formación de sólidos (25)	4,3	(10)	16,1	7,1	6,9
15	Hasta inactivación. 40	30	30	50	50	40
	Propiedades					
	Rendimiento en crudo, % 93,3	86,6	87,6	44,3	64,1	80,4
20	Pérdida por estabilización de la masa fundida, % (c) 50,1	16,0	28,4	-	15,6	19,7(d)
	Rendimiento global, % 44,7	72,7	62,7	-	54,1	64,6(d)
	V. I. (e) 0,20	0,44	0,30	0,76	0,53	0,55

344669

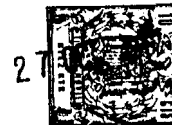
344669



Estados de copolimerizaciones en tubo
de 1,3-dioxolano utilizando HCTA en

<u>3</u>	<u>1-C</u>	<u>1-D</u>	<u>1-E</u>	<u>1-F</u>
7 (a)	7,37 (a)	3,50(a)	7,10(a)	7,30(b)
	-	13,0	5,9	6,1
	-	15,3	6,4	6,6
	(10)	16,1	7,1	6,9
	30	50	50	40
	87,6	44,3	64,1	80,4
	28,4	-	15,6	19,7(d)
	62,7	-	54,1	64,6(d)
	0,30	0,76	0,53	0,55

344669



Notas explicativas para la Tabla I.

(a) El catalizador fué añadido en la forma de una solución de HCTA disuelto en 5 g de cloruro de etileno.

5 (b) El catalizador fué añadido en la forma de una suspensión de HCTA en ciclohexano, en el cual es insoluble.

10 (c) La Pérdida por estabilización de masa fundida, que es designada a veces como Pérdida por estabilización por hidrólisis de masa fundida, se determina de la siguiente manera:

15 Una muestra pesada con exactitud de polímero del reactor, después de añadir antioxidantes, es alimentada en una cámara de Plastógrafo mantenida a 190°C bajo nitrógeno durante 45-60 minutos, en cuyo momento el par de torsión del Plastógrafo resultó constante, y se acabó la desgasificación o estabilización de la masa fundida. El polímero estable remanente es pesado, y se calcula el porcentaje de pérdidas de grupos terminales inestables, en forma de porcentaje de pérdida.

20 La estabilización de la masa fundida y la estabilización por hidrólisis en solución (véase nota d) logran los mismos resultados por las técnicas individuales, es decir eliminan los grupos terminales inestables del polímero crudo del reactor. Los valores del porcentaje de pérdida de peso deberán ser iguales o casi iguales cuando se determinen por una cualquiera de las técnicas.

25 (d) El copolímero crudo fué estabilizado por hidrólisis en solución por tratamiento con 1 g de NaOH disuelto en una mezcla 60/40 en peso de metanol y agua a 160°C.

30

22.10.67.-

344669



(e) V.I. = viscosidad inherente medida a 60°C -
en solución al 0,1% en peso en para-clorofenol que con-
tiene 2% en peso de alfa-pineno.

A partir de los datos de la Tabla I, que mues-
5 tran la concentración del iniciador (catalizador) emplea-
do en los Ejemplos 1-A, 1-B, 1-D y 1-E para producir co -
polímeros de trioxano y óxido de etileno, se observará -
que existe una tendencia global general a formar copolí-
meros de mayor peso molecular y rendimientos decrecien -
10 tes de copolímero con concentraciones decrecientes de -
catalizador de HCTA.

Ejemplo 2.

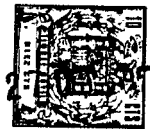
Este ejemplo ilustra lapolimerización en so -
lución de trioxano y óxido de etileno en benceno anhi -
15 dro utilizando cantidades variables de HCTA como cata -
lizador y bajo temperaturas variables y otras condicio-
nes de reacción. Se efectuaron también experimentos -
comparables utilizando un complejo de BF_3 -di-n-butyl -
eterato en calidad de catalizador.

20 Los aparatos y los procedimientos generales-
empleados fueron los siguientes:

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y -
de 1 litro, se adaptaron un eje y rodamiento de agita -
ción, un condensador de reflujo y un tubo secador. El -
25 aparato limpio y completo fué secado en un horno de aire
circulante a 115°C. Todo el aparato fué retirado enton-
ces y fué sujetado temporalmente sobre un soporte anu -
lar. En el matraz se cargaron rápidamente 250 g de triox-
xano fundido y 250 g de bencano anhidro (el benceno había

30

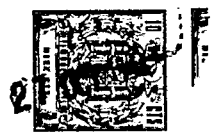
344669



sido calentado a reflujo previamente durante 24 horas -
sobre sodio metálico y había sido fraccionado en una co-
lumna con envolvente, de vacío, rellena y de 0,6 m. de -
altura. Cuando se requirió, se recogieron fracciones -
5 de 250 g de la masa en reflujo en frascos taponados -
herméticamente, secos y limpios, para transferir a los
matraces de reacción). Después de cargar en el matraz
el trioxano fundido y el benceno anhidro, se añadieron -
5 g de óxido de etileno mediante una jeringa seca y fría.
10 Entonces el conjunto completo fué sujetado en su posición
en un baño de temperatura constante y se acopló un motor
agitador eléctrico al eje de agitación. Después de que -
se alcanzó la temperatura de equilibrio en el matraz, se
añadió el HCTA por medio de un embudo en forma de una -
15 suspensión en benceno anhidro. El complejo de BF_3 ete -
rato fué cargado por medio de una jeringa hipodérmica.

Al final del período de reacción, los copolí-
meros catalizados con HCTA individuales, fueron neutra-
lizados con una solución en metanol de 1 g de KOH en -
20 100 ml. de metanol, fueron lavados adicionalmente con
acetona, y después fueron secados bajo vacío a 60°C . -
El copolímero preparado con BF_3 en calidad de cataliza-
dor, fué neutralizado con tri-n-butilamina en acetona,
fué lavado adicionalmente con acetona y después fué se-
25 cado de lamisma manera que los copolímeros catalizados -
con HCTA.

Los resultados están resumidos en la Tabla II.
El trioxano procedía del mismo lote utilizado en el Ejem-
plo 1, y fué fundido y filtrado antes de la utilización.
30 Se realizaron polimerizaciones en solución con concentra-



5 ciones de aproximadamente 50% en peso de los monómeros -
(trioxano y óxido de etileno) en ciclohexano anhidro -
(Ejemplo 2-A) o en benceno (Ejemplo 2-B y 2-C), que -
habían sido destilados y calentados bajo reflujo sobre-
sodio metálico durante 24 horas, tal como se ha descri-
to anteriormente.

10 En el Ejemplo 2-A, el catalizador era HCTA, y -
la temperatura de reacción era de aproximadamente 63°C.
Utilizando inicialmente $1,11 \times 10^{-4}$ moles de HCTA (equi-
valente a 30 p.p.m. de BF_3) no tuvo lugar ninguna reac-
ción después de media hora. Se efectuaron adiciones -
subsiguientes de catalizador hasta que se hubieron aña-
dido $7,73 \times 10^{-4}$ moles de HCTA (equivalente a 210 p.p.m.
de BF_3), antes de que apareciera la turbidez y la subsi-
15 guiente polimerización. El rendimiento de polímero crudo
era de aproximadamente 27%.

20 Los Ejemplos 2-B y 2-C eran experimentos pa -
ralelos en los que se utilizaron complejo de BF_3 - ete-
rato en el Ejemplo 2-B y HCTA en el Ejemplo 2-C, en -
calidad de catalizadores. Ambos experimentos se reali-
zaron en benceno anhidro como disolvente, y ambas po -
limerizaciones fueron iniciadas con concentraciones -
equimolares de BF_3 y HCTA. La concentración era la equi-
valente a 100 p.p.m. de BF_3 , basado en el trioxano. En
25 ambos experimentos se añadió catalizador adicional cuan-
do no había tenido lugar reacción después de un período-
de tiempo razonable. Finalmente, la temperatura fué ele-
vada rápidamente desde aproximadamente 41°C hasta 56°C.
Resultó muy poca cantidad de copolímero (aproximadamente
30 1,2%) de la polimerización catalizada con BF_3 después de

344669



un total de 5,25 horas. En marcado contraste, la poli -
merización catalizada con HCTA proporcionó un rendimien -
to de 21,9% de copolímero después de un tiempo total -
de reacción de solamente 3 horas. Esto era completamen -
te no evidente e inesperado, y no habría podido ser --
predicho de ninguna manera.

TABLA II

Resumen de condiciones y resultados para copolimeri -
zaciones en solución de trioxano y óxido de etileno -
utilizando, en calidad de catalizadores, complejo de -
BF₃-eterato y HCTA.

<u>Ejemplo nº.</u>	<u>2-A</u>	<u>2-B</u>	<u>2-C</u>
<u>Condiciones</u>			
Trioxano, g.	250	250	250
Benceno, g	-	250	250
Ciclohexano, g.	250	-	-
Oxido de etileno, g.	5	5	5
Catalizador, moles x 10 ⁻⁴			
BF ₃ (a) inicial	-	3,68(c)	-
HCTA inicial	1,11(b)	-	3,68(d)
BF ₃ (total)	-	7,36(c)	-
HCTA (total)	7,73(b)	-	7,36(d)
Temperaturas de reacción, °C.			
	62-64	41-41,5(c)	41,0 (d)
	(temperaturas iniciales)		
Tiempo de reacción, horas	0,90	5,25	3,0
<u>Propiedades.</u>			
Rendimiento de polímero crudo, g. (%)			
	67,9 (27,2)	3,1 (1,2)	54,8 (21,9)
Pérdida por estabiliza - ción de masa fundida, %			
	42,4	(e)	27,0
Rendimiento global, %.			
	14,6	(e)	16,0



Notas explicativas de la Tabla II.

(a) Se cargó BF_3 en forma de complejo de BF_3 di-n-butyl eterato. Sin embargo, la cantidad mostrada es la de BF_3 que no ha formado complejo. 100 p.p.m. de BF_3 (basado en 250 g de trioxano) corresponde a -
5 $3,68 \times 10^{-4}$ moles.

(b) La cantidad de HCTA inicialmente añadido era de $1,11 \times 10^{-4}$ moles. Se añadió catalizador adicional - a intervalos, hasta que se hubo añadido un total de -
10 $7,73 \times 10^{-4}$ moles.

(c) La cantidad de catalizador era inicialmente de $3,68 \times 10^{-4}$ moles. Se añadió una cantidad adicional ($3,68 \times 10^{-4}$ moles) después de 3,5 horas. Después - de 4 horas, se elevó la temperatura hasta 56°C durante -
15 1,25 horas adicionales, haciendo que el tiempo total - de reacción fuese de 5,25 horas.

(d) La cantidad de catalizador inicialmente - añadido era de $3,68 \times 10^{-4}$ moles. Después de 1 hora - se añadió la misma cantidad de más catalizador. Después
20 de media hora adicional, se elevó la temperatura hasta 56°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1,5 horas adicionales, haciendo que el tiempo total de reacción - fuese de 3 horas.

(e) Insuficiente cantidad de copolímero para -
25 realizar este experimento o ensayo.

Ejemplo 3.

Este ejemplo ilustra la preparación de un - copolímero de trioxano y tetrahydrofurano (óxido de - tetrametileno).

30 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se-

344669

co y limpio, se recogieron 52,9 g de tetrahidrofurano -
que había sido calentado a reflujo sobre NaOH y sodio -
metálico durante 48 horas. En el mismo matraz se recogie-
ron 51,4 g de trioxano que había sido purificado similar-
5 mente calentando a reflujo sobre gránulos de hidróxido de
sodio y pequeños trozos de sodio metálico, de reciente -
preparación, al mismo tiempo que se mantenía una atmósfe-
ra de nitrógeno anhidro previamente purificado en el ma -
traz, para proteger el contenido del matraz. El trioxano-
10 para la copolimerización con el tetrahidrofurano fué re -
cogido solo después que la temperatura de la parte supe -
rior del matraz hubo alcanzado los 114,5°C.

Después que se hubieron cargado el trioxano -
y el tetrahidrofurano en el matraz de reacción, se añá -
15 dieron a este 0,2475 g ($4,28 \times 10^{-4}$ moles) de catalizador
de HCTA. El matraz cerrado herméticamente fué dejado re -
posar durante 72 horas a la temperatura ambiente con agi -
tación ocasional. Al final de este período de tiempo, la
masa de reacción resultó sólida. El contenido del matraz -
20 fué extraído repetidamente con acetona en un mezclador de
Waring, fué filtrado y secado.

Resultó un rendimiento de 55,6 g (53,5%) de -
copolímero insoluble en acetona con un punto de fusión -
de 164-165 °C. Se recogieron todos los lavados con aceto -
25 na, y se eliminó de estos la acetona bajo vacío a la tem -
peratura ambiente. Se obtuvo un rendimiento de 32,9 g -
(31,6%) de polímero soluble en acetona, que inicialmente
era un jarabe viscoso a la temperatura ambiente pero cris -
talizaba a la forma de un sólido (de punto de fusión -
30 36-37°C) al reposar.

344669



Las condiciones y los resultados, incluyendo algunas propiedades del producto, están resumidas seguidamente.

	<u>Carga en el reactor</u>	<u>Gramos</u>	<u>%en peso</u>	<u>Moles</u>
5	Trioxano	51,4	49,28	
	Tetrahidrofurano	52,9	50,72	
	HCTA (catalizador)	0,2475		(4,3 x 10 ⁻⁴)
	Temperatura de reacción, °C		25	
	Tiempo de reacción, minutos		72	
10				
			<u>Polímero insoluble en acetona.</u>	<u>Polímero soluble en acetona</u>
	Rendimiento de polímero crudo	55,6 g (53,3%)		32,9 g (31,6%)
15	Pérdida por estabilización de masa fundida, % (a)	12,8		- - -
	Rendimiento global, %	47,0		- - -
	Punto de fusión, °C.	164-165 ^(b)		36-37
	Índice de fusión (1 X)	Muy alto		- - -

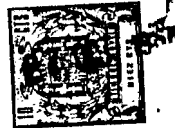
20 (a) Después de estabilización de la masa fundida del polímero tal como se describe en la nota explicativa (c) de la Tabla I.

(b) El punto de fusión cristalino era de 160-161°C.

25 El hecho de que se había obtenido un verdadero copolímero de trioxano y tetrahidrofurano está evidenciado por los siguientes hechos y observaciones.

30 Alguna cantidad del polímero insoluble en acetona (P. de F. 164-165°C) fué hidrolizado con ácido y la totalidad del formaldehído fué evaporado súbitamente. El residuo que permaneció ascendió al 22,4% en peso de este polímero.

344669



Alguna cantidad de la misma muestra de polímero fué hidrolizada con ácido, y el hidrolizado con ácido (no el residuo) fué examinado en cuanto a la presencia de 1,4-butanodiol (que resultaría de la apertura del anillo de tetrahidrofurano cuando éste penetraba en la molécula de polímero), por análisis cromatográfico en gas en función de una muestra patrón de 1,4-butanodiol. No se encontró 1,4-butanodiol en el hidrolizado. Además, no se encontraron otros picos o máximos (aparte de los debidos al formaldehído) en la curva de cromatografía gaseosa para el hidrolizado.

Por lo tanto, el polímero insoluble en acetona era un copolímero de 77,6% en peso de formaldehído y 22,4% en peso de tetrahidrofurano, o de 89,3% en moles de formaldehído y 10,7% en moles de tetrahidrofurano.

Se puede mencionar también que si solo se hubiera formado oximetileno homopolimérico, la pérdida por estabilización de solución hubiera sido de 100%.

Ejemplo 4.

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero de trioxano y 1,3-dioxolano utilizando hexafluoruro de trifenilmetil antimonio (HFTA) como catalizador de polimerización.

En cada uno de dos tubos de vidrio secos y limpios, de 300 mm. de longitud y de 29 mm de diámetro, se añadieron 96,6 g de trioxano purificado y anhidro y 3,4 g de 1,3-dioxolano. Entonces se fijaron firmemente cápsulas o tapones corona con juntas de neopreno y Teflon. En el primer tubo se añadieron (a través de un diafragma de caucho en la cápsula), por medio de una jeringa hipodé-

344669



mica seca y limpia, $4,8 \times 10^{-4}$ g de HFTA en 0,5 g. de nitrobenceno. Esta cantidad de catalizador corresponde a aproximadamente $8,6 \times 10^{-5}$ moles por 100 g de monómero cargado, y aproximadamente al mismo porcentaje en moles.

- 5 De la misma manera, se introdujeron en el segundo tubo - $2,5 \times 10^{-3}$ g de BF_3 (introducido en forma de complejo de BI_3 - di-n-butyl eterato, pero calculado como BF_3), - en 2,0 g de ciclohexano. Esta cantidad de catalizador - de BF_3 corresponde a $3,3 \times 10^{-3}$ moles por 100 g de -
- 10 monómero cargado, y aproximadamente al mismo porcentaje en moles. Después de inyectar las soluciones de catalizador, cada tubo fué hecho girar extremo sobre extremo en un baño de temperatura constante mantenido a 65°C . Los tiempos de reacción fueron fijados en 60 minutos.
- 15 Los productos de reacción fueron enfriados rápidamente en una solución de acetona y tri-n-butylamina, fueron reducidos a tamaño en polvo, y fueron lavados con acetona y secados.

En el experimento 1, en el que se utilizó en -

20 calidad de catalizador hexafluoruro de trifenilmetilantimonio, la estabilización de la masa fundida en el - Plastógrafo a 200°C durante 45 minutos dió como resultado una pérdida de peso de 15% (86 g en bruto; 73,1 g después de estabilización). Se obtuvo un copolímero de -

25 alto peso molecular que tenía un índice de fusión IX de 1,36, un índice de fusión IXX de 27,2 y un contenido - de monoetilenoxi de 2,15%. Su índice o valor K_{D230} - (una medida de la degradación térmica en aire a 230°C) fué de 0,017% en peso/minuto.

30 En el experimento 2 (en que se empleó BF_3 como

344669



5 catalizador), la estabilización de la masa fundida, -
efectuada de la misma manera que en el experimento 1,-
dió como resultado una pérdida de peso de 12% (96 g en -
bruto; 84,5 g después de estabilización). El copolímero
tenía un peso molecular mucho menos que el del otro co -
polímero, tal como se evidencia por sus índices de fu -
sión LX y LOX, que fueron, respectivamente, de 7,77 y 154.
Su contenido de monoetilenooxi era de 1,88%, y su índice
o valor de K_{D230} era el mismo que el del copolímero que -
10 resultó del experimento 1.

15 Se observará, a partir de los resultados de -
los experimentos comparativos de este ejemplo, que la -
utilización de un catalizador de la clase abarcada por
la fórmula I, específicamente hexafluoruro de trifenil-
metil antimonio, proporciona un producto de polimeri -
zación de oximetileno de mayor peso molecular con menor
cantidad de catalizador, que el peso molecular del pro -
ducto correspondiente obtenido utilizando, en calidad -
de catalizador de polimerización, una cantidad mucho -
20 mayor de trifluoruro de boro cargado en la forma de un -
complejo de BF_3 -di-n-butyl eterato. En el experimento 2-
la cantidad de BF_3 empleado (calculado como BF_3 que no -
ha formado complejo) asciende a 25 partes por millón de
partes de los monómeros cargados, en comparación con -
25 4,8 partes por millón, basado sobre la carga de monó -
meros, de hexafluoruro de trifenilmetil antimonio uti -
lizado en el experimento 1. Este último es el equiva -
lente de solo 0,71 partes por millón de BF_3 , sobre esta
misma base. Estos resultados fueron sorprendentes y no
30 evidentes, y ni podían haber sido predichos de ninguna
manera.

344669



Ejemplos 5 a 27.

Se sigue esencialmente el mismo procedimiento -
que se describe en los ejemplos precedentes, para prepara-
rar otros polímeros de oximetileno (incluyendo homopolí-
5 meros y polímeros binarios y ternarios) a partir de las
siguientes proporciones del monómero o de los monómeros -
especificados, sustancialmente con los mismos resultados.
Los componentes designados para preparar los polímeros -
con un catalizador de la clase abarcada por la fórmula I,
10 específicamente hexacloruro de trifenilmetilantimonio, -
están en partes en peso.

100 de trioxano; 100 de trioxano y 1 de óxido -
de etileno; 100 de trioxano y 2 de 1,4-dioxano; 100 de -
trioxano y 1,5 de óxido de trimetileno; 100 de trioxano,
15 1 de óxido de 1,2-propileno y 0,5 de dióxido de butadieno;
100 de trioxano y 2 de óxido de pentametileno; 100 de trioxa-
no y 1 de óxido de 1,2-butileno; 100 de trioxano y 2 -
de óxido de 1,3-butileno; 100 de trioxano; 2 de óxido de-
etileno y 0,1 de dióxido de vinilciclohexeno; 100 de -
20 trioxano y 2 de tetrahidrofurano; 100 de trioxano, 2 de
óxido de etileno y 2 de tetrahidrofurano; 100 de trioxa-
no, 2 de óxido de etileno y 0,1 de éter de diglicidilo -
de bisfenol A; 100 de trioxano, 2 de óxido de etileno -
y 0,5 de diacetal de malonaldehído y etilenglicol; 100
25 de trioxano, 16,8 de 1,3-dioxolano y 0,5 de óxido de vi-
nilciclohexeno; 100 de trioxano, 2 de óxido de etileno y-
2 de sorbitol triformal; 100 de trioxano, 2,2 de óxido -
de etileno y 0,5 de pentaeritritol diformal; 100 de trioxa-
no, 3 de óxido de etileno y 2 de tetrahidrofurano; 100
30 de trioxano, 2,1 de óxido de etileno y 1,0 de pentaeritri-

344669



5 tol diformal; 100 de trioxano, 2 de óxido de etileno y -
 0,5 de dióxido de vinilciclohexeno; 100 de trioxano, 2 -
 de óxido de etileno y 0,5 de dióxido de butadieno; 100 -
 de trioxano, 2 de óxido de etileno y 0,5 de éter de di -
 glicídilo de resorcina; 100 de trioxano, 12,6 de 1,3-
 -dioxolano y 0,5 de dióxido de vinilciclohexeno; 100 de
 trioxano, 2 de óxido de etileno y 0,3 de triepóxido del
 triálil éter de trimetilolpropano; 100 de trioxano y 50
 de tetrahidrofurano; 100 de trioxano, 25 de óxido de eti-
 10 leno y 25 de tetrahidrofurano.

Se sobreentenderá, desde luego, por parte de
 los técnicos en la materia, que el presente invento no -
 está limitado a los componentes particulares, a las pro-
 porciones de los mismos, y a las condiciones particulares
 15 de polimerización dadas en los ejemplos precedentes a tí-
 tulo de ilustración. Por ejemplo, se pueden utilizar otros
 diversos manantiales de grupos oxialcoholeno, más parti-
 cularmente grupos oximetileno, oxietileno, etc., agentes
 ramificadores de cadena, y catalizadores distintos a -
 20 los indicados en los ejemplos (de los cuales se han dado
 numerosas ilustraciones en la porción de estamemoria an-
 terior a los ejemplos) en lugar de los específicamente -
 indicados en los ejemplos individuales, o además de -
 ellos. Así, en lugar de los catalizadores particulares -
 25 empleados en los ejemplos individuales, se puede utili-
 zar cualquier otro catalizador o combinación de catali-
 zadores de la clase abarcada por la fórmula I para prac-
 ticar el presente invento. Son especialmente útiles aque-
 llos en que la porción aniónica del catalizador es un -
 30 halogenuro (preferiblemente el cloruro o fluoruro) de -
 un elemento del grupo V o de aquellos otros grupos o sub-



grupos de los elementos de la Tabla Periódica de los Elementos de Mendelejev, o de los elementos específicamente citados con sus valencias, indicados en el párrafo que sigue al párrafo en el que aparece la fórmula I.

5 Por lo tanto, se habrá de sobreentender que la descripción detallada precedente está dada solo a título de ilustración y que se pueden efectuar en la misma muchas variaciones sin apartarse del espíritu y alcance del invento.

10 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 16 de Septiembre de 1.966, bajo el número 579.857, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

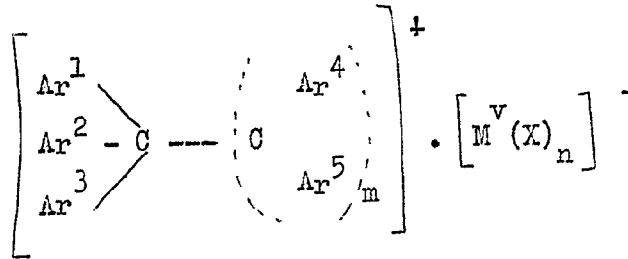
15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1). Un método de producir oximetileno homopolimérico y oximetileno copolimérico por la polimerización catiónica de (a) trioxano y (b) mezclas de trioxano con uno o más monómeros copolimerizables, incluyendo éteres cíclicos, y en que el trioxano constituye al menos el 40% en moles de la mezcla, caracterizado por la mejora que consiste en utilizar, en calidad de catalizador de polimerización catiónica, un compuesto representado por la fórmula general

344669



5

en que Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ y Ar⁵ representan cada uno -
 el mismo o diferente radical arílico; m representa un -
 número entero seleccionado entre 0 y 1; M representa un -
 elemento que no es halógeno que tiene un número atómico
 superior a 4, seleccionado de la Tabla Periódica de los
 Elementos de Mendelejev; v representa la valencia del -
 elemento representado por M; X representa halógeno; y -
 n representa un número entero que corresponde a la va -
 lencia representada por v más 1.

10

15

2). Un método según la reivindicación 1, caracte -
 rizado por la mejora en que el elemento representado -
 por M está seleccionado entre los siguientes, y en que -
 la referencia a "grupo" se refiere a la Tabla Periódica -
 de los Elementos de Mendelejev:

20

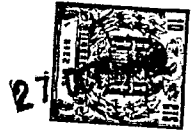
- a) Au⁺¹, Ag⁺¹, Cu⁺², y Au⁺³ del grupo I (b);
- b) Grupo II (b);
- c) Grupo III;
- d) Sn⁺⁴ del grupo IV (a);
- e) Grupo IV (b);
- f) Grupo V, y
- g) Fe⁺³ del grupo VIII.

25

3). Un método según la reivindicación 2, en -
 que los diversos grupos Ar de la fórmula general para -
 el catalizador de polimerización son radicales fenilo,

30

344669



y M representa un elemento del grupo V (a).

4). Un método según la reivindicación 2, en que X representa cloro.

5 X representa fluor.

6). Un método según la reivindicación 3, en que el elemento del grupo V (a) es antimonio.

10 7). Un método según la reivindicación 1, que consiste en utilizar hexafluoruro de trifenilmetil antimonio en calidad de catalizador de polimerización.

8). Un método según la reivindicación 1, que consiste en utilizar hexafluoruro de trifenilmetilantimonio en calidad de catalizador de polimerización.

15 9). Un método según la reivindicación 2, que consiste en utilizar el catalizador de polimerización definido en un método de producir oximetileno copolimérico por la polimerización catiónica de trioxano y uno o más monómeros que son copolimerizables con trioxano, y que incluyen al menos un miembro del grupo que
20 consiste en óxido de etileno, tetrahidrofurano y 1,3-dioxolano.

10). Un método según la reivindicación 9, en que el catalizador de polimerización es hexacloruro de trifenilmetil antimonio.

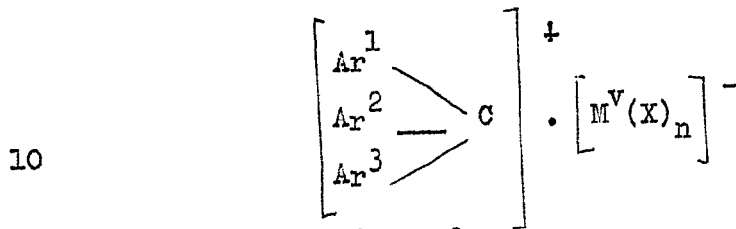
25 11). Un método según la reivindicación 9, en que el catalizador de polimerización es hexafluoruro de trifenilmetilantimonio.

30 12). Un método de producir polímeros que contienen unidades de oximetileno recurrentes, que comprende polimerizar, en contacto íntimo con un catalizador de -

344669



polimerización catiónica, un manantial de dichas unidades seleccionado del grupo que consiste en (a) trioxano y (b) mezclas de trioxano con al menos otro monómero copolimerizable incluyendo un éter cíclico y en que el trioxano constituye al menos 40% en moles de la mezcla, siendo dicho catalizador de polimerización un compuesto representado por la fórmula general



en que Ar^1 , Ar^2 y Ar^3 representan cada uno el mismo o diferente radical arílico; M representa un elemento que no es halógeno que tiene un número atómico superior a 4 y que está seleccionado del grupo V de la Tabla Periódica de los Elementos de Mendelejev; \underline{v} representa la valencia del elemento representado por M; X representa cloro o fluor; y \underline{n} representa un número entero que corresponde a la valencia representada por \underline{v} más 1.

20 13). Un método según la reivindicación 12, en que el manantial de las unidades de oximetileno es una mezcla de trioxano y al menos otro monómero copolimerizable, incluyendo un éter cíclico y en que el trioxano constituye al menos el 60% en moles de la mezcla.

25 14). Un método de preparar un copolímero que contiene grupos oximetileno recurrentes, que comprende copolimerizar una pluralidad de comonómeros incluyendo entre 99,9 y aproximadamente 85 % en moles de trioxano, y entre 0,1, y aproximadamente 15% en moles de un éter cíclico que tiene átomos de carbono adyacentes, en contacto con un hexahalogenuro de trifenilmetilantimonio en

27 OCT



calidad de catalizador de polimerización; y neutralizar la actividad de dicho catalizador al final del período de copolimerización.

5 15). Un método según la reivindicación 14, - en que el hexahalogenuro de trifenilmetilantimonio es hexacloruro de trifenilmetilantimonio, y el éter cíclico que tiene átomos de carbono adyacentes es al menos un miembro del grupo que consiste en óxido de etileno y 1,3-dioxolano.

10 16). Un método según la reivindicación 14, - en que el hexanalogenuro de trifenilmetil antimonio es hexafluoruro de trifenilmetilantimonio, y el éter cíclico que tiene átomos de carbono adyacentes es al menos un miembro del grupo que consiste en óxido de etileno y 1,3-dioxolano.

15 17). Un método de producir oximetileno homopolimérico y oximetileno copolimérico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 OCT. 1961

P. A. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

25

344669