

376858

P.- 44.092

U.S. 3,122,525

E1



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt Main,
República Federal Alemana

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIOXIMETI-
LENOS".

(Clase Internacional C08g)

24.3.70



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de polioximetilenos.

La importancia técnica creciente de los polioximetilenos ha conducido a un gran número de publicaciones y proposiciones concernientes a su producción, tales como, por ejemplo, los Núms. de Patente de EE.UU. 2.844.561 y 2.848.437. La mayoría de los procedimientos que se han dado a conocer utilizan formaldehído monómero como material de partida que es polimerizable en condiciones anhidras con una gran diversidad de catalizadores.

Únicamente se conocían con anterioridad muy pocos procedimientos para la polimerización del formaldehído trímero cíclico, trioxano, a fin de producir polioximetilenos macromoleculares. El uso del trioxano presenta varias ventajas sobre el del formaldehído monómero, las cuales simplifican técnicamente el procedimiento. En tanto que el formaldehído anhidro permanece solamente inalterado durante un tiempo muy reducido incluso a temperaturas bajas debido a la polimerización espontánea, el trioxano se puede almacenar durante un período ilimitado de tiempo y se transporta fácilmente. Tanto la polimerización del formaldehído como la del trioxano deben llevarse a cabo con una exclusión de agua tan completa como sea posible. Si bien la deshidratación y purificación del formaldehído pueden conseguirse únicamente con dificultades y a un coste elevado, la eliminación del agua del trioxano se puede conseguir de un modo sencillo por destilación azeotrópica.

Con anterioridad, únicamente se conocían como iniciadores para la polimerización del trioxano ácidos

376858



de Lewis fuertes, especialmente fluoruros inorgánicos, tales como ácido fluorhídrico, trifluoruro de aluminio, tetrafluoruro de titanio, fluoruro de zinc, fluoruro de antimonio (véase Patente de EE.UU. Núm. 2.795.571) y fluoruro de boro. No obstante, estos catalizadores presentan la gran desventaja de que se unen firmemente a los polioximetilenos producidos, probablemente por un enlace complejo, y únicamente pueden ser separados de los mismos por reprecipitación en presencia de dimetilformamida o por tratamiento de temperaturas altas con álcalis. Estas medidas, sin embargo, conducen a la destrucción de una parte de los polímeros. Por otra parte, si no se separan tales catalizadores, catalizan la despolimerización del polioximetileno a formaldehído monómero durante el subsiguiente moldeo en caliente u otros tratamientos en los cuales el polioximetileno se somete a temperaturas más altas. Como tales fluoruros inorgánicos se utilizan en concentraciones relativamente altas (hasta 2%), la despolimerización de los polioximetilenos producidos a temperaturas elevadas es muy rápida. Por ejemplo, si un polioximetileno no producido con 1% de trifluoruro de antimonio a partir de trioxano fundido a 130°C se calienta a 180°C, se despolimeriza tan rápidamente que se descompone cuantitativamente en 60 minutos.

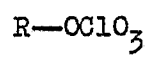
Se encuentran desventajas similares cuando se utilizan cloruros inorgánicos, tales como tricloruro de aluminio, cloruro de zinc y pentacloruro de antimonio, los cuales por sí mismos ejercen una acción catalítica satisfactoria.

De acuerdo con la invención, se ha encontra-

376858



do que pueden utilizarse compuestos orgánicos del ácido
 perclórico con buen éxito para la polimerización del
 trioxano exento de agua. De esta clase de compuestos,
 han demostrado ser particularmente adecuados los anhídri
 dos mixtos de ácido perclórico y ácidos carboxílicos,
 5 así como ésteres de ácido perclórico con alcoholes mono-
 o polivalentes, tales como, por ejemplo, perclorato de
 acetilo, perclorato de benzoílo y perclorato de tert.
 butilo. Los ésteres del ácido perclórico y los anhídri-
 dos mixtos del ácido perclórico con ácidos carboxílicos,
 10 respectivamente, tienen las fórmulas generales siguien-
 tes:



y



donde R y R₁ son los radicales derivados del alcohol y
 del ácido carboxílico empleados para la esterificación o
 la formación de los anhídridos mixtos con el ácido percló
 rico.
 20

Los iniciadores de acuerdo con la invención
 pueden añadirse como tales, pero más convenientemente co-
 mo una mezcla de compuestos equivalentes a partir de la
 cual se produzcan tales iniciadores en las condiciones de
 la polimerización. Ventajosamente, pueden emplearse mez-
 25 clas de sales de ácido perclórico y compuestos orgánicos,
 preferiblemente con un halógeno reactivo. Convenientemen
 te, los componentes se seleccionan de tal manera que se
 produzca una sal de un grado de disociación pequeño a par
 30 tir del halógeno reactivo y el componente metálico de la

376858



sal del ácido perclórico (por ejemplo, cloruro de butilo terciario y perclorato de plata).

Los iniciadores empleados de acuerdo con la invención catalizan igualmente de modo satisfactorio la
5 polimerización catiónica del formaldehído monómero exento de agua. Tal polimerización catiónica presenta varias ventajas sobre la polimerización aniónica normal; por ejemplo, se pueden incorporar en el polímero durante la polimerización agentes de transferencia catiónicos y/o mate-
10 riales copolimerizables.

Los iniciadores según la invención presentan las siguientes ventajas sobre los conocidos anteriormente:

Sólo se requieren cantidades muy pequeñas de
15 iniciador para la polimerización rápida y cuantitativa (por ejemplo, hasta 5 moles de trioxano o formaldehído pueden polimerizarse en nitrobenceno exento de agua por la adición de 10^{-5} moles de perclorato de acetilo).

Los residuos de catalizador no utilizados se
20 pueden separar fácilmente del polioximetileno producido, lavándolo con agua.

Los polímeros producidos poseen una estabilidad térmica satisfactoria. Esta estabilidad es atribuible al muy alto peso molecular de los productos y al tipo
25 especial de los grupos finales que se incorporan en los polioximetilenos a partir de los iniciadores empleados y de las sustancias utilizadas para la terminación del crecimiento de la cadena.

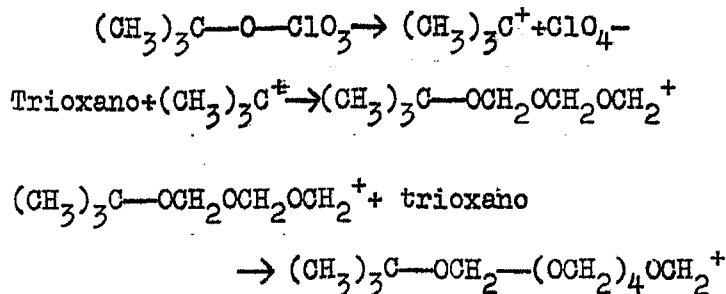
Cuando se utiliza perclorato de butilo terciario como catalizador, la polimerización comienza probable
30

576858



mente de la manera siguiente:

5



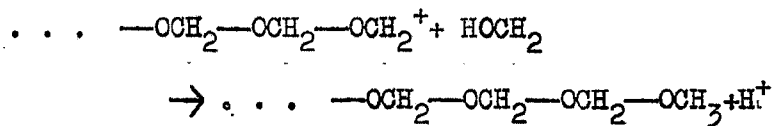
etc.

10 Los grupos finales de butilo terciario que se incorporan en el polioximetileno son, como se sabe, química y térmicamente estables.

15

Es también posible introducir grupos finales estables en el polímero por las sustancias empleadas para terminar el crecimiento de la cadena. Por ejemplo, puede determinarse analíticamente la presencia de grupos finales metoxi en los polioximetilenos cuando la polimerización de los mismos se ha terminado por adición de metanol exento de agua:

20



25

La presencia de agua durante la polimerización ocasiona análogamente limitación del crecimiento de la cadena. Como se obtienen grupos finales OH de baja estabilidad, la estabilidad térmica del polioximetileno producido depende especialmente del contenido de agua de trioxano que se polimeriza. Incluso a un contenido de agua tan bajo como 0,1%, se produce una transferencia de poli-

30

376858



merización apreciable, por la que se producen polioximetilenos de peso molecular bajo y con los grupos finales OH inestables. Como consecuencia, el trioxano empleado ha de contener menos de 1% de agua y preferiblemente menos de 0,1% de agua.

La polimerización de trioxano empleando los iniciadores de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo con trioxano fundido o preferiblemente en disolventes orgánicos inertes exentos de agua, tales como nitrobenzeno, tolueno, benceno, heptano, ciclohexano, cloruro de etileno, y análogos, con agitación. Cuando la polimerización se lleva a cabo en solución, el polioximetileno se produce en forma de un polvo fino que se filtra fácilmente. La concentración del trioxano puede ser la que se desee, pero por razones económicas el límite inferior está próximo al 5% y el superior próximo al 50%, ya que a mayores concentraciones el polímero producido se solidifica en el disolvente.

El formaldehído monómero puede polimerizarse por procedimientos conocidos en los cuales el formaldehído gaseoso, diluído si se desea con un gas inerte, se polimeriza poniéndolo en contacto con un disolvente inerte que contiene al iniciador.

Dependiendo de la pureza del trioxano o del formaldehído empleado, se emplean de 1 a 1000 mg de los iniciadores de acuerdo con la invención por kilogramo del trioxano o de formaldehído. Los iniciadores se añaden a la solución de trioxano como una solución o suspensión preferiblemente diluída, en un disolvente inerte tal como tolueno o nitrobenzeno, con agitación enérgica.

376858



La temperatura empleada afecta solamente a la velocidad de la polimerización. Temperaturas entre aproximadamente 0 y 100°C pueden seleccionarse, por ejemplo, para la polimerización empleando los iniciadores de acuerdo con la invención.

Una vez que se ha alcanzado la conversión deseada, puede terminarse la polimerización por la adición de un pequeño porcentaje en peso de metanol anhidro. Seguidamente puede filtrarse el polímero y lavarse cuidadosamente con agua que contiene una pequeña cantidad de carbonato sódico.

Los iniciadores de acuerdo con la invención son adecuados para la copolimerización de trioxano, así como para su homopolimerización. Por ejemplo, la copolimerización de trioxano con éteres cíclicos, acetales, ésteres y anhídridos, que ha sido ya propuesta, puede iniciarse también por la acción de trazas de los compuestos orgánicos del ácido perclórico de acuerdo con la invención.

Es también posible polimerizar el trioxano con los iniciadores de acuerdo con la invención con la adición de agentes de transferencia de polimerización, tales como éteres acíclicos, acetales, ésteres y anhídridos. Los polioximetilenos producidos por este procedimiento poseen una estabilidad térmica excelente.

Resulta ventajoso efectuar una estabilización adicional de los polioximetilenos obtenidos de acuerdo con la invención contra la autoxidación mediante antioxidantes conocidos, tales como fenil- β -naftil amina.

Los polioximetilenos producidos de acuerdo

376858



con la invención pueden utilizarse para producir objetos con formas determinadas empleando procedimientos normalmente utilizados para los termoplásticos, tales como moldeado por presión, o laminado. Pueden utilizarse también para recubrir objetos. Si se desea, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo también en presencia de materiales que mejoren la estabilidad, las propiedades mecánicas o el tratamiento de los objetos moldeados producidos con arreglo al mismo. Tales materiales adicionales incluyen aquellos plastificantes y estabilizadores que no influyen en el transcurso de la polimerización.

De esta manera, se obtienen objetos moldeados que son tenaces y elásticos, que no se descomponen por los álcalis, que son totalmente estables contra los ácidos, y que únicamente se despolimerizan ligeramente por calentamiento a 180°C durante una hora.

Por supuesto, se pueden añadir a los polioximetilenos producidos de acuerdo con la invención cargas y/o pigmentos, tales como fibras de vidrio, lana mineral o, ventajosamente, cargas activas altamente dispersadas, tales como negro de humo alcalino, óxidos de metales o metaloides, por ejemplo, dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de zirconio y óxido de titanio producidos por conversión de un compuesto volátil de tales metales o metaloides a temperaturas altas en un medio oxidante o hidrolizante.

Los ejemplos que siguen servirán para ilustrar el procedimiento de acuerdo con la invención.



26

Ejemplo 1

Se saturaron 100 g de tolueno anhidro con 1,3,5-trioxano seco a la temperatura ambiente, y se añadieron a los mismos 0,5 mg de perclorato de butilo terciario disueltos en tolueno. Se calentó la mezcla a 40°C, con lo cual se hizo ya apreciable a la precipitación de polioximetileno. Pasados 40 minutos, se terminó la polimerización mediante la adición de 20 cm³ de alcohol absoluto y el polímero resultante se separó por filtración y se lavó con metanol, solución caliente de sosa y acetona, secándose después. El rendimiento fué de 12 g. El polímero funde a 180°C aproximadamente, convirtiéndose en un líquido incoloro y transparente que se descompone muy lentamente en formaldehído monómero.

15

Ejemplo 2

Se preparó una solución anhidra de 26 g de trioxano en 50 cm³ de nitrobenzono y se añadieron a la misma, con ayuda de una jeringuilla de inyecciones, 0,044 mg de perclorato de acetilo en forma de una solución diluída en nitrobenzono. Se dejó en reposo la mezcla con exclusión de humedad del aire, durante 40 horas a la temperatura ambiente. Se dió entonces por terminada la polimerización mediante la adición de 10 cm³ de metanol anhidro, y se separó el polímero por filtración. Después de lavar con éter y solución acuosa de bicarbonato para separar el disolvente y los residuos del iniciador, se obtuvieron 13 g de un polioximetileno blanco, inodoro y finamente pulverizado. Por fusión de tal polvo en atmósfera de nitrógeno sin ulterior estabilización, se encon-

20

25

30

376858



tró que la velocidad de descomposición térmica era de 0,6% en peso por minuto a 180°C.

Ejemplo 3

5 Se mezclaron 19,4 g de trioxano, 50 cm³ de nitrobenceno, 2,2 g de γ -butirolactona y 0,88 mg de perclorato de acetilo,, en el orden indicado, a 35°C. La polimerización se inició inmediatamente y se terminó 45 minutos después por adición de metanol anhidro y filtración
10 del polímero. Se recuperaron 3,5 g de polímero, la mitad de los cuales estaban constituidos por un copolímero de polioximetileno y γ -butirolactona, de excelente estabilidad térmica. Esta porción estable del producto polímero
15 perdió sólo menos de 0,1% en peso por hora durante el calentamiento a 190°C en atmósfera de nitrógeno. El punto de fusión del copolímero es 151-153°C.

Ejemplo 4

20 Se descompusieron térmicamente 30 g de p-formaldehído neutro, y los gases resultantes se absorbieron en 100 cm³ de tolueno absoluto a -50°C. Se añadieron gota a gota 10 mg de perclorato de butilo terciario (también en forma de solución en tolueno) a tal solución, con
25 agitación. Se inició inmediatamente la polimerización, que se terminó 50 minutos después mediante adición de 10 cm³ de metanol absoluto. Después de filtrar, lavar y secar, se obtuvieron 10 g de polioximetileno.

Ejemplo 5

30 Se disolvieron 26 g de trioxano anhidro puro

376858



en 90 g de nitrobenzeno anhidro. Se añadieron, con agi-
tación 2,2 mg de perclorato de benzóilo, disueltos en
0,5 cm³ de nitrobenzeno. La polimerización se inició in-
mediatamente a 20°C. Pasados 4 minutos, se había alcan-
5 zado una conversión del 40%. Al cabo de 60 minutos, la
conversión era casi cuantitativa. El polímero se recupe-
ró como se ha descrito en el Ejemplo 2.

Ejemplo 6

10 Se disolvieron 23 g de trioxano anhidro puro
y 19 g de 1,3-dioxolano anhidro puro en 90 g de nitroben-
ceno absoluto. La copolimerización de trioxano con dio-
xolano se inició mediante la adición de 1,5 mg de perclo-
rato de acetilo, disueltos en 0,5 cm³ de nitrobenzeno.
15 Al cabo de 24 horas a 35°C, se dió por terminada la copo-
limerización y se aisló el producto como se ha descrito
en el Ejemplo 2. El rendimiento fué de 22 g. de un copo-
límico blanco cristalino, que estaba constituido princi-
palmente por unidades de oximetileno. Por calentamiento
20 a 190°C en atmósfera de nitrógeno, el peso del polímero
disminuyó sólo en un 10% durante 10 horas.

Otros compuestos alcohólicos adecuados como
componentes de los ésteres del ácido perclórico que son
aplicables para el procedimiento de la invención son los
25 siguientes alcoholes: alcohol isopropílico, sec-butílico,
tert-butílico, ciclohexílico, bencílico, difenilmetílico,
2-fenilisopropílico, ciclohexanodiol, butanodiol y alco-
holes polímeros tales como el poli(alcohol vinílico) y el
poli(alcohol alílico). Para preparar los iniciadores de
30 ésteres es ventajoso emplear los alcoholes en forma de

376858



sus halogenuros y hacerlos reaccionar con sales del ácido perclórico, especialmente con perclorato de plata.

Entre los numerosos ácidos orgánicos, son especialmente adecuados ácidos alifáticos, pero también pueden utilizarse ácidos aromáticos, p. ej., los ácidos acético, propiónico, caproico, benzoico, fenilacético, malónico, succínico, adípico, ftálico, terftálico, y poliacrílico.

Los ácidos se utilizan preferiblemente como halogenuros de acilo en la reacción con una sal del ácido perclórico para formar los anhídridos mixtos.

15

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presenta para que sea objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la producción de polioximetilenos, que comprende polimerizar un compuesto de formaldehído esencialmente libre de agua seleccionado del grupo que consiste en formaldehído monómero y trioxano, en contacto con una cantidad catalítica de un iniciador seleccionado del grupo que consiste en (1) ésteres orgánicos de ácido preclórico y (2) anhídridos mezclados del ácido perclórico y un ácido carboxílico orgánico,

376858

26



siendo dicho ácido perclórico y dicho ácido carboxílico orgánico los componentes ácidos de dichos anhídridos mezclados.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la cantidad de dicho iniciador está comprendida entre 1 y 1000 mg por kg de compuesto de formaldehído empleado.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C.

4.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha polimerización se lleva a cabo en un disolvente orgánico libre de agua, inerte.

15 5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el compuesto de formaldehído polimerizado es trioxano.

6.- Un procedimiento para la producción de polioximetilenos.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 MAR. 1970

25

P.A.

Alberto de Elizaburo
Por Poder

376858