

376859

P.- 44.093

Brit. Nr.  
961.943  
EL

30 MAR



**Memoria descriptiva**

376859

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 POLIOXIMETILENOS  
TERMICA Y QUIMICAMENTE ESTABLES"  
(Clase Internacional C08g)



30 MAR 1970

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de polioximetilenos, térmica y químicamente estables.

5 Es sabido que el formaldehído monómero puede polimerizarse a polioximetilenos de elevado peso molecular, en un medio líquido, neutro, y en ausencia de agua, con iniciadores iónicos, como por ejemplo aminas alifáticas o aromáticas (Véase la Memoria Descriptiva Británica Nº 744.336 y H. Staudinger y W.Kern, "Die hochmolekularen organischen Verbindungen" páginas 280-287, 1932) o, 10 por ejemplo, sales de amonio cuaternario o trifenil-fosfina (Véase la Memoria Descriptiva Británica Nº 796.863). Estos polioximetilenos pueden obtenerse con pesos moleculares muy diferentes, correspondiendo a las especiales 15 condiciones de tratamiento. Los pesos moleculares pueden estar comprendidos entre 5000 y 500.000 y aún más. Las investigaciones llevadas a cabo sobre estos formaldehídos polímeros, han puesto de manifiesto que constan de miembros de cadena ....  $\text{CH}_2 - \text{O}$  .... . El extremo de la cadena está siempre formado por grupos OH terminales. 20

Además, el trioxano puede convertirse, con catalizadores iónicos, tales como, por ejemplo, trifluoruro de antimonio, fluoruro de zinc, ácido fluorhídrico y otros, en polioximetilenos de elevado peso molecular (Véase la Patente de EE.UU. Nº 2.795.571). 25

También ha sido propuesto, para la producción de polioximetilenos, polimerizar formaldehído monómero en presencia de un compuesto sulfurado, con el elemento estructural  $=\text{N} - \text{CSS}^-$ . Otra proposición concierne a la 30 polimerización de formaldehído anhídrido en presencia de

376859

30 MAR 1951



azufre, suspendido o disuelto en hidrocarburos saturados clorados, anhidros.

5 Sin embargo los polímeros obtenidos de esta forma son inestables, tanto térmica como químicamente, ya que, aparentemente, los grupos terminales introducidos por estos métodos en las cadenas de polímero, solamente son capaces de comunicar a las macromoléculas una estabilidad inadecuada, y al calentar a 150°C, tiene lugar una despolimerización.

10 La despolimerización térmica puede evitarse si los grupos hidróxilo terminales se hacen reaccionar químicamente con reactivos adecuados. En estos procedimientos de reacción de los grupos terminales se incluye, por ejemplo, la eterificación con alcoholes en presencia de ácido sulfúrico (Véase la Patente de EE.UU. Nº 2.512.950) o  
15 con acetales en solución ácida (Véase la Patente Británica Nº 570.884). Además, se sabe desde hace largo tiempo, convertir los grupos OH terminales, con sulfato de dialcohilo, en grupos éter, térmicamente estables (H. Staudinger y W. Kern, "Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, páginas 280 - 87, 1932). También es conocido el esterificar los grupos hidroxilo terminales de los polioximetilenos, con anhídridos de ácido (Véase la Patente Británica Nº 770.717).

25 Según estos procedimientos, los grupos hidroxilo terminales de los polioximetilenos preparados, se hacen reaccionar en una etapa de trabajo, suplementaria.

30 Se conoce, además, el llevar a cabo la polimerización del formaldehído, mediante la elección de agentes de transferencia adecuados, de tal manera que las cadenas



de polioximetileno formadas incorporan grupos terminales que hacen que las macromoléculas sean, al menos parcialmente, térmicamente estables (Véase, por ejemplo, la Patente Británica Nº 796.863).

5 También han sido propuestos, procedimientos en los que se forman, ya durante la polimerización, polioximetilenos térmicamente estables, en los que, por consiguiente, resulta superfluo una estabilización suplementaria adicional. Conforme a uno de estos procedimientos,  
10 el formaldehído monómero o el trioxano se copolimerizan con diferentes monómeros heterocíclicos, por ejemplo, el 1,3-dioxolano; con un copolímero tal, la sucesión de unidades oximetilénicas está interrumpida por unidades, térmicamente estables, situadas en diversos lugares de la macromolécula, parándose la degradación térmica en estas unidades,  
15 térmicamente estables.

La presente Invención proporciona un procedimiento para la producción de polioximetilenos, térmica y químicamente estables, mediante polimerización de oligómeros  
20 del formaldehído, anhidros, de baja magnitud molecular, en el que la polimerización se efectúa en presencia de éteres acetales o cetales, alifáticos o aril-alifáticos, como sustancias de transferencia, cuyos éteres, acetales o cetales, contienen la unidad estructural  $R - O - R^1$  una  
25 o varias veces, en donde R y  $R^1$  representan radicales orgánicos iguales o diferentes.

Se prefiere utilizar compuestos que contienen la unidad estructural  $\rightarrow C - O - C \leftarrow$  en una disposición  
30 cíclica y que contienen también, al menos un enlace carbono-carbono en el heterociclo, pero no otro heteroátomo, o

**376859**

30 MA



sustancias polímeras que contienen la unidad estructural  
→ C - O C ← varias veces, y tienen un grado de polimerización de 10 y superior.

5 Es posible, asimismo, utilizar en lugar de algunos o todos los oligómeros de formaldehído, una sustancia que desprenda formaldehído, como el dietil-formal. En lugar de un elemento de transferencia homopolimérico como por ejemplo, el poli(metacrilato de metilo), el propio elemento de transferencia puede ser un copolímero, por ejemplo, de metacrilato de metilo y estireno. Las sustancias de transferencia poliméricas, sin embargo, no deben contener, o contener solamente una cantidad muy pequeña, de hidrógenos activos (por ejemplo grupos carboxilo), grupos hidroxilo, ó grupos amídicos ácidos), si no, la transferencia de la polimerización tiene lugar, asimismo, sobre  
10 estos grupos, con lo que se forman grupos hidroxilo terminales, inestables.

15 Como monómero en la polimerización se utiliza, preferentemente, trioxano anhidro. El oligómero o bien se coloca inicialmente en el recipiente de reacción o se suministra continuamente durante la reacción. La relación de mezclado entre los elementos de transferencia monomérico y polimérico puede variarse entre 1 : 10 y 1 : 0,01 partes en peso.

25 Las temperaturas de reacción más favorables son las comprendidas entre -20°C y + 160°C. Tanto la temperatura como la elección del disolvente y de la concentración vienen determinadas, en gran manera, por la solubilidad del elemento de transferencia polimérico. Además, resulta  
30 ventajoso trabajar bajo condiciones de reacción tales, que

30 MAR 1970



el producto que se forma parezca, todavía, en solución o solo precipite gradualmente.

Son ejemplos de los agentes de transferencia poliméricos según la Invención, que tienen grupos  $\rightarrow C - O - C \leftarrow$  reactivos y pueden subdividirse en cuatro grupos,

1) Eteres poliméricos (por ejemplo poli(óxido de propileno), poli(éter isopropil vinílico)),

2) Acetales poliméricos, que son térmicamente estables por si mismos (por ejemplo poli(vinil butiral)),

3) Esteres poliméricos (por ejemplo poli(acetato de vinilo), poli(metacrilato de metilo) acetobutirato de celulosa, policarbonato, poli(tereftalato de etileno)

4) Anhídridos poliméricos (por ejemplo anhídrido adípico polimérico)

Para la polimerización del trioxano se prefiere utilizar compuestos que contengan la unidad estructural  $\rightarrow C - O - C \leftarrow$ , en disposición acíclica.

El empleo del trioxano para la producción de polioximetilenos, ofrece, técnicamente, considerables ventajas ya que el trioxano es una sustancia sólida a temperatura ambiente y fácil de manejar. Una ventaja adicional del trioxano es su extremadamente bajo contenido en agua; además, la polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas. El empleo de trioxano en asociación con las sustancias de transferencia, según la Invención, es también ventajoso, por que la reactividad del trioxano se corresponde, sustancialmente, con la del agente de transferencia. Por este medio se saca un mejor partido de la sustancia de transferencia presente, durante la polimerización,



30 MAR 1970

y los agentes de transferencia no han de ser añadidos en un exceso considerable respecto al efecto deseado, como es el caso cuando se polimeriza formaldehído monómero.

5 Son agentes de transferencia adecuados, según la Invención, los éteres con radicales orgánicos alifáticos o aromáticos y también éteres cicloalifáticos o insaturados; asimismo son adecuados todos los acetales y cetales, así como también los ésteres y anhídridos de ácidos orgánicos.

10 Las sustancias se incorporan en las macromoléculas como grupos terminales acetálicos, semejantes a éteres. Tales compuestos pueden ser:

15 Eteres alifáticos, como éter diisopropílico, éter metil bencílico, éter dibencílico, éter dialílico, éter clorometílico, anisol, óxido de difenilo, éter ciclohexil metílico, éter butil fenílico, y acetales tales como dimetil-formal, dietil-formal, dietil-acetal o también compuestos cíclicos, como glicol-formal, propanodiol-formal, 1,3-dioxacicloheptano, y tetrahidrofurano.

20 Los éteres acetales y cetales, ésteres o anhídridos de ácidos carboxílicos se utilizan solos o en mezcla, unos con otros, en la polimerización.

25 Se ha encontrado, además, que los polioximetilenos están sometidos a una degradación debida a auto-oxidación a temperaturas relativamente elevadas (superiores a unos 170°C). Sin embargo esta degradación puede evitarse en gran manera añadiendo anti-oxidantes que son conocidos "per se", tales como los utilizados, por ejemplo, con caucho, polietilenos y polipropileno. Por este medio, la estabilidad térmica conseguida mediante la introducción de  
30 los grupos terminales acetálicos, semejantes a éteres, se

30 MAR 1970

mejora aún más sustancialmente.

5 Para la polimerización es posible partir de algunos oligómeros del formaldehído, tales como el trioxano. Puede polimerizarse una solución de trioxano en un disolvente orgánico, con la adición de un iniciador y de las sustancias de transferencia, según la Invención, o uno de los reactivos, por ejemplo el trioxano o el catalizador, puede introducirse por medio de un gas portador, inerte, en la mezcla preparada de los reactivos. Sin embargo  
10 con todas las formas de la reacción, es necesario asegurarse de que todos los reactivos se utilizan en forma sustancialmente anhidra. La polimerización puede efectuarse de la manera habitual, a temperatura ordinaria o ligeramente elevada. Para la polimerización del trioxano se prefiere  
15 utilizar temperaturas comprendidas entre  $-100$  y  $+160^{\circ}\text{C}$ .

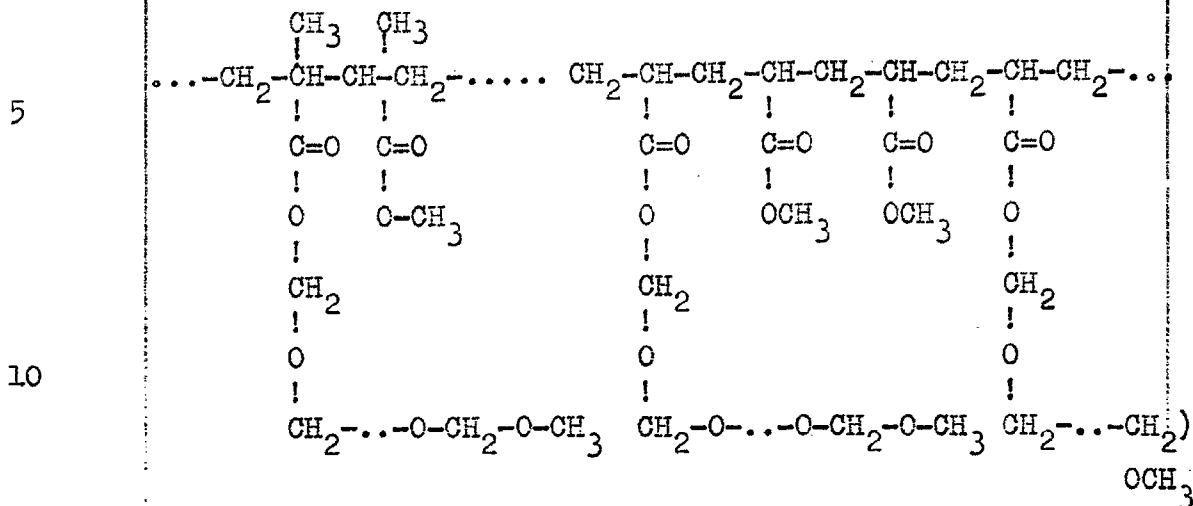
El polímero que se separa se libera de las pequeñas cantidades de fracciones de peso molecular bajo y de residuos de iniciador, mediante lavado con metanol y extracción con solución diluida de hidróxido sódico.

20 Es ventajoso controlar la polimerización mediante las relaciones de concentración adecuadas, el disolvente y la temperatura de manera que tenga lugar el número mayor posible de etapas de transferencia, sobre cada molécula polimérica de transferencia.

25 Por ejemplo, si tres cadenas polioximetilénicas que crecen, han sido transferidas, sucesivamente, a una molécula de poli(metacrilato de metilo) estas tres cadenas polioximetilénicas han llegado a quedar, ahora, interconectadas por la molécula de poli(metacrilato de metilo); par-  
30 tiendo de las tres cadenas en crecimiento, se forman segmen

30 MAR 1970

tos de una molécula aislada más larga (I) que se designa como "polímero injertado":



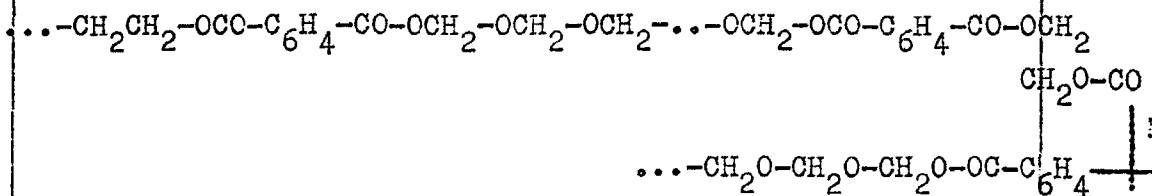
Este tipo (I) de polímeros ramificados, en el que los segmentos polioximetilénicos están "injertados", como cadenas laterales, en la cadena principal introducida como elemento de transferencia, se forma siempre que los grupos -C-O-C- reactivos del elemento polimérico de transferencia estén presentes en cadenas laterales (por ejemplo, metacrilato de metilo, poli(acetato de vinilo), acetobutirato de celulosa, poli(éter isopropil vinílico).

Si el grupo -C-O-C- reactivo está contenido en la cadena principal del elemento polimérico de transferencia (como por ejemplo en el poli(tereftalato de etileno), policarbonato, polianhidrido, poli(óxido de propileno) y otros), entonces, después de una reacción de transferencia repetida, se forma un segundo tipo de polímeros (II), que es semejante a un copolímero de bloque:

376859



30 MAR 1979



5 De esta manera se obtiene un polímero lineal no ramificado, en el que los segmentos polioximetilénicos alternan con segmentos de poliéster. Los segmentos polioximetilénicos que están protegidos, así, por segmentos de poliéster, son térmicamente estables.

10 Finalmente ha de mencionarse, asimismo, un tercer tipo posible, que consta de formaldehído monomérico o de trioxano y de un polímero policíclico que contiene grupos -C-O-C- cíclicos. Un ejemplo de éste es el poli(vinil butiral). Si este acetal polimérico cíclico se encuentra  
 15 presente cuando se polimeriza el oligómero del formaldehído, se obtienen polímeros reticulados, insolubles e infusibles. Sin embargo, si el número de las cadenas polioximetilénicas que crecen por término medio sobre una molécula de poli(vinil butiral), se mantiene bajo, mediante condiciones experimentales adecuadas, se obtienen también a  
 20 quí, polímeros térmicamente estables que pueden tratarse mediante fusión por presión, o a partir de la solución.

El procedimiento, como resultado, rendimientos  
 25 cuantitativos. Los pesos moleculares de los polímeros pueden variarse dentro de amplios límites, mediante la dosificación adecuada de los agentes de transferencia de cadena. De esta forma puede ajustarse el punto de reblandimiento como se desee. Los polioximetilenos pueden degradarse por cualquiera de los tres mecanismos de degradación  
 30 diferentes que siguen:

376859

30 MAR. 1970



5 1.- Al calentar polioximetilenos con grupos hidroxilo terminales, se separa rápidamente formaldehído monomérico, a la manera de una reacción aseguradora deslizante, desde uno de los extremos de la cadena (de manera análoga a la descomposición térmica de los semi-acetales de bajo peso molecular en aldehído y alcohol).

10 2.- Como segundo mecanismo para la degradación térmica de los polioximetilenos, en presencia de oxígeno, ha de mencionarse la auto-oxidación. A temperaturas superiores a 160°C, aproximadamente, adquiere gran importancia independientemente de los grupos terminales que tenga el polioximetileno. Por exposición a la luz, tiene lugar, ya, una degradación de los polioximetilenos por auto-oxidación a temperaturas bajas.

15 Se supone que un grupo metileno, situado en una posición media, está sometido a un ataque completo y la cadena polioximetilénica se rompe entonces por esta posición. Las dos secciones rotas formadas por ello, son inestables y se despolimerización rápidamente proporcionando  
20 formaldehído monomérico.

25 La degradación de los polioximetilenos por auto-oxidación, puede disminuirse en gran manera, de forma conocida, mediante la adición de anti-oxidantes tales como los que se han venido utilizando desde hace largo tiempo para la estabilización de otros polímeros.

30 3.- El desdoblamiento de una cadena polioximetilénica en dos fracciones, puede tener lugar también, finalmente, debido a hidrólisis ácida (acidolisis). Una vez que un enlace acetálico, situado en una posición intermedia, se rompe de esta forma, las fracciones inestables que

30 MAR



se forman así, pueden, de nuevo, despolimerizarse rápidamente dando formaldehído monomérico.

El principio de la Invención consiste en que la sucesión de enlaces acetálicos.

5 ( . . . - O - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> - ..... )  
existente en los polioximetilenos, se rompe en varios lugares, en la cadena de polímero, mediante enlaces - C - C-. Esto se consigue mediante copolimerización del formaldehído o el trioxano con comonómeros adecuados.

10 Si uno de tales copolímeros copolimetalénico-polioximetilénico comienza a degradarse, según uno de los tres mecanismos, independientemente de si esto ocurre en los grupos hidroxilo terminales de un glicol polioximetilénico, según 1, o en los extremos inestables de las dos  
15 fracciones formadas por el desdoblamiento de un enlace acetálico en posición intermedia, según 2 y 3, tal degradación para rápidamente, tan pronto como uno de los enlaces -C-C- es alcanzado, después de haberse desdoblado varias moléculas de formaldehído. Ninguno de los métodos de despolimerización conocidos, que se han descrito, puede avanzar más allá de una de tales unidades -C-C-.

20 Se aprecia que aún con un contenido pequeño en comonómero, y un peso molecular tan bajo, tales copolímeros tienen grandes ventajas sobre los polioximetilenos homopoliméricos.

25 Una importante ventaja adicional del método según la Invención, es que el polioximetileno terminado, estable, puede ser obtenido en una sola etapa de trabajo, partiendo del monómero.

30 Es evidente que es permisible, asimismo, intro-

30 MAR



ducir grupos terminales, térmicamente estables, mediante uno de los métodos conocidos, además del método de estabilización de polioximetilenos mediante copolimerización, conforme a la Invención.

5                   Esta se aplica, particularmente, con respecto al empleo de agentes de transferencia de polimerización adecuados, tales como acetales, mediante lo cual el copolímero se provee con grupos éter terminales, químicamente estables, igualmente en la misma etapa de trabajo. Pueden  
10 utilizarse de 0,001 a 50 partes en peso, de sustancia de transferencia, por 100 partes en peso de la sustancia a polimerizar.

Las excelentes propiedades mecánicas y físicas de los polioximetilenos están influidas solo ligeramente por la incorporación de unidades de comonomero del orden  
15 de magnitud de 1 mol%. Aun cuando un contenido tal en comonomero es habitualmente suficiente para estabilizar los polioximetilenos, sin embargo puede ser ventajoso, asimismo, para ciertos usos causar una modificación de las  
20 propiedades físicas de los polioximetilenos mediante la incorporación de más unidades de comonomero, por ejemplo, 10 moles % o aún más.

Los polioximetilenos según la Invención pueden tratarse mediante los métodos habituales para los termo-  
25 plásticos para obtener elementos formados, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, prensado o laminado, o pueden utilizarse para recubrir artículos. En ciertos casos, el procedimiento de la Invención puede también llevarse a  
cabo en presencia de aquellas sustancias, conocidas "per-  
30 se", que mejoran el tratamiento y/o la estabilidad y/o las

376859

30 MAR



propiedades mecánicas de los elementos conformados o moldeados. Estas incluyen aquellos plastificantes y estabilizantes que no interfieren con el curso de la polimerización.

5

De esta manera, se obtienen elementos conformados que son resistentes y elásticos, que no son degradados por los álcalis, que son bastante resistentes a los ácidos y que se despolimerizan, solo en un grado ligero, al calentarse a 180°C durante 1 hora.

10

Como es lógico, es posible añadir cargas y/o sustancias colorantes, como fibras de vidrio, lana mineral o, más concretamente, cargas activas muy dispersas, tales como negro de humo alcalino, óxidos de metales, o metaloides, como óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio o dióxido de silicio, que se obtienen haciendo reaccionar compuestos volátiles de estas sustancias, a temperaturas relativamente elevadas, en un medio oxidante o hidrolizante.

15

20

La Invención se ilustra, además, mediante los Ejemplos siguientes.

#### EJEMPLO 1

25

Se funden 1000 partes en peso de trioxano anhídrido y se añaden 50 partes, en peso, de éter diisopropílico. Después de añadir 10 partes en peso de pentacloruro de antimonio se hace reaccionar la mezcla, casi cuantitativamente hasta un polioximetileno que, después de eliminar el iniciador por medio de solución de hidróxido sódico y después de añadir el 2% en peso, de fenil- $\beta$ -naftilamina, solamente pierde a 180°C unas pocas partes por mil y por hora, de su peso. El polioximetileno así obtenido tampoco se modifica

30

30 MAR. 1970



por calentamiento con álcalis y tiene una estabilidad considerable respecto a los ácidos.

EJEMPLO 2

5 Se disuelven en 100 partes en peso de cloruro de metileno, 50 partes en peso trioxano anhidro y 3 partes en peso de dietil formal, y después se añade 1 parte en peso de eterato de fluoruro de boro. Se forma un polioximetileno que, después de tratado, pierde, por hora, menos de 1 parte por mil, a una temperatura de 180°C.

10

EJEMPLO 3

Si el dietil-formal del Ejemplo 2 se reemplaza por el formal cíclico, 1,3-dioxacicloheptano, se obtienen similarmente, polioximetilenos estables.

EJEMPLO 4

15

Se calentaron 3 partes de trioxano 1 parte de tetrahidrofurano junto con 0,5 moles% de trifluoruro de antimonio, durante 15 horas en un tubo-bomba, a 100-110°C. Se formó un polímero blanco, cristalino, no pegajoso, con un rendimiento que fué, sustancialmente, cuantitativo. El polímero constaba, predominantemente, del copolímero térmicamente estable de trioxano y de tetrahidrofurano, y después de añadir un indicio de fenil- $\beta$ -naftilamina, perdió menos del 1% de su peso, por hora, a 180°C.

20

EJEMPLO 5

25

Se disolvieron en 50 ml de cloruro de metileno, 20 g de trioxano anhidro y 2,0 g de 1,3-dioxolano. Se comenzó la polimerización añadiendo yodo elemental, puro. Después de dejar estar durante 15 horas a temperatura ambiente, se habian formado 7 g de un polímero, y éste se aisló por filtración, se lavó y secó. El punto de fusión

30

376859



30 MAR 1970

del copolímero de trioxano y dioxolano, de alto peso molecular, se estableció como 146°C. Al calentar a 200°C en atmósfera de nitrógeno, el 12% del polímero se descompuso rápidamente. El resto fué térmicamente estable y perdió, solamente, el 0,4% en peso, por hora, a 200°C.

#### EJEMPLO 6

Se disolvieron, a 20°C, en 10 ml de cloruro de metileno, 8 g de trioxano anhidro y 2 g de  $\beta$ -propiolactona. Una solución diluida de eterato de fluoruro de boro en cloruro de metileno, se introdujo lentamente, gota a gota, en esta solución, hasta que el comienzo de la polimerización se hizo evidente, observando la turbidez de la mezcla. Después de completar la reacción el polímero, filtrado con succión, se liberó del fluoruro de boro adherido mediante ebullición con éter dietílico.

El punto de fusión del copolímero así obtenido fué de unos 120°C. Tenía una estabilidad térmica muy buena, aún a temperaturas elevadas; después de una descomposición rápida del 5% en peso de fracciones inestables, el copolímero del trioxano y la propiolactona (al cual se había añadido, como antioxidante, el 1% en peso de fenil- $\beta$ -naftilamina) mostró una pérdida en peso de, solamente, el 0,05%, por minuto, a 180°C, en el aire.

#### EJEMPLO 7

Se disolvieron en 100 ml de nitrobenzono seco, 38,8 g de trioxano anhidro y 6,5 g de estireno anhidro. Se añadieron a esta solución 0,50 mg de eterato de trifluoruro de boro disueltos en 10 ml de nitrobenzono. Tuvo lugar una polimerización rápida y ésta se paró después de unos minutos añadiendo metanol que contenía agua. El po-

30 MAR. 1971



límero se lavó completamente y se secó. El copolímero blanco, cristalino, tenía un punto de fusión de 153-154°C. El análisis mostró un contenido en comonomero de 2,7 moles de óxido de estireno por 100 moles de CH<sub>2</sub>O. La descomposición térmica, a 200°C, bajo nitrógeno, mostró que hasta el 70% del polímero obtenido era térmicamente estable, sin tratamiento posterior alguno (pérdida en peso, por hora, menos del 0,6% en peso).

Si se polimeriza trioxano en ausencia del comonomero (óxido de estireno) se forma un polioximetileno que es, desde el punto de vista térmico, completamente inestable.

#### EJEMPLO 8

Se disolvieron en 100 ml de nitrobenzeno, 42 g de trioxano anhidro y 16,8 g de 4-fenil-1,3-dioxano. Se utilizó como iniciador de la polimerización, eterato de trifluoruro de boro. Se formó un copolímero que tenía un punto de fusión de 158-160°C, después de haber sido tratado de la forma habitual y que estaba constituido de 0,7 moles % (respecto a -CH<sub>2</sub>O-) de 4-fenil-1,3-dioxano. La fracción del copolímero, térmicamente estable, fué de 75,8%, medida a 200°C en atmósfera de nitrógeno. Esta fracción estable perdió menos del 0,1% de su peso, por hora, bajo las condiciones indicadas.

#### EJEMPLO 9

Se hizo que se polimerizaran 38 g de trioxano y 5,4 g de carbonato de 1,2-propilenglicol, disueltos en 100 ml de nitrobenzeno, añadiendo 20 mg de eterato de trifluoruro de boro. Después del tratamiento habitual, se obtuvo un copolímero que fundió a 161-162°C. En el ensayo de



30 MAR 1970

estabilidad térmica, el copolímero perdió, inicialmente, el 0,8% de su peso, por minuto, en atmósfera de nitrógeno, a 190°C, pero la pérdida de peso pronto se redujo a una fracción del valor inicial indicado.

5

#### EJEMPLO 10

Se disolvieron en 100 partes en peso de cloruro de metileno, 50 partes en peso de trioxano anhidro y 3 partes en peso de 1,3-dioxacicloheptano, y después se añadió 1 parte en peso, de eterato de trifluoruro de boro.

10

Se formó un polioximetileno que, después de tratamiento, perdió por hora, menos de una parte por mil, a una temperatura de 180°C.

#### EJEMPLO 11

Se disolvieron, a 100°C, en 50 ml de tolueno anhidro, 12 g de trioxano anhidro y 1 g de poli(vinil butiral). Se introdujeron gota a gota, en la solución, mientras se agitaba, 180 mg de eterato de trifluoruro de boro disueltos en tolueno. Después de terminar la reacción, se enfrió el lote a temperatura ambiente, se filtró el polímero blanco precipitado, y se lavó con metanol, solución de sosa caliente y agua. El polímero injertado, soluble, obtenido de esta forma, fundía a unos 165°C, con descomposición apreciable, formando un líquido transparente. Sin estabilización posterior, solamente se descompone en una proporción del 1,0% en peso, aproximadamente, por minuto, aún a 190°C, bajo nitrógeno.

15

20

25

30

Si se disuelve poli(vinil butiral) en la relación 1 : 2, en trioxano fundido, el lote puede transformarse cuantitativamente en un polímero semejante a caucho, añadiendo algo de eterato de fluoruro de boro. Sin embargo,

30 MAR 1970



este polímero está completamente reticulado y, por consiguiente, es tanto insoluble como infusible.

#### EJEMPLO 12

5 Se disuelven a 130°C en 120 g de nitrobenzeno anhidro, 20 g de trioxano anhidro y 1 g de poli(tereftalato de etileno). Se comienza la polimerización mediante 120 mg de eterato de trifluoruro de boro. El polímero obtenido después de un tiempo de reacción de 10 minutos, a 130°C, se filtra después de enfriar la solución. Mediante 10 cristalización fraccionada del polímero, en dimetil formamida caliente, no es posible aislar cantidades apreciables cualesquiera, de homopolímeros. Con una fracción reprecipitada repetidamente, se determinó analíticamente un contenido en poli(tereftalato de etileno) del 25% en peso. 15 Esta fracción tiene un punto de fusión de 220 - 225°C. Al fundir, algo del copolímero injertado se descompone rápidamente. Sin embargo, la mayor parte muestra una excelente estabilidad térmica y puede tratarse proporcionando elementos formados o moldeados de calidad mecánica alta.

#### EJEMPLO 13

20 Se disuelven en 80 ml de nitrobenzeno anhidro, 4 g de policarbonato de 4,4'-dihidroxi-fenil-2,2-propano y 50 g de eterato de fluoruro de boro. Se añaden 16 g de trioxano anhidro, durante un período de 15 minutos a 110°C. 25 Después de esto se agita la solución durante otros 15 minutos a 110°C; después se enfría, se filtra el polímero y se lava completamente con éter, metanol, agua, y acetona. Para su purificación adicional, se recristaliza dos veces en dimetil formamida caliente. Se obtienen 18 g de un polímero blanco, finamente pulverizado y cristalino, que funde 30

30 MAR. 1970



a 125 - 130°C.

Con objeto de comparar la estabilidad térmica del copolímero injertado, obtenido de esta forma, con la del polioximetileno homopolimérico de punto de fusión 180°C se sometió a descomposición térmica, sin estabilización adicional, a 190°C bajo nitrógeno. La pérdida en peso a esta temperatura fué de 0,6% en peso, por minuto. Se sabe que el trioxano homopolimerizado descompone, cuantitativamente a 190°, normalmente ya después de 30 minutos.

EJEMPLO 14

Se disuelven a 110°C, en nitrobenzeno anhidro, 4 g de poli(metacrilato de metilo) de peso molecular medio, 4 g de trioxano anhidro y 100 mg de eterato de trifluoruro de boro. Durante un período de 20 minutos, se añaden sucesivamente otros 12 g de trioxano y 100 mg de eterato de trifluoruro de boro. Después de agitar adicionalmente a 110°C, durante 10 minutos, se enfría la mezcla de reacción y el precipitado polimérico se lava completamente con agua, se extrae mediante ebullición con éter, y se seca.

El rendimiento es de 1,4 g de un polímero blanco, cristalino, cuyo punto de fusión está en la región de 140°C.

La velocidad de descomposición del polímero injertado, es, por término medio, de 1% en peso por minuto, durante los primeros 30 minutos a 190°C, bajo nitrógeno, y después es solamente de 0,1% en peso, por minuto.

EJEMPLO 15

Se disuelven en 50 ml de tolueno anhidro, 9,5 g de trioxano anhidro y 1,0 g de poli(acetato de vinilo). La solución se lleva a 110°C, mientras se agita, y se introduce, gota a gota, una solución al 10% de eterato de tri-

30 MAR 1970



fluoruro de boro en tolueno, hasta que se hace evidente una fuerte polimerización, observando el polímero que precipita. Este último se filtra se lava con metanol anhidro y con éter, y se seca. El rendimiento en copolímero injertado es de 3 g. El polímero funde a 150°C con una ligera descomposición. Se recristaliza una muestra de 200 mg en dimetil formamida y se somete a descomposición térmica a 190°C, bajo nitrógeno. Durante la primera hora, el peso de la muestra se redujo en 85 mg, mientras que la reducción fué de 30 mg, en total, durante las tres horas siguientes.

EJEMPLO 16

Se disuelve en trioxano fundido, un homopolímero del dioxolano, que tiene un peso molecular de 4000 y que se prepara utilizando como catalizador dieterato de trifluoruro de boro. La polimerización de la mezcla fundida se cataliza mediante una solución al 5% en peso de dieterato de trifluoruro de boro en nitrometano. La Tabla I siguiente muestra la composición de la mezcla polimerizada, la cantidad de catalizador, el tiempo de polimerización, el rendimiento y la extensión en que se descompone el polímero, por calentamiento, durante diversos tiempos

TABLA I

Muestra	Composición de la mezcla		Cantidad de catalizador.	Tiempo de polimerización	% de Rendimiento en teo- ria	Extensión de la descomposición al calentar a 200°C bajo nitrógeno durante (% en peso)			
	Trioxano	Polidioxolano				1 hr.	2 hr.	3 hr.	4 hr.
a	45 g	1 g	0,05 ml	36 min.	19 31,7	36,0	42,5	44,2	
b	45 g	1 g	0,1 ml	5 min.	73 17,8	22,1	23,6	24,6	

376859



30 MAR 1970

EJEMPLO 17

Se disolvió en trioxano fundido, un copolímero de trioxano y dioxalano en la proporción 1 : 1 en peso, con un peso molecular de 10.000, obtenido utilizando dieterato de trifluoruro de boro como catalizador, y la mezcla se polimerizó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 16. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla II

TABLA II

Muestra	Composición de la mezcla			Cantidad de catalizador.	Tiempo de polimerización	% de Rendimiento en Teoría.	Extensión de la descomposición en % en peso después de calentamiento a 200°C bajo nitrógeno durante			
	Trioxano	linoxano	Copo-				1 hr.	2 hr.	3 hr.	4hr
c	45 g	1 g		0,1 ml	2,25 min	76	25,7	40,8	48,5	58,7
d	45 g	1 g		0,05 ml	11 min.	39	33,0	39,5	43,1	57,0

La Solicitud, pendiente, N° 29774/60 (Serie N° 961.942) se refiere a un procedimiento para la producción de polioximetilenos térmica y químicamente estables, en el que se polimeriza formaldehído anhídrido en presencia de sustancias de transferencia que contienen una unidad R-O-R<sup>1</sup> una o varias veces y son éteres alifáticos a aril-alifáticos, en donde uno o ambos de R y R<sup>1</sup> comprenden, cada uno, 3 o más átomos de carbono, o éteres cíclicos que no contienen otros hetero átomos, lactonas, acetales o cetales.

376859

30 MAR 1970



## REIVINDICACIONES

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

10 1.- Un procedimiento para la producción de polioximetilenos térmica y químicamente estables, por polimerización de oligómeros de formaldehído inferiores, anhídros, en el cual la polimerización es realizada en presencia de éteres alifáticos o aralifáticos, acetales, cetales, ésteres de anhídridos de ácido carboxílico como sustancias de transferencia, cuyos éteres, acetales, cetales, 15 ésteres o anhídridos de ácido carboxílico contienen la unidad estructural  $R-O-R^1$ , una o varias veces, en la cual R y  $R^1$  representan radicales orgánicos iguales o diferentes.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el oligómero inferior de formaldehído es trioxano.

25 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la polimerización se lleva a cabo en presencia de sustancias polímeras que contienen la unidad estructural  $\rightarrow C-O-C \leftarrow$  varias veces y tienen un grado de polimerización de 10 y superior.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el trioxano es polimerizado en presencia de compuestos que contienen la unidad estructural  $\rightarrow C-O-C \leftarrow$  en una disposición no cíclica.

30 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

30 MAR 1970



5 en el cual la polimerización se lleva a cabo en presencia de compuestos que contienen la unidad estructural  $\rightarrow\text{C}-\text{O}-\text{C}\leftarrow$  en una disposición cíclica, y también contienen al menos un enlace carbono-carbono en el heterociclo, pero no otro hetero-átomo.

10 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual son utilizados ésteres, acetales, cetales, ésteres o anhídridos de ácido carbocíclico, individualmente o en mezcla unos con otros en la polimerización.

15 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual son utilizados uno o más compuestos que eliminan formaldehído bajo las condiciones de reacción, en lugar de oligómeros de peso molecular de formaldehído.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual es polimerizado trioxano fundido.

20 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual son usadas de 0,001 a 50 partes en peso de la sustancia de transferencia según la invención a 100 partes en peso de la sustancia a polimerizar:

25 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual uno o más de los reaccionantes son suministrados a la sustancia o a la mezcla inicialmente preparadas, por medio de un gas de soporte inerte.

30 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual la polimerización se lleva a cabo en un disolvente anhidro, inerte, en presencia

376859



30 MAR. 1970

de catalizadores iónicos.

12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual son añadidos anti-oxidantes durante o después de la polimerización.

13.- Un procedimiento para la producción de polioximetilenos termica y químicamente estables.

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

La presente Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

30 MAR. 1970

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

23.3.70

A.A.B.

- 25 -

376859