

P.- 44.094

Belgischen Patents
chrift Nr. 72/2.382 E1.

376860

Memoria descriptiva 376860

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER
CLASSIFICACION CIPC
CLASE 608
CLASE f



para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

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

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt(Main, Repú-
blica Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE COPOLIMERIZADOS DE
POLIOXIMETILENO"

(Clase Internacional C08f)



El invento se refiere a un procedimiento de estabilización de polímeros de oximetileno que contienen, además de principalmente unidades de oximetileno, unidades alcohilenoxi con al menos dos átomos contiguos de carbono en la cadena principal de valencia. Tales copolímeros contienen en cada extremo de la cadena grupos oximetileno de estructura semiacetálica que son inestables bajo la acción del calor o de los compuestos alcalinos.

La mejora de la estabilidad de polímeros de formaldehído parcialmente estables, por hidrólisis alcalina, es conocida desde hace mucho tiempo en cuanto a su principio. Así es como, ya en 1929, dihidratos inestables de polioximetileno han sido separados de dimetiléteres estables de polioximetileno por cocción con álcalis diluidos (Staudinger: "Die hochmolekularen Verbindungen", 1932, página 231). Se conoce igualmente, por la patente USA 2.296.249, la eliminación de fracciones polímeras del tipo de paraformaldehído, es decir de fracciones inestables con pequeño peso molecular, con aceptadores del formaldehído tales como amoniaco acuoso o formamida. Estos procedimientos han sido mejorados ulteriormente por la aplicación de temperaturas elevadas, en recipientes resistentes a la presión. Por ejemplo, la patente francesa 1.287.151 propone eliminar las fracciones inestables en los extremos de la cadena por hidrólisis alcalina a temperaturas comprendidas entre 90 y 200°C. No obstante, este procedimiento presenta el inconveniente de una reducción de la calidad y de la tinción del polímero por reacciones incontrolables del formaldehído descompuesto en medio alcalino, por ejemplo por la reacción de Cannizzaro, una sacrifi-



cación, etc.

Con el fin de mejorar la calidad de tales copolímeros, se han utilizado, por consiguiente, según la patente USA 3.225.005, para la descomposición alcalina, -
5 sustancias con reacción alcalina, las cuales actúan simultáneamente como aceptadores de aldehído, o a las que se añade un aceptador de formaldehído. A pesar de todo, las propiedades de los copolímeros obtenidos según este procedimiento no son satisfactorias.

10 Por el contrario, el invento propone un procedimiento de estabilización de copolímeros de polioximetileno que contienen grupos etilenoxi con al menos dos átomos de carbono contiguos en la cadena principal de valen-
15 cia, procedimiento caracterizado porque, con vistas a la eliminación de los extremos inestables de cadena, se calientan los copolímeros en una suspensión acuosa manteniendo un valor no alcalino del pH. De esta manera, se excluyen las reacciones secundarias del formaldehído en medio alcalino. Bajo las condiciones del procedimiento -
20 del invento, el formaldehído es estable en la fase acuosa, y no tienen lugar las reacciones secundarias, tal como se presentan en los procedimientos de las patentes mencionadas.

25 Es sorprendente, en este caso, en este tratamiento en medio ácido bajo temperatura elevada, que no se descompongan los polioximetilenos que no están sometidos a ninguna acidólisis, sino que sólo se descompongan los grupos terminales inestables.

30 El margen del pH conforme al invento está situado en el campo débilmente ácido y no debe descender -



por debajo de un valor de 5. Un valor comprendido entre 6 y 7 es particularmente favorable.

5 El procedimiento del invento se conduce del -
siguiente modo: el polímero triturado o molido de manera
de por sí conocida y desembarazado eventualmente de las
fracciones monómeras no transformadas, es calentado, --
manteniendo un valor débilmente ácido del pH, a tempera-
turas comprendidas entre 100 y 200°C, preferentemente en-
tre 130 y 170°C. A la suspensión acuosa se pueden añadir
10 eventualmente disolventes o agentes de hinchamiento or-
gánicos lo más miscibles en agua que sea posible.

Es ventajoso trabajar al abrigo del oxígeno o
del aire. Esto puede obtenerse, por ejemplo, expulsando
el aire por medio de un gas inerte, por ejemplo nitróge-
no, o de modo más simple por medio de vapor de agua. Es
15 recomendable igualmente eliminar, por ebullición previa,
el aire que se encuentra en el agua utilizada.

El margen del pH conforme al invento puede es-
tablecerse o mantenerse, de manera conocida, por adición
20 de un material con reacción ácida o por la de una sustan-
cia tampón. En calidad de tales tampones, se consideran
todos los sistemas tampones que aseguran un valor débil-
mente ácido del pH, del orden de 5 a 6,9. Como ejemplos
pueden citarse tampones de fosfato con un valor del pH
25 comprendido entre 5 y 7. La sustancia tampón es añadida
de modo útil en concentraciones de 0,1 a 10%, preferente-
mente de 0,5 a 3%, con relación a la fase acuosa. El co-
polímero es puesto en suspensión en la fase acuosa, ven-
tajosamente en cantidades de 1 a 50 partes en peso de co-
30 polímero en 99 a 50 partes en peso de agua. En el caso -



de utilización de una solución tampón, es recomendable calentar, para la degradación hidrolítica, por ejemplo una suspensión de 20 partes en peso de polvo de polímero en 80 partes en peso de una solución tampón 0,05 molar.

5

En la ausencia de oxígeno atmosférico, la capacidad de tamponamiento necesaria es función del contenido del copolímero en fracciones inestables. Si, por ejemplo, los copolímeros a degradar contienen menos de 5% de fracciones inestables - medición efectuada por calentamiento del polímero bajo nitrógeno a 220°C durante 4 horas y por determinación de la pérdida de peso - puede omitirse generalmente la adición de un tampón.

10

En el procedimiento del invento, la duración de la reacción depende de la temperatura y del grado deseado de la degradación. Para una temperatura de reacción comprendida entre 140 y 150°C, son necesarias aproximadamente 2 a 4 horas para obtener un copolímero con menos de 1% de fracciones inestables - medido tal como se describe anteriormente -.

15

20

Con el fin de poder elevar la temperatura hasta las proximidades del punto de reblandecimiento del polímero, es ventajoso utilizar estabilizadores de suspensión. La polivinilpirrolidona es particularmente conveniente. Los estabilizadores de suspensión pueden añadirse en concentraciones de por ejemplo 0,2 a 20% con relación a la fase acuosa.

25

La degradación puede ser acelerada todavía más por la adición de aceptadores conocidos del formaldehído, tales como por ejemplo la formamida. Tales aceptado-

30



res del formaldehído pueden añadirse, por ejemplo, en -
cantidades que van de 0,5 a 20% con relación a la fase -
acuosa.

5 Los copolímeros de polioximetileno a conside-
rar para el procedimiento del invento son aquellos cuya
cadena principal de polioximetileno contiene unidades
alcoholenoxi. El contenido de grupos alcoholenoxi está -
situado entonces generalmente entre 0,1 y 20% en peso,
preferentemente entre 0,1 y 10% en peso. Estos copolíme-
ros pueden prepararse, por ejemplo, de manera conocida,
10 por polimerización catiónica de formaldehído o de trio-
xano en presencia de éteres cíclicos de fórmula general



15 en la cual X es un grupo alcoholeno con 2 a 5 átomos de
carbono o, en presencia de acetales cíclicos con 5 a 8
eslabones en el ciclo, con la ayuda de ácidos de Lewis
tales como BF_3 , SbF_6 , SnCl_4 , FeCl_3 , PF_5 o percloratos -
20 de alcohol o de acilo (según la patente alemana --
1.152.818). Comonomeros que se han de preferir son, por
ejemplo, óxido de etileno y otros éteres cíclicos, así
como acetales cíclicos, aldehídos y cetonas alifáticas
con dioles alifáticos tales como, por ejemplo, los for-
25 males cíclicos del etilenglicol, del butan-1,4-diol o
del dietilenglicol.

Es ventajoso que el copolímero obtenido posea
una viscosidad reducida de más de 0,1 - medida en una -
solución al 0,5% en dimetilformamida en presencia de --
30 0,5% de difenilamina.



El procedimiento del invento es conveniente para todos los copolímeros mencionados anteriormente; es igualmente muy conveniente para los polímeros brutos que, por ejemplo, contienen todavía mucha cantidad de trioxano. El procedimiento del invento es particularmente conveniente para los copolímeros preparados con ayuda de catalizadores de perclorato.

Según el procedimiento del invento, se obtienen copolímeros de polioximetileno incoloros y de gran estabilidad y que no se colorean incluso en almacenamiento. Después de estabilización con los estabilizadores conocidos para este fin, tales como por ejemplo imidazolidona - (2), diciandiamida, con el 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ter-butyl-fenol) en calidad de antioxidante, ya no experimentan, en un calentamiento a 220°C bajo entrada de aire, más que una pérdida de peso de 0,0005 a 0,020% por minuto. Por consiguiente, constituyen materias primas muy valiosas.

Ejemplo 1.- 100 g de un copolímero que ha sido preparado, según la patente alemana 1.152.818, con 97 partes de trioxano y 3 partes de 1,3-dioxepano con ayuda de perclorato de ter-butilo, son calentados durante 4 horas a 140°C, bajo un pH de 6,5, en un autoclave de 2 litros, con 750 ml de una solución acuosa al 0,5% de polivinilpirrolidona. El aire ha sido previamente expulsado por medio de nitrógeno. Después de enfriamiento, el copolímero es filtrado, es lavado varias veces con agua destilada, y es secado durante varias horas a 50°C bajo vacío. El producto es blanco.

La tabla I proporciona la pérdida de peso des-

1 ABR



pués de calentamiento durante 4 horas a 220°C bajo ni-
trógeno; esta pérdida expresa el porcentaje de conteni-
do de extremos de cadena inestables.

TABLA I

5

Pérdida de peso en % des-
pués de calentamiento duran-
te 4 horas a 220°C bajo ni-
trógeno.

Muestra no tratada	3,7%
Muestra degradada según el procedimiento del invento	0,3%

10

Ejemplo 2.- 100 g de un copolímero preparado,
de manera análoga a la indicada en el Ejemplo 1, a par-
tir de 97 partes de trioxano y 3 partes de 1,3-dioxepa-
no con un catalizador de perclorato de ter-butilo, han
sido calentados, en un autoclave de 2 litros, bajo agi-
tación durante 4 horas a 142°C, con 750 ml de una solu-
ción acuosa al 0,5% de polivinilpirrolidona, bajo un -
pH de 5,0: El aire ha sido previamente expulsado del -
recipiente con ayuda de nitrógeno. Después de enfria-
miento, el producto es lavado y secado como en el Ejem-
plo 1. La estabilidad del producto después de calenta-
miento en una corriente de nitrógeno, por comparación
con una muestra que no ha sido sometida a la degrada-
ción hidrolítica, se desprende de la Tabla II.

15

20

25

TABLA II

Pérdida de peso en % después
de calentamiento durante 4 ho-
ras a 220°C bajo nitrógeno

Muestra no tratada	2,7%
Muestra degradada según el procedimiento del invento	0,2%

30



Ejemplo 3.- 100 g de un copolímero preparado, como en el Ejemplo 1, a partir de 97 partes en peso de trioxano y 3 partes en peso de 1,3-dioxepano con la ayuda de un catalizador de perclorato de ter-butilo han sido calentados, en un autoclave de 2 litros, bajo un pH de 6,5, durante 5 horas a 143°C, con 750 ml de una suspensión acuosa al 0,5% de fosfato tricálcico. El aire ha sido previamente expulsado del autoclave con la ayuda de nitrógeno. Después de enfriamiento, el producto es lavado y secado de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1. La tabla III indica la estabilidad del producto, expresada en pérdida porcentual después de calentar durante 4 horas a 220°C bajo nitrógeno, por comparación con una muestra que no ha sido sometida a la degradación hidrolítica.

TABLA III

Pérdida de peso en % después de calentamiento durante 4 horas a 22°C bajo nitrógeno.

Muestra no tratada	3,0%
Muestra degradada según el procedimiento del invento	1,5%

Ejemplo 4.- 100 g de un copolímero preparado, de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, a partir de 97 partes de trioxano y 3 partes de 1,3-dioxepano con un catalizador de perclorato de ter-butilo, han sido calentados, en un autoclave de 2 litros, durante 4 horas - bajo agitación a 145°C, bajo un pH de 6,9 con 750 ml de una solución acuosa de 1,15% de fosfato ácido disódico, 0,25% de fosfato biácido sódico y 0,5% de formamida. El

376860

9 ABR



aire ha sido previamente expulsado del autoclave por medio de nitrógeno. Después de enfriamiento, el producto, que es de color blanco puro, ha sido lavado y secado como en el Ejemplo 1. La Tabla IV muestra la estabilidad del producto, expresada en pérdida porcentual después de calentar durante 4 horas a 220°C bajo nitrógeno, por comparación con una muestra que no ha sido sometida a la degradación hidrolítica.

TABLA IV.

Pérdida de peso en % después de calentamiento durante 4 horas a 220°C bajo nitrógeno.

Muestra no tratada	5,1%
Muestra degradada según el procedimiento del invento	0,6%

Ejemplo 5.- 100 g de un copolímero preparado, de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, a partir de 97 partes de trioxano y 3 partes en peso de 1,3-dioxepano con un catalizador de perclorado de ter-butilo han sido calentados, en un autoclave de 2 litros, bajo agitación durante 6 horas a 135°C y bajo un pH de 6,5, con 750 ml de una solución acuosa de 10% de metanol, 1% de polivinilpirrolidona y 1% de formamida. El aire ha sido previamente expulsado del autoclave por medio de nitrógeno. Después de enfriamiento, el producto, que es blanco, ha sido lavado y secado como en el Ejemplo 1. La pérdida, expresada en %, después de calentamiento durante 4 horas a 220°C bajo corriente de nitrógeno, por comparación con la de una muestra que no ha sido sometida a la degradación hidrolítica, está dada en la Tabla V.



TABLA V

Pérdida de peso en % después de -
calentamiento durante 4 horas a -
220°C bajo nitrógeno

Muestra no tratada	2,7%
--------------------	------

5

Ejemplo 6.- 100 g de un copolímero preparado, de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, a partir de 97 partes en peso de trioxano y 3 partes en peso de 1,3-dioxepano con un catalizador de perclorato de ter-butilo, han sido calentados, en un autoclave de 2 litros, bajo agitación durante 4 horas a 145°C y bajo un pH de 6,5, con 750 ml de una solución acuosa de 1% de fosfato ácido disódico, 0,25% de fosfato biácido sódico, 0,5% de polivinilpirrolidona y 0,5% de formamida. El aire ha sido previamente expulsado del autoclave por medio de nitrógeno. Después de enfriamiento, el producto, que es blanco, ha sido lavado y secado como en el Ejemplo 1. La pérdida, expresada en %, después de calentamiento durante 4 horas a 220°C, bajo corriente de nitrógeno, por comparación con la de una muestra que no ha sido sometida a la degradación hidrolítica, está dada en la Tabla VI.

10

15

20

TABLA VI

Pérdida de peso en % después de calentamiento durante 4 horas a 220°C bajo nitrógeno.

Muestra no tratada	3,2%
--------------------	------

Muestra degradada según el procedimiento

del invento 0,7%

30



Ejemplo 7.- 100 g de un copolímero preparado, de manera análoga a la indicada en el Ejemplo 1, a partir de 97 partes en peso de trioxano y 3 partes en peso de 1,3-dioxepano con un catalizador de perclorato de ter-butilo, han sido calentados, en un autoclave de 2 litros, durante 5 horas a 145°C, bajo agitación y a un pH de 6,9, con 750 ml de una solución acuosa de 1,15% de fosfato ácido disódico y 0,25% de fosfato biácido sódico. El aire ha sido previamente expulsado del autoclave por medio de nitrógeno. El producto es a continuación lavado y secado tal como en el Ejemplo 1. La pérdida, expresada en porcentaje, después de calentamiento durante 4 horas a 220°C bajo nitrógeno, por comparación con la de una muestra que no ha sido sometida a la degradación hidrolítica, está dada en la Tabla VII.

TABLA VII

Pérdida de peso en % después de calentamiento durante 4 horas a 220°C bajo nitrógeno.

Muestra no tratada	2,7%
Muestra degradada según el procedimiento del invento	0,5%

376860



- REIVINDICACIONES -

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:

- 5
- 1.- Procedimiento de estabilización de copolimerizados de polioximetileno que contienen unidades alcohilenoxi con al menos dos átomos C contiguos en la cadena principal de valencia, caracterizado porque con el fin de eliminar las extremidades inestables de la cadena,
- 10
- los copolimerizados son calentados en suspensión acuosa, manteniendo un valor no alcalino del pH.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja al abrigo del oxígeno.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones
- 15
- 1 y 2, caracterizado porque se añade un tampón conocido que asegura un valor del pH comprendido entre 5 y 7.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones
- 1 a 3, caracterizado porque el procedimiento es efectuado a temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C, preferentemente entre 130 y 170°C y bajo presión.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones -

20
28-3-70



1 a 4, caracterizado porque se añaden estabilizadores de suspensión conocidos.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se añaden aceptadores conocidos del formaldehído y/o agentes de hinchamiento conocidos.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se tratan los copolimerizados de polioximetileno con unidades alcohilenoxi, que han sido obtenidas por polimerización catiónica de trioxano, con ayuda de ácidos de Lewis o de iniciadores de perclorato, en presencia de éteres cíclicos de fórmula general

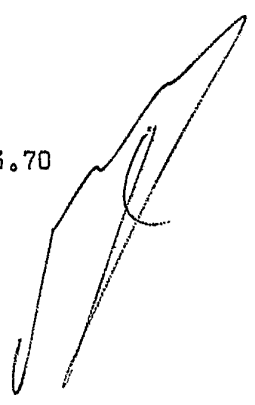


15 en la cual X es un grupo alcohileno con de dos a cinco átomos de C o acetales cíclicos con de cinco a ocho eslabones en el ciclo.

8.- Procedimiento de estabilización de copolimerizados de polioximetileno.

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

31.3.70



376860



Esta Memoria consta de quince hojas escritas
a máquina por una sólo de sus caras.

Madrid,
P. A.

1 ABR 1970

Alberto de Ezcurra
Por Poderes

31.3.70

BPD/.

376860