

CASE 7/73

14 JUN



DEL CLAS. COFC

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

27244

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE RESINAS POLI-
ACETALICAS", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA
RESINE S.I.R. S.p.A., residente en Via Grazioli 33 MILAN
(Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedi-
miento para la estabilización de resinas poliactéticas
y, en particular, a la conversión de los grupos terminales
hidroxílicos de las macromoléculas en grupos etéreos.

5. Las resinas poliactéticas del presente invento
son polímeros que tienen un peso molecular de 10.000 por
lo menos y que se preparan mediante la homopolimerización
de un aldehído, la copolimerización de varios aldehídos
o la copolimerización de uno o más aldehídos con otros
10. monómeros no aldehídicos. Ejemplos concretos de resinas
poliactéticas son las resinas poliactéticas que se ob-
tienen a partir de formaldehído y los oligómeros cíclicos



del formaldehído, como trioxano y tetraoxano, o a partir de 5,6-dihidro-1,2-piran-3-carboxi-aldehído (dímero de acroleína) mediante homopolimerización o copolimerización con monómeros no aldehídicos. Los copolímeros se obtienen

5. por ejemplo, mediante copolimerización de un aldehído, tal como formaldehído o un oligómero cíclico respectivo, como el trioxano, con diferentes monómeros, por ejemplo éteres cíclicos, como óxido de etileno, 1,3-dioxolano y epíclorhidrina. Las resinas poliacetálicas contienen,
10. por lo menos, un grupo hidroxílico por macromolécula. La preparación de estas resinas poliacetálicas se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nº 2.678.994, 2.828.286 y 2.844.561.

- La solicitud de patente alemana nº 2.263.606
15. describe un procedimiento para la estabilización de resinas poliacetálicas que contienen grupos hidroxílicos terminales según el cual para la reacción con los grupos hidroxílicos se utilizan, de preferencia, anhídridos carboxílicos, isocianatos, isotiocianatos u ortoésteres.

20. La técnica que se utiliza casi exclusivamente es la de conversión de los grupos hidroxílicos de las resinas poliacetálicas en grupos estéricos mediante reacción con anhídridos de ácidos carboxílicos. La conversión de los grupos hidroxílicos en grupos etéreos, por otra parte,
25. no se ha utilizado en la práctica, si bien las resinas poliacetálicas con grupos terminales etéreos tienen una estabilidad térmica y química superior a la de los grupos terminales estéricos. Así pues, la descomposición térmica del grupo estérico en una atmósfera de nitrógeno tiene



lugar, generalmente, alrededor de 240-260°C, mientras que la del grupo etéreo se produce a 280-320°C.

Existen otros motivos por los que se prefiere la forma eterificada de los grupos hidroxílicos de las resinas poliacetálicas. Así pues, los grupos estéricos se hidrolizan fácilmente mediante agentes alcalinos, mientras que los grupos etéreos son resistentes a los álcalis. La mejor resistencia de los grupos etéreos a la acción térmica y química los hace menos problemáticos para la elección de aditivos y estabilizadores (como son los compuestos fenólicos y los compuestos orgánicos básicos que contienen nitrógeno) que se adicionan normalmente a las resinas poliacetálicas.

Además, la introducción de grupos simples como los grupos metílico y etílico en el extremo de una macromolécula produce menor alteración de la estructura cristalina del polímero que el grupo estérico más común (el acetílico). Esto permite una mayor compacidad en la estructura del polímero, con una consecuente mejora de sus propiedades generales como son sus propiedades físicas y fisico-químicas.

Las razones por las que la eterificación de las resinas poliacetálicas no se ha utilizado en la práctica radican, principalmente, en las dificultades asociadas con los sistemas reactivos necesarios para obtener esta finalidad.

Los métodos de eterificación conocidos son la transesterificación, eterificación con compuestos vinílicos, eterificación con haluros orgánicos, y eterificación con



compuestos cíclicos. La transesterificación es el único método entre los citados que ha proporcionado resultados parcialmente positivos desde el punto de vista de la recuperación y la estabilidad térmica y química del producto esterificado. Los otros métodos no han proporcionado resultados aceptables, especialmente debido a la baja actividad de los reactivos bajo las condiciones de esterificación. En el método de transesterificación los grupos hidroxílicos terminales de las resinas poliactéticas

5. se convierten en grupos etéreos mediante reacción con dialquilacetales, ortoésteres, cetales u orto-carbonatos en presencia de catalizadores, manteniéndose el polímero disuelto o suspendido en el medio reaccional. Las dificultades que surgen cuando se opera de este modo están

10. relacionadas, sobre todo, con el sistema reactivo utilizado. Así pues, la reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de catalizadores catiónicos tales como el trifluoruro de boro o sus complejos, como trifluoruro de boro/éter, o las sales complejas de ácido fluobórico,

15. por ejemplo p-nitrobencendiazofluoroborato. Este procedimiento no solo conduce a la reacción de bloqueo de los grupos terminales hidroxílicos sino que produce también una reacción de transacetilización en la cadena macromolecular, con el resultado de que el peso molecular del

20. polímero disminuye en relación con el valor inicial y se pierde cierta cantidad de producto debido a la "destrucción" más o menos pronunciada de una de las dos cadenas poliméricas que se inician mediante el ataque del

25. catalizador.



En el arte anterior se han llevado a cabo intentos para limitar la reacción de transacetilación variando la forma de llevar a cabo la eterificación o eligiendo resinas poliacetálicas dotadas de características particulares. Por ejemplo, se han utilizado polímeros con valores de cristalinidad del 100% y la reacción de bloqueo de los grupos terminales se ha llevado a cabo a temperaturas bajas y elevadas, suspendiéndose o disolviéndose el polímero en el medio reaccional. En cada caso se obtuvieron resultados totalmente insatisfactorios.

Con temperaturas bajas se obtiene una baja velocidad de la reacción y reducidos rendimientos del polímero estabilizado. Utilizando temperaturas superiores, con el polímero suspendido o disuelto, se obtienen elevadas velocidades de reacción y rendimientos aceptables del polímero estabilizado. Sin embargo, el peso molecular del polímero disminuye drásticamente en relación con el valor inicial y las características del polímero resultante son tales que lo hacen inservible para fines prácticos.

Un objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento para la estabilización de resinas poliacetálicas que contienen grupos terminales hidroxílicos mediante la eterificación de dichos grupos hidroxílicos, lo que proporciona elevadas velocidades de la reacción y una eliminación prácticamente completa de indeseables disminuciones del peso molecular.

El presente invento proporciona un procedimiento para la estabilización de resinas poliacetálicas dotadas de grupos hidroxílicos terminales que comprende hacer reaccionar un reactivo capaz de eterificar los



grupos hidroxílicos con las resinas poliacetálicas suspendidas en un medio reaccional que es líquido bajo las condiciones utilizadas, estando constituido dicho medio reaccional por, a lo menos, una sustancia que

5. en un disolvente para el polímero y, a lo menos, una sustancia que no es disolvente para el polímero, siendo completamente miscibles dichas sustancias disolvente y no disolvente a las temperaturas reaccionales pero inmiscibles o parcialmente miscibles a temperaturas substancialmente inferiores a las temperaturas reaccionales y llevar a
10. cabo la operación en presencia de cantidades catalíticas de uno o más compuestos elegidos de los grupos constituidos por:
 - a) ácidos minerales fuertes o semifuertes cuya constante de disociación de ácido o primera constante de disociación de ácido es superior a 10^{-7} ,
 - b) ácidos orgánicos fuertes o semifuertes cuya constante de disociación de ácido es superior a 10^{-6} ,
 - c) ésteres alquílicos, cicloalquílicos o alquilaromáticos
 20. de ácidos minerales fuertes o semifuertes,
 - d) ésteres alquílicos, cicloalquílicos o alquilaromáticos de ácidos orgánicos fuertes o semi-fuertes.

Por "reactivo" se entiende una sustancia que puede convertir los grupos hidroxílicos inestables de

25. polímeros acetálicos en grupos etéreos, eligiéndose dicha sustancia de las clases de compuestos siguientes:
 - orto-ésteres, tales como ortoformatos, ortoacetatos y ortocarbonatos de metilo, etilo, o alcoholes alifáticos superiores, alcoholes cicloalifáticos o alcoholes



aromáticos.

- epóxidos, tales como óxido de etileno y óxido de propileno,
 - acetales, tales como metilal, 1,1-dimetoxietano y 1,1-dimetoximetil-éter.
- 5.

Entre estos reactivos se prefieren, especialmente, los ortoformatos tales como el trimetil y el tristil-ortoformato, los ortoacetatos, tales como el trimetilortoacetato y el dimetoxidimetiléter. El reactivo está presente en el medio reaccional en una cantidad comprendida, de preferencia entre alrededor de 0,05 y alrededor del 10% en peso.

10.

Por "sustancia disolvente" se entiende una sustancia que es líquida bajo las condiciones utilizadas, inerte frente a los otros substituyentes de la mezcla reaccional y disolvente para la resina poliacetálica bajo las condiciones de temperatura en que se produce el bloqueo de los grupos hidroxílicos. Este disolvente contiene también el reactivo en estado disuelto.

15.

Las sustancias disolventes que pueden utilizarse para los fines del presente invento pertenecen a las clases siguientes: amidas substituidas, tales como la dimetilformamida y la dimetilacetamida; los derivados nitrados aromáticos, tales como el nitrobenzeno, los sulfóxidos, tales como el dimetilsulfóxido; los nitrilos y las lactonas como la gamma-butirolactona y la épsilon-caprolactona.

20.

25.

En una realización del procedimiento del presente invento la sustancia disolvente constituye el reactivo



de esterificación.

- Por "sustancia no disolvente" se entiende una sustancia que es líquida bajo las condiciones utilizadas, en donde la resina poliacetálica es insoluble o sustancialmente insoluble bajo las condiciones en que se produce la transformación de los grupos hidroxílicos. La sustancia no disolvente referida debe ser inerte frente a la sustancia disolvente, el reactivo y el polímero. Entre las sustancias no disolventes pueden utilizarse las siguientes: hidrocarburos alifáticos saturados con cadenas hidrocarbúricas lineales o ramificadas, hidrocarburos cicloalifáticos e hidrocarburos alquilaromáticos en donde la cadena alquílica (lineal o ramificada) contiene, por lo menos, 6 átomos de carbono.

- Entre estos se prefieren, particularmente, parafinas lineales de 6 a 20 átomos de carbono por molécula y alquilbencenos de 8 a 20 átomos de carbono en la cadena alquílica.

- Ejemplos de catalizadores que pueden utilizarse en el procedimiento del presente invento son:

- a) ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido perclórico.
Esta clase incluye también los ácidos minerales que contienen sus anhídridos, tales como el ácido sulfúrico fumante.
- b) ácido p-toluensulfónico, ácido acético y ácido oxálico.
- c) sulfato dimetílico y dietílico y fosfatos ácidos de dimetilo y dietilo.
- d) p-toluensulfonato de metilo.

La cantidad de catalizador utilizada en el proce-



dimiento del presente invento puede variar dentro de una amplia gama de valores. En general, dicha cantidad puede variar desde 0,001, aproximadamente, hasta 2 partes, aproximadamente, en peso por 100 partes en peso del medio reaccional líquido.

5.

Además, según una característica fundamental del procedimiento del presente invento, la substancia disolvente y la substancia no disolvente son completamente miscibles en la gama de temperatura en que tiene lugar la esterificación de los grupos hidroxílicos de las resinas poliacetálicas, mientras que son inmiscibles o practicamente inmiscibles a temperaturas inferiores a las temperaturas de la reacción, tal como la temperatura ambiente (20-25°C).

10.

15.

Más concretamente, las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de una gama de valores comprendidas entre alrededor de 50 y alrededor de 200°C, aunque los mejores resultados se obtienen operando entre alrededor de 120 y alrededor de 180°C. Cuando la temperatura seleccionada es superior al punto de ebullición del medio reaccional líquido se utiliza una presión por encima de la atmosférica para impedir la vaporización de las substancias líquidas.

20.

25.

El tiempo de la reacción no tiene prácticamente otro límite que el requerido para que se complete la esterificación. Los tiempos normalmente requeridos varían entre alrededor de 1 minuto y alrededor de 60 minutos, según sea la temperatura y la naturaleza del sistema de reacción seleccionado; en cada caso es pre-



ferible utilizar condiciones que proporcionen velocidades de reacción elevadas.

Además, la relación ponderal entre la substancia disolvente y la substancia no disolvente en el sistema reaccional varia normalmente entre alrededor de 0,05 : 1 y alrededor de 1:1.

Por último, la relación entre el polímero y el medio reaccional líquido (substancia disolvente y substancia no disolvente) no es crítica. Sin embargo, una característica peculiar del procedimiento del presente invento estriba en la idoneidad de utilizar elevados valores de esta relación y valores, generalmente, de hasta alrededor de 1:0,5. No obstante es posible utilizar valores inferiores a los de dicha relación, por ejemplo por debajo de 1:10.

Cuando la esterificación se lleva a cabo en presencia de los catalizadores descritos y dentro de la gama de las otras condiciones del presente invento se obtienen rendimientos prácticamente cuantitativos del producto esterificado sin que exista prácticamente cambio en el peso molecular del polímero en relación con el peso molecular inicial.

En particular, la ausencia del fenómeno de transacetalización impide la rotura de las cadenas poliméricas que conduce a la pérdida de producto y a una disminución del peso molecular. Se considera que este efecto se deriva del catalizador utilizado, cuya actividad se ejerce por completo en el medio reaccional particular que, entre otros aspectos, faculta elevadas velocidades para la



reacción de esterificación.

- Dicho de otro modo, cuando se utilizan catalizadores
acídicos en un medio reaccional tradicional o en uno dis-
tinto al del presente invento, se obtienen resultados más
5. pobres con respecto al rendimiento del producto eterifi-
cado y al peso molecular del polímero estabilizado.

- Otra ventaja del procedimiento del presente in-
vento se deriva de la inmiscibilidad de la substancia
disolvente y no disolvente a temperaturas por debajo de
10. la temperatura reaccional. Así pues, al término de la
reacción de esterificación de los grupos hidroxílicos
inestables y, después de la separación del polímero esta-
bilizado, se separa la substancia disolvente de la subs-
tancia no disolvente mediante simple enfriamiento de la
15. mezcla. Se ha observado, experimentalmente, que como
resultado de este enfriamiento se obtiene una fase
constituida por la substancia disolvente que contiene
prácticamente todas las impurezas y subproductos formados
durante la reacción de estabilización. De este modo
20. únicamente se somete a purificación antes del reciclizado
la substancia disolvente, reciclizándose directamente la
substancia no disolvente sin tratamiento previo alguno
o solo después de un tratamiento suave. Esto es clara-
mente ventajoso cuando se considera también que la subs-
25. tancia no disolvente es generalmente preponderante con
respecto a la substancia disolvente en el medio reaccional.

La ilustración del invento se amplía por medio
de los ejemplos no limitativos que siguen. El aparato
utilizado en los ejemplos 1 a 9 consiste en un reactor



- de acero con una capacidad de 5 litros, equipado con un agitador de ancla, un termómetro, y condensador de reflujo con un dispositivo que permite que funcione a presión controlada, manteniéndose el sistema de una atmósfera de nitrógeno con una corriente de gas que pasa sobre la superficie. El reactor está equipado también con una camisa para la circulación de aceite conectada a un termostato. Un tubo de sifón dispuesto en el fondo del reactor permite que sea evacuada la mezcla reaccional
5. mediante la aplicación de una ligera presión en exceso y que se transfiera directamente a través de un conducto a un filtro de acero con un diámetro de 30 cms. Este filtro está equipado con una camisa calefactora y su sector filtrante está constituido por una malla de acero.
10. El filtro se encuentra totalmente encerrado de modo que pueda mantenerse una atmósfera de nitrógeno y está dotado de un disco móvil que permite que sea exprimido el polímero filtrado y húmedo. Se recoge el filtrado en un matraz de vidrio con una capacidad de 5 litros.
- 15.

20. EJEMPLO 1 (Comparativo)

Después de purgarse el aparato antes descrito con nitrógeno se introducen, con agitación, 1620 g de dimetilformamida pura y seca, 180 g de ortoformato de trietilo, 5,40 g de ácido sulfúrico fumante (7% en peso de trióxido de azufre) y, por último, 150 g de polioxi-metilenglicol. El polímero se obtiene mediante polimerización de formaldehído monomérico puro en un medio líquido inerte (heptano) con un iniciador aniónico. El polímero tiene una viscosidad inherente de 1,80, lo que se de-

25.



termina a 60°C en solución al 0,5% (peso volumen) en p-clorofenol a la que se ha adicionado 2% de alfa-pineno.

- Se calienta la mezcla reaccional a 150-152°C y se mantiene bajo estas condiciones durante 15 minutos.
5. El polimero se disuelve a esta temperatura y la solución es ligeramente viscosa y todavía fácil de agitar. Después de transcurrido el tiempo indicado se inicia la fase de enfriamiento. A medida que progresa el enfriamiento se precipita el polímero proporcionando una suspensión densa de muy difícil agitación. Luego se transfiere la suspensión al filtro de acero por medio de una presión ligeramente en exceso y se comprime el polímero sobre el filtro con el dispositivo apropiado. En el matraz
10. colector se recogen 1310 g de líquido que es homogéneo a la temperatura del ambiente. El polímero resulta muy fino y se lava a fondo con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. Se seca el polvo húmedo en una estufa a 60°C y a una presión inferior a la atmosférica. De este modo se recuperan 145,5 g de producto.
- 15.
- 20.

Sobre el polímero recuperado se llevan, a cabo las siguientes determinaciones (POM-1):

25. - viscosidad inherentes: η_e
- densidad aparente: γ_d
- degradación térmica a 220°C en atmósfera de nitrógeno : K 220

La última determinación, que se lleva a cabo por medio de un equilibrio térmico, indica la velocidad



de la descomposición en tanto por ciento en peso del polímero por minuto durante los primeros 30 minutos.

- fracción estable frente a los álcalis : ASF

5. Se calienta una muestra del polímero a una temperatura de 150-152°C durante un período de 30 minutos en solución de alcohol bencílico conteniendo 1% en peso de trietanolamina. La relación ponderal de polímero/alcohol bencílico se mantiene igual a 1:10, mientras que la totalidad del sistema se mantiene en una atmósfera
10. inerte por medio de nitrógeno. Después de la precipitación del polímero mediante enfriamiento se vierte la suspensión resultante a 50°C en metanol y por último se filtra. El producto recuperado se mantiene en suspensión con metanol hirviente durante una hora. Luego se filtra
15. la suspensión y se lava a fondo el polímero con metanol y por último se seca en una estufa a 60°C y a una presión inferior a la atmosférica. El porcentaje en peso del polímero restante se indica como la ASF de fracción estable frente los álcalis.

20. Sobre esta fracción se llevan a cabo las determinaciones siguientes:

- viscosidad inherente: η_{sp} (ASF)
- degradación térmica a 220°C en una atmósfera de nitrógeno : K 220 (ASF).

25. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 1.

EJEMPLO 2 (comparativo)

Se introducen en el reactor 1125 g de dimetilformamida pura y seca, 180 g de ortoformato de trietilo,



- 3,91 g de ácido sulfúrico fumante (7% en peso de trióxido de azufre) y, por último, 450 g de polioximetilenglicol. Todos los componentes del sistema son idénticos a los utilizados en el ejemplo 1. Se calienta la mezcla reaccional a 150-152°C y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos. La solución resultante del polímero es muy viscosa, casi como la miel, y la agitación es dificultosa y de reducida eficacia. Una vez transcurrido el tiempo indicado se inicia la fase de enfriamiento, llevándose a cabo de este modo la precipitación del polímero. Se obtiene una suspensión inagitable y se transfiere, con gran dificultad, al filtro de acero. Se filtra a fondo el polímero que queda en el filtro con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. Se seca el polvo húmedo en una estufa a 60°C y a una presión inferior a la atmosférica y de este modo se recuperan 424,3 g de producto. En la tabla 1 se exponen las determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero (POM-2).

EJEMPLO 3 (comparativo)

- Se introducen en el reactor 1125 g de una mezcla de parafinas lineales $C_{10}-C_{14}$, 180 g de ortoformato de trietilo, 1,30 g de ácido sulfúrico fumante (7% en peso de trióxido de azufre) y, por último, 450 g de polioximetilenglicol. Los componentes de ortoformato de trietilo, ácido sulfúrico fumante y polímero son idénticos a los del ejemplo 1. Las parafinas tienen la composición siguiente en tanto por ciento en peso:

$$C_{10} = 12\%, C_{11} = 30\%, C_{12} = 20\%, C_{13} = 15\% \text{ y } C_{14} = 8\%.$$

Se calienta la mezcla reaccional a 150-152°C



- y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos.
En las condiciones de la reacción la suspensión es muy fluida y de fácil agitación. Una vez transcurrido el tiempo indicado se inicia la fase de enfriamiento. Luego se transfiere la suspensión al filtro de acero por medio de una presión ligeramente en exceso. El filtrado recuperado en el matraz colector, en una cantidad de 950 g., es homogéneo a la temperatura del ambiente. Se lava a fondo el polímero que queda en el filtro con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol.
- 5.
- 10.
- Se seca el polvo húmedo en una estufa a 60°C, manteniéndose una presión inferior a la atmosférica.
- De este modo se recuperan 434,2 g de producto.
- En la tabla I se exponen las determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero (POM-3)
- 15.

EJEMPLO 4

- Se introducen en el reactor 360 g de dimetilformamida pura y seca, 108 g de trietil-ortoformato, 765 g de parafinas normales, idénticas a las del ejemplo 3, 1,30 g de ácido sulfúrico fumante (7% en peso de trióxido de azufre) y, por último, 450 g de polioximetilenglicol. Los componentes de trietil-formato, ácido sulfúrico fumante y polímero son idénticos a los del ejemplo 1. Se calienta la mezcla reaccional a 150-152°C y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos.
- 20.
- 25.
- Bajo estas condiciones la suspensión es muy fluida y de fácil agitación. Una vez transcurrido el tiempo indicado se inicia el enfriamiento y se transfiere fácilmente



- la suspensión, mediante una presión ligeramente en exceso, al filtro de acero en donde se filtra rápidamente. El líquido recuperado en el matraz colector (1005 g) se separa, a la temperatura del ambiente, en dos capas, o sea, una
5. capa superior de parafina y una capa inferior conteniendo el disolvente. Se lava a fondo el polímero granular, primero con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. Se seca en una estufa de polvo húmedo a 60°C, manteniéndose una presión inferior a la atmosférica.
10. De este modo se obtienen 446,4 g de producto y se llevan a cabo las determinaciones que se exponen en la Tabla 1 bajo POM-4.

Tabla 1

	POM-1	POM-2	POM-3	POM-4
15. Rendimiento (% en peso)	97,0	94,3	96,5	99,2
γ_d (g/ml)	0,14	0,31	0,62	0,68
η_e	1,66	1,67	1,60	1,75
K220	0,045	0,060	0,060	0,030
ASF (% en peso)	96,4	95,0	93,0	98,5
20. η_e (ASF)	1,67	1,65	1,54	1,76
K220 (ASF)	0,03	0,04	0,04	0,02

EJEMPLO 5 (comparativo)

- Se introducen en el reactor 150 g de ortoformato de trietilo, 1350 g de N,N-dimetilacetamida pura y seca,
25. 4,50 g de sulfato de dietilo y por último 150 g de polioximetilenglicol. El polímero tiene una viscosidad inherente de 1,60 y se obtiene de modo análogo al descrito en el primer ejemplo. Se calienta el reactor a 150-153°C mediante circulación de aceite en la camisa. El polímero



- se disuelve a esta temperatura en el medio reaccional y la solución viscosa resulta todavía de fácil agitación. Después de transcurridos 20 minutos a la temperatura indicada se inicia la fase de enfriamiento. El polímero
5. se precipita gradualmente proporcionando una suspensión densa de muy difícil agitación. Se transfiere la suspensión al filtro de acero mediante una presión ligeramente en exceso y luego se comprime el polímero sobre el filtro con el dispositivo apropiado. Se recuperan 1000 g de
10. líquido homogéneo en el matraz colector. El polímero resulta muy fino y se lava con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. Se seca el polvo húmedo a 60°C en una estufa manteniéndose una presión inferior a la atmosférica. De este modo se
15. recuperan 145,6 g de producto. En la tabla 2 se exponen las determinaciones llevadas a cabo entre el polímero (POM-5).

EJEMPLO 6

- Se introducen en el reactor 100 g de ortoformato
20. de trietilo, 300 g de N,N-dimetilacetamida pura y seca, 950 g de una mezcla de parafinas lineales C₁₀-C₁₄ (idéntica a la del ejemplo 3), 1,35 g de sulfato de dietilo y, por último, 500 g de polioximetilenglicol. Los componentes
25. de ortoéster, amida, sulfato de dietilo y polímero son idénticos a los utilizados en el ejemplo 5. Se calienta la mezcla reaccional a 150-152°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 minutos. Bajo estas condiciones la suspensión es muy fluida y de fácil agitación. Luego se inicia la fase de enfriamiento y se transfiere facil-



- mente la suspensión al filtro de acero donde se filtra con mucha rapidez. El líquido recuperado en el matraz colector (750 g) se separa a la temperatura del ambiente en dos capas, siendo la capa superior de parafina y la inferior contiene el disolvente. Se lava a fondo el polímero granular con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. Se seca el polvo húmedo en una estufa a 60°C y con una presión inferior a la atmosférica, recuperándose 495,5 g de producto. En la
5. Tabla 2 se exponen las determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero (POM-6).
- 10.

EJEMPLO 7

- Se introducen en el reactor 50 g de ortoformato de trimetilo, 500 g de sulfóxido de dimetilo puro y seco, 1000 g de dodecibenceno lineal, 1,20 g de ácido p-toluen-sulfónico y, por último, 500 g de un copolímero obtenido a partir de trioxano con 0,8% en peso de óxido de etileno. La resina poliacetálica se obtiene mediante copolimerización con un iniciador catiónico y tiene una viscosidad inherente de 1,73, determinada a 60°C en p-clorofenol conteniendo 2% de alfa-pineno. Se calienta la mezcla reaccional a 155°C y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos. Bajo estas condiciones la suspensión resulta muy fluida y de fácil agitación. Una vez transcurrido el tiempo indicado se enfría la suspensión y se transfiere al filtro de acero mediante un ligero exceso de presión. La filtración resulta extremadamente rápida. El líquido recuperado en el matraz colector se separa, a la temperatura del ambiente, en dos capas,
- 15.
- 20.
- 25.



- o sea, una capa superior hidrocarbúrica y una capa inferior conteniendo el disolvente. Se lava a fondo el polímero en el filtro con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. El secado se lleva a cabo en una estufa a 60°C y a una presión inferior a la atmosférica. De este modo se recuperan 494 g de producto. En la Tabla 2 se exponen las determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero (POM-7).

EJEMPLO 8

10. Se introducen en el reactor 100 g de ortoacetato de trimetilo, 700 g de épsilon-caprolactona pura, 700 g de n-dodecano, 4,0 g de ácido fosfórico al 99%, y por último, 450 g de polioximetilenglicol. El polímero es idéntico al del ejemplo 7. Se calienta la mezcla reaccional a 150°C y se mantiene a esta temperatura durante 10 minutos. Bajo estas condiciones la suspensión resulta muy fluida y de fácil agitación. Luego se enfría la mezcla y se transfiere, mediante una presión ligeramente en exceso, al filtro de acero. La filtración resulta muy rápida y se comprime el polímero sobre el filtro. El filtrado se separa a la temperatura ambiente en dos capas, estando constituida la capa superior por parafina y conteniendo la capa inferior el disolvente. Se lava a fondo el polvo granular con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. El secado se lleva a cabo en una estufa a 60°C y a una presión por debajo de la atmosférica, recuperándose 442,3 g de producto. En la Tabla 2 se exponen las determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero (POM-8).



EJEMPLO 9

5. Se introducen en el reactor 800 g de sulfóxido de dimetilo seco y puro, 800 g de n-dodecano, 160 g de dimetoxidimetiléter, 5,50 g de ácido tricloroacético y, por último, 400 g de polímero idéntico al del ejemplo 7. Se calienta la mezcla reaccional hasta una temperatura de 150-152°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 minutos. Bajo estas condiciones la suspensión es muy fluida y de fácil agitación. Luego se inicia el enfriamiento y a continuación se transfiere rápidamente la mezcla al filtro de acero. La filtración es muy rápida y se comprime el polímero filtrado. El filtrado se separa a la temperatura del ambiente en dos capas, estando constituida la capa superior por parafina y conteniendo la capa inferior el disolvente. Se lava a fondo el polvo de polímero con tolueno conteniendo 1% en peso de trietilamina y luego con metanol. Se seca el producto húmedo en una estufa a 60°C a una suspensión inferior a la atmosférica, recuperándose 340 g de producto. En la Tabla 2 se exponen las determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero (POM-9).

10.

15.

20.

Tabla 2

	POM-5	POM-6	POM-7	POM-8	POM-9
Rendimiento (% en peso)	97,1	99,1	98,8	98,4	85
γ_d (g/ml)	0,16	0,66	0,67	0,68	0,67
25. M_e	1,58	1,60	1,68	1,65	1,75
K220	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05
ASF (% en peso)	94,5	97,6	97,8	98,2	90,2
e (ASF)	1,48	1,61	1,69	1,67	1,79
K220 (ASF)	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 25408-A/73 del 15 Junio 1973.

5. 1. Procedimiento para la estabilización de resinas poliacetálicas, dotadas de grupos hidroxílicos terminales, caracterizado por que comprende hacer reaccionar un reactivo capaz de eterificar los grupos hidroxílicos con las resinas poliacetálicas suspendidas en un medio reaccional que es líquido bajo las condiciones utilizadas, estando constituido dicho medio reaccional por, a lo menos, una sustancia que es un disolvente para el polímero y, a lo menos, una sustancia que no es disolvente para el polímero, siendo completamente miscibles dichas sustancias disolvente y no disolvente a las temperaturas reaccionales pero inmiscibles o parcialmente miscibles a temperaturas substancialmente inferiores a las temperaturas reaccionales y llevar a cabo la operación en presencia de cantidades catalíticas de uno o más compuestos elegidos de los grupos constituidos por
10. a) ácidos minerales fuertes o semifuertes cuya constante de disociación de ácido o primera constante de disociación de ácido es superior a 10^{-7} ,
15. b) ácidos orgánicos fuertes o semifuertes cuya constante de disociación de ácido es superior a 10^{-6} ,
20. c) ésteros alquílicos, cicloalquílicos o alquilaromáticos de ácidos minerales fuertes o semifuertes.
- 25.



d) ésteres alquílicos, cicloalquílicos o alquilaromáticos de ácidos orgánicos fuertes o semi-fuertes.

5. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación, 1, caracterizado porque los reactivos aptos para eterificar los grupos hidroxílicos de los polímeros acetálicos se eligen de los grupos constituidos por los ortoésteres, los epóxidos y los acetales.

10. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el reactivo eterificante se dosifica en cantidades comprendidas entre alrededor del 0,05% y alrededor del 10% en peso con respecto al medio reaccional.

15. 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación, 1, caracterizado porque las sustancias disolventes se eligen del grupo constituido por amidas sustituidas, derivados nitro aromáticos, sulfóxidos, nitrilos y lactonas.

20. 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación, 1 caracterizado porque las sustancias no disolventes se eligen del grupo constituido por hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos cicloalifáticos, e hidrocarburos aromáticos.

25. 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el proceso se utiliza en calidad de catalizador un ácido mineral elegido del grupo constituido por ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico y ácido sulfúrico fumente.

30. 7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el proceso se utiliza asimismo, en calidad de catalizador, un ácido orgánico

Rey

14 JUN 

elegido del grupo constituido por ácido p-toluensulfónico, ácido acético y ácido oxálico.

5. 8.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el proceso se utiliza también en calidad de catalizador, un éster elegido del grupo constituido por sulfatos de dimetilo y de dietilo, fosfatos ácidos de dimetilo y dietilo y metil-p-toluensulfonato.

10. 9.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el proceso se dosifica el catalizador en cantidades comprendidas entre alrededor de 0,001 y alrededor de 2 partes en peso por 100 partes en peso del medio reaccional líquido.

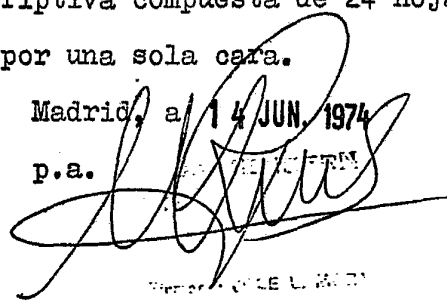
15. 10.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la ete-
rificación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre alrededor de 50 y alrededor de 200°C, con una relación ponderal de alrededor de 0,05:1 a 1:1, aproximadamente, entre la sustancia disolvente y la sustancia no disolvente y con una relación comprendida entre alrededor de 1:0,5 y
20. alrededor de 1:10 entre el polímero y el medio reaccional líquido.

11.- Procedimiento para la estabilización de resinas poliacetálicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva compuesta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 JUN, 1974

p.a.



SECRETARÍA DE ESTADO

ky

VF: