



Incl. Cl. CO8F, B01J
433411

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETA' ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

RESIDENCIA: 33, Via Grazioli, MILANO, Italia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE POLIOXIMETILENO

Prioridad: Patente italiana n.º 32.347-A/73 del 28-12-73

**POOR
QUALITY**



1 Esta invención se refiere a la preparación de polímeros
de formaldehído empleando una nueva clase de compuestos capa-
ces de catalizar la polimerización del formaldehído.

5 Se conocen en la técnica polímeros de formaldehído (o
polioximetilenos) de un peso molecular de 10.000 como mínimo,
que presentan propiedades mecánicas tales como tenacidad, du-
reza, resiliencia, estabilidad excepcional de tamaño y de pro-
piedades dieléctricas, de manera que resultan útiles como
plásticos para usos técnicos.

10 Estos polioximetilenos se preparan generalmente dentro
de una amplia gama de temperaturas por introducción de formal-
dehído monomérico anhídrido en un medio de reacción líquido
orgánico, en presencia de un catalizador de polimerización.

15 Más especialmente, los catalizadores conocidos para es-
te fin son de diverso carácter, tales como compuestos amíni-
cos, por ejemplo aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromá-
ticas; o arsinas, estibinas y fosfinas, en las que los átomos
de hidrógeno ligados al arsénico, al fósforo y al antimonio,
20 respectivamente, están sustituidos por radicales orgánicos
hidrocarbonados.

25 Otros catalizadores empleados en la técnica son las hi-
drazinas, sales de ácidos orgánicos, como acetatos de metales
alcalinos y compuestos del tipo de haluros de boro (triclору-
ro y trifluoruro de boro) y tricloruro de aluminio.

30 Los catalizadores descritos no dan resultados totalmen-
te satisfactorios, sobre todo porque con frecuencia no hacen
posible un control eficiente del peso molecular del polímero
de formaldehído. En consecuencia, el polioximetileno produci-
do puede presentar una amplia dispersión de pesos molecula-
res y los inconvenientes inherentes. Además, estos cataliza-



1 dores deben ser separados por completo del polímero una vez
completada la polimerización, que requiere unos costosos tra-
tamientos de purificación.

5 Es sabido que un inconveniente que surge en la prepara-
ción del polioxietileno es que el formaldehído se polimeriza
fácilmente sobre cualquier superficie, especialmente si esta
última está enfriada, formando con ello unas costras volumi-
nosas muy duras que generalmente conducen a una disminución
10 inaceptable del coeficiente de intercambio de calor y a la
obstrucción de tuberías y válvulas, que requiere frecuentes
detenciones para la limpieza.

15 Hasta la fecha no se ha encontrado ningún método efi-
ciente y sencillo que evite este inconveniente o que, por lo
menos, lo reduzca a valores tolerables.

20 Además, los procedimientos de polimerización de formal-
dehído en presencia de un líquido orgánico generalmente dan
lugar a suspensiones de gran viscosidad incluso a pequeñas
concentraciones del polímero que hacen difícil la decanta-
ción y la filtración del polímero.

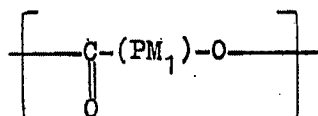
25 Los inconvenientes de la técnica anterior son evitados
o por lo menos considerablemente reducidos mediante el proce-
dimiento de esta invención, que consiste esencialmente en po-
limerizar el formaldehído mediante un catalizador pertenecien-
te a una nueva clase.

30 Más especialmente, de acuerdo con esta invención, se
introduce formaldehído monomérico anhidro en un medio de reac-
ción que comprende un diluyente orgánico, que es líquido ba-
jo las condiciones de reacción, no disolvente del polioxime-
tileno e inerte (no reactivo) frente a los demás constituyen-
tes del medio de reacción y contiene un catalizador dispersa

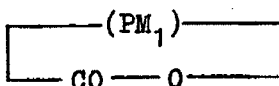


1 do en dicho medio de reacción líquido, constituido por un co-
polímero de bloque que contiene pares iónicos en sus cadenas
macromoleculares, teniendo el citado copolímero de bloque la
estructura general A-B, donde

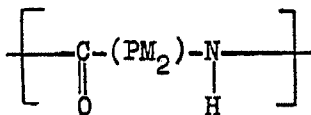
5 - A es un bloque polilactónico constituido por unidades
periódicas:



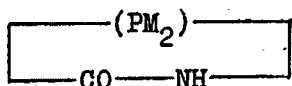
10 obtenible a partir de una o más lactonas monoméricas de fór-
mula general:



15 - B es un bloque polilactámico constituido por unidades
periódicas:



20 obtenible a partir de una o más lactamas monoméricas de fór-
mula general:



25 donde PM_1 y PM_2 son cadenas lineales de polioximetileno que
contienen de 2 a 13 y de 3 a 13 átomos de carbono, respecti-
vamente, no sustituidas o con un átomo de hidrógeno como mí-
nimo sustituido por un radical alquilo, arilo, alquilarilo o
cicloalquilo.

30 Además, el copolímero de bloque citado contiene prefe-
riblemente el bloque A en una proporción de 1 a 89 % en peso,
tiene ventajosamente un peso molecular de 1000 como mínimo
hasta 50.000 y da los mejores resultados cuando está presen-
te en una proporción comprendida entre 0,001 y 0,5 % en peso



1 con respecto al polioximetileno.

Como es sabido, en la técnica la polimerización de monómeros lactónicos y lactámicos en presencia de un catalizador aniónico da lugar a un copolímero del tipo A-B en el que
5 A es el bloque polilactónico y B es el bloque polilactámico.

Una vez completada la reacción de polimerización, el copolímero A-B exhibe dos pares iónicos sobre la parte lactámica y lactónica, respectivamente.

En este aspecto hacemos referencia a la obra Makromolekulare Chemie 115 (1968), págs. 33-42, 127 (1969) págs. 34, 53, 89 (1965) págs. 27-43 y a Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung 2, 1961, págs. 578-595.

Estos pares iónicos dan lugar a la polimerización del formaldehído con producción de un polioximetileno de alto peso molecular de acuerdo con un progreso típico del polímero
15 vivo.

Cualquiera que sea el mecanismo, el copolímero A-B actúa como catalizador heterogéneo en el medio de polimerización, proporcionando una velocidad de reacción extraordinariamente alta y un rendimiento de polimerización que es casi cuantitativo con respecto al formaldehído alimentado. Este rendimiento es en cualquier caso del 97-99 % como mínimo. Además, el polioximetileno resultante presenta una relación de peso molecular promedio ponderal a peso molecular numérico inferior
20 a 2.

Esta estrecha distribución molecular es debida a la naturaleza del catalizador utilizado en el procedimiento de la invención, especialmente cuando se utiliza para catalizar la polimerización de formaldehído monomérico de gran pureza.

30 Esta característica físico-molecular del polioximetileno



1 es, como es sabido, de fundamental importancia para las propiedades de un tecnopolímero, sobre todo para la tenacidad, la resiliencia, la resistencia a la abrasión y la estabilidad de tamaño de los productos moldeados.

5 Empleando el citado catalizador del procedimiento de la invención, puede obtenerse una relación excepcionalmente alta del polioximetileno al diluyente en el medio de reacción, alcanzando dicha relación un valor de hasta 1:1 en peso.

10 Además, el polioximetileno resultante presenta una densidad aparente muy alta (0,6-0,8 g/ml), se separa fácilmente por decantación y filtración de la masa de reacción y el polímero filtrado tiene un contenido en disolvente residual muy bajo.

15 Una característica ventajosa del procedimiento de la invención es la ausencia de costras de polímero de formaldehído sobre las paredes y los medios agitadores de la vasija de polimerización.

20 No es necesario separar el catalizador del polioximetileno y permanece ligado de forma estable a la cadena macromolecular de polioximetileno.

25 La presencia de los bloques A-B en el polioximetileno proporciona todavía más ventajas y efectos deseables sobre las propiedades del polioximetileno. Como es sabido, el polioximetileno es un polímero de alto grado de cristalinidad, estando estrictamente ligadas sus propiedades a su morfología cristalina. La presencia del bloque A-B en la cadena macromolecular constituye un medio para afectar a dicha morfología en el sentido de que puede obtenerse la velocidad de cristalización deseada, actuando este bloque como siembra de cristalización.

30



PREPARACION DEL CATALIZADOR

1

El catalizador utilizado en el procedimiento de la invención se prepara por polimerización catalítica de uno o más monómeros lactónicos con uno o más monómeros lactámicos seleccionados entre los definidos anteriormente.

5

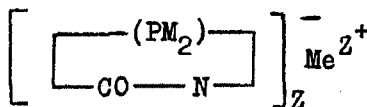
Las lactonas preferidas son ε-caprolactona, δ-valerolactona, β-propiolactona, pivalolactona y ω-enantiolactona.

Las lactamas preferidas son: ε-caprolactama, α-pirrolidona, ω-lauril-lactama, α-piperidona y ω-enantiolactama. La polimerización ocurre en presencia de un catalizador aniónico constituido por un derivado metálico de una lactama.

10

Más especialmente, este derivado metálico de una lactama tiene la siguiente estructura:

15



donde Me es un metal alcalino o alcalino-térreo, Z es 1 o 2 y PM₂ es la cadena de polimetileno anteriormente definida. Los metales alcalinos preferidos son litio, sodio y potasio, siendo el calcio el metal alcalino-térreo preferido.

20

El catalizador preformado puede ser agregado al medio de polimerización, encontrándose el catalizador en forma de un derivado metálico de una lactama.

Por razones prácticas, la lactama se mezcla preferiblemente en dicho medio con el metal alcalino o alcalino-térreo o con uno de sus derivados tales como un compuesto organometálico, un hidruro, un alcóxido, un fenóxido o un hidróxido, siendo formado el derivado metálico de la lactama en dicho medio.

25

El copolímero de bloque A B se prepara preferiblemente en atmósfera anhidra en ausencia de oxígeno y a una temperatu-

30



1 ra que puede variar dentro de amplios límites, generalmente
entre -20° y $+300^{\circ}\text{C}$, aunque la temperatura más adecuada, to-
2 davía dentro del intervalo anterior, tendrá que ser seleccio-
nada en cada caso individual. En consecuencia, el periodo de
5 polimerización puede variar entre 2 minutos y 6 horas. En
cualquier caso, la proporción de catalizador (metal-lactama)
es de 0,1 a 10 moles a 100 moles de la carga de monómero.

Finalmente, la copolimerización de los monómeros de lac-
tama y lactona puede ser efectuada en un disolvente del copo-
10 límero A-B, en un diluyente no disolvente de dicho copolíme-
ro o en ausencia de dichos disolvente y diluyente. El copolí-
mero de bloque resultante A-B se separa del medio de reacción
y puede ser utilizado como tal para la preparación del poli-
oximetileno. Sin embargo, de acuerdo con la realización pre-
15 ferida, el copolímero A-B crudo se somete a tratamientos ade-
cuados para:

- separar el copolímero A-B que contiene los núcleos catalíti-
camente activos en su cadena macromolecular;
- llevar el copolímero A-B a una forma en partículas adecua-
20 da para la subsiguiente polimerización del formaldehído.

Más especialmente, el copolímero A-B se purifica para
separar los monómeros que no han reaccionado, el homopolímero
o copolímero de lactona, los residuos catalíticos libres (no li-
25 gados químicamente a la cadena macromolecular) y otras posi-
bles impurezas.

Generalmente la purificación se lleva a cabo disolvien-
do el copolímero A-B en un disolvente, seguido de precipita-
ción y lavado del copolímero A-B. Los disolventes adecuados
para este tratamiento son aquéllos en los que las impurezas
30 son muy solubles y que no destruyen los núcleos catalítica-



1 mente activos combinados a la cadena macromolecular. Más es-
pecialmente, el disolvente pertenece a las siguientes clases
generales: hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos
aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados, nitroderivados
5 aromáticos, amidas sustituidas, sulfóxidos y otros. Son ejem-
plos de estos disolventes el nitrobenceno, clorobenceno, to-
lueno, xileno, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

De acuerdo con una realización, el copolímero crudo A-B
se disuelve en el disolvente a una temperatura de 0° a 200°C.
10 Después el copolímero A-B se precipita enfriando la solución
y/o añadiendo un no disolvente del copolímero. Los no disol-
ventes especialmente adecuados para este fin son los hidro-
carburos alifáticos, como hexano, heptano, octano y otros.
Después se filtra el copolímero A-B y se lava con el disolven-
15 te antes descrito hasta que ya no quedan impurezas en el fil-
trado. Estas últimas operaciones pueden ser efectuadas a la
temperatura ambiente o por encima de la misma.

El copolímero A-B obtenido se utiliza en dispersión en
un diluyente para catalizar la polimerización del formalde-
20 hido; preferiblemente el copolímero A-B se utiliza en forma de
partículas finamente divididas con objeto de promover el con-
tacto de los núcleos activos con el formaldehído. Por esta ra-
zón, en la etapa del tratamiento de purificación donde el co-
polímero A-B forma un precipitado, es preferible ajustar las
25 condiciones de manera que el precipitado tenga un tamaño de
partícula de 1 a 300 micras, preferiblemente de 1 a 100 micras.

Los tratamientos descritos pueden ser modificados según
el copolímero A-B sea el resultado de la polimerización en un
disolvente o en un diluyente o de la polimerización en ausen-
30 cia de dicho diluyente y disolvente.



1 Así, por ejemplo, en el caso de la polimerización en
masa o polimerización en estado fundido, el copolímero A-B
es convenientemente pulverizado y disuelto en un disolvente
adecuado o directamente disuelto en estado fundido. Después el
5 copolímero A-B es precipitado y lavado. Las etapas de diso-
lución y precipitación pueden ser repetidas varias veces.

 El copolímero A-B obtenido por polimerización en un di-
luyente (técnica de suspensión) se encuentra normalmente en
la forma física adecuada para la polimerización subsiguiente
10 del formaldehído. A veces puede ser suficiente filtrar la sus-
pensión resultante y lavar a fondo el sólido para separar las
impurezas indeseables.

 El copolímero A-B obtenido por polimerización en un di-
solvente (técnica en solución) es normalmente precipitado
15 enfriando y/o añadiendo un no disolvente del copolímero, segui-
do de filtración y lavado. Resultará evidente en lo anterior
que es preferible efectuar la polimerización mediante la téc-
nica de solución o suspensión, puesto que las impurezas per-
manecen solubilizadas por lo menos en parte en el diluyente
20 o disolvente.

 Por lo tanto, en este caso, no es necesario disolver
el copolímero A-B crudo en un disolvente para separar las im-
purezas e incluso precipitar dicho copolímero en el caso de
una copolimerización en un diluyente. En este caso también,
25 es absolutamente preferible polimerizar en un diluyente, ya
que el copolímero A-B está entonces en una forma finamente
subdividida (un tamaño de partícula de 1 a 300 micras) adecua-
da para catalizar la polimerización del formaldehído.

PREPARACION DEL POLIOXIMETILENO

30 Como ya se ha dicho, el polioximetileno se prepara sumi-



1972

1 nistrando formaldehído gaseoso anhidro a un medio de reacción
que contiene un diluyente orgánico que es líquido bajo las
condiciones de reacción, no disolvente del polioximetileno
e inerte (no reactivo) frente a los otros constituyentes del
5 medio de reacción, conteniendo dicho medio el catalizador en
forma dispersa.

Los diluyentes útiles para este fin son de diversa na-
turalaleza, tales como éteres (éter dietílico y éter dimetili-
co), hidrocarburos (pentano, hexano, heptano, decano, ciclo-
10 hexano, decahidronaftaleno, xileno, benceno y tolueno) e hi-
drocarburos clorados (cloruro de metileno). Los diluyentes
preferidos son los hidrocarburos, más especialmente los que
contienen de 5 a 10 átomos de carbono en la molécula. En nin-
gún caso debe interferir el diluyente con los núcleos acti-
15 vos del copolímero A-B y debe ser inerte (no reactivo) fren-
te a otros constituyentes del medio de reacción.

El formaldehído anhidro empleado debe ser preferible-
mente de gran pureza para obtener un polímero de alto peso
molecular (10.000 como mínimo).

20 Más especialmente, se entienden por impurezas los com-
puestos químicos que dan lugar a reacciones de transferencia
de cadena y están constituidos por compuestos de un carácter
polar que normalmente reaccionan con los compuestos organome-
tálicos de Grignard. Más especialmente, las impurezas más
25 corrientes están constituidas por metanol, agua y ácido fórmico.
Estas sustancias actúan como agentes de transferencia
de cadena durante la polimerización de manera que la estruc-
tura molecular del polioximetileno es limitada por su con-
tenido.

30 El ajuste del peso molecular puede ser confiado a un



1 regulador de cadena especialmente añadido. En este caso, evi-
dentemente es posible utilizar un compuesto que puede ser de
diversa naturaleza, tal como un ácido carboxílico de 2 átomos
de carbono como mínimo, un éster de 3 átomos de carbono, un
5 alcohol alifático de 2 átomos de carbono como mínimo, un alco-
hol cicloalifático o aromático, un anhídrido de un ácido car-
boxílico, una amida, una imina y otros.

En la práctica, el contenido en agua del formaldehído
puede ser reducido a un valor inferior a 100 ppm y el de otras
10 impurezas a un valor inferior a 100 ppm, lo que puede conse-
guirse, por ejemplo, por los procedimientos de purificación
descritos en las patentes estadounidenses 3.118.747 y
3.184.900. Evidentemente, este nivel puede ser variado para
adaptarse a diversos fines.

15 El polioximetileno obtenido a partir del formaldehído
purificado empleando el catalizador anteriormente descrito
tiene un peso molecular que se ajusta para dar un producto
polimérico que, por estabilización adecuada, puede ser moldeado
por inyección, extruido o sometido a rotomoldeo o moldeo
20 por soplado, para formar artículos y piezas moldeados útiles
en la práctica.

La temperatura adoptada en la preparación del polioxime-
tileno puede variar dentro de amplios límites, es decir, desde
unos -120°C hasta la temperatura de ebullición del diluyente
25 orgánico empleado, en cualquier caso no superior a 110°C , sien-
do normalmente mantenida la presión al valor atmosférico, aun-
que puede adoptarse un valor superior o inferior a la presión
atmosférica.

30 Los mejores resultados se obtienen adoptando un interva-
lo de temperatura comprendido entre -30 y 70°C .



1 La polimerización del formaldehído puede llevarse a ca-
bo discontinuamente, semicontinuamente o continuamente. Cuan-
do se opera continuamente, el catalizador es introducido con-
venientemente en la vasiija de reacción en forma de suspensión
5 en el diluyente. Una técnica de polimerización continua está
descrita, por ejemplo, en la patente estadounidense 3.458.479.

Se filtra la suspensión resultante del polioximetileno,
separándose el polímero en forma de gránulos de 50 a 700 mi-
cras, según el tamaño de grano del catalizador empleado. Des-
pués de secar, el polioximetileno está en forma de un polvo
10 con la densidad aparente anteriormente mencionada.

El polioximetileno resultante contiene por lo menos un
grupo hidroxilo terminal en cada macromolécula, lo que hace
que el producto sea térmicamente inestable. Con objeto de evi-
tar la despolimerización en el extremo de la cadena, los gru-
pos hidroxilo se sustituyen por grupos éster o éter, por ejem-
plo por tratamiento con anhídrido acético o con ortoformiato
de metilo o etilo, respectivamente, o por grupos uretanos por
tratamiento con un isocianato. Estos tratamientos pueden ser
20 efectuados por procedimientos conocidos en la técnica.

El polioximetileno así tratado se mezcla con un antioxi-
dante (fenólico o bisfenólico) así como con otras sustancias
de carácter básico capaces de bloquear el formaldehído o sus
productos de oxidación tales como el ácido fórmico. Las sus-
tancias básicas pueden ser de carácter polimérico, como poli-
amidas o poliésteres-poliamidas.
25

En los siguientes ejemplos experimentales, las partes
y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

30 Se mezclan 110 partes de ϵ -caprolactama pura agitadas



1 a 110°C en una atmósfera inerte con 0,4 partes de sodio metálico en dispersión al 50 % en parafina.

5 Después de la formación del metal-lactama, se añaden 100 partes de dimetilsulfóxido anhidro puro y 9 partes de ϵ -caprolactona, seguido de calefacción a 150°C y mantenimiento bajo estas condiciones durante 3,5 horas. Durante este periodo, se observa un aumento de la viscosidad de la solución.

10 Enfriando y precipitando se obtiene un polímero en forma de polvo fino. La suspensión se lava con benceno anhidro para separar cualquier residuo soluble del medio de polimerización y se realizan las siguientes determinaciones sobre el copolímero resultante A-B:

porcentaje de conversión de los monómeros	98
porcentaje de nitrógeno	11,46
15 porcentaje de lactona	7,5
punto de fusión (°C)	210
viscosidad reducida (litros.g ⁻¹)	1,38

20 (En los ejemplos, la viscosidad del copolímero A-B se mide siempre a 35°C en una solución en m-cresol que contiene 0,5 % en peso de copolímero y se expresa como la relación

$$\eta \text{ reducida} = \frac{\eta \text{ específica}}{\text{concentración}} \text{ en litros.g}^{-1}.$$

tamaño de grano:

> 125 micras	: 0,2 %
25 125-88 micras	: 45,8 %
88-40 micras	: 30,7 %
< 40 micras	: 23,3

30 El formaldehído gaseoso monomérico puro se introduce a través de un tubo de inmersión por el fondo de un reactor de polimerización que contiene 1000 partes de benceno anhidro y 0,8 partes de catalizador (copolímero A-B previamente prepara-



1 do). El reactor está provisto de un potente agitador, un sistema para garantizar las condiciones inertes mediante una corriente de nitrógeno y está equipado con una camisa termoestabilizante.

5 El formaldehído se introduce a razón de 2,5 partes por minuto durante 150 minutos, se introducen simultáneamente 0,18 partes de etanol anhidro y la temperatura se mantiene a 20-25°C.

10 Se continúa agitando durante 10 minutos más y después se filtra. El sólido se seca en estufa de vacío a 60-70°C, recuperándose 368,5 partes de polímero con un contenido de formaldehído del 98,1 %. El polioximetileno resultante tiene una viscosidad intrínseca de 1,35 litros.g⁻¹. En los ejemplos, la viscosidad del polioximetileno se mide siempre a 35°C en una solución de p-clorofenol que contiene un 2 % en peso de α-pipeno y viene expresada como la relación.

$$\eta_{\text{intrínseca}} = \frac{\eta_{\text{relativa}}}{\text{concentración}} \text{ en litros.g}^{-1}.$$

20 Una parte de polioximetileno se esterifica en un sistema reactivo que contiene 1,5 partes de anhídrido acético y 3,0 partes de una mezcla de n-parafinas C₁₀-C₁₄, a 150-153°C, durante 20 minutos y a una presión suficiente para mantener las condiciones de ebullición. Finalmente, se efectúan el enfriamiento, filtración, lavado a fondo con tolueno y acetona y secado en una estufa de vacío a 60°C. Se recupera un 95,8 % del polioximetileno así estabilizado y con una viscosidad intrínseca de 1,36 litros.g⁻¹.

30 Este polioximetileno se somete a las siguientes medidas:
- K₂₂₀: velocidad de descomposición a 220°C en porcentaje en peso del polímero por minuto, durante los 30 primeros



974

1

minutos, medido mediante una termobalanza.

El valor de K_{220} es 0,08.

5

- densidad aparente: 0,62 g/ml
- El polioximetileno se fracciona en una columna de acero rellena de Celite (E.T.M.) empleando dimetilacetamida como disolvente y a la temperatura programada. El análisis de las fracciones individuales indica que el polioximetileno presenta una relación de polidispersabilidad (M_w/M_n) que asciende a 1,86.

10

- El polioximetileno se somete a una determinación físico-molecular por calorimetría diferencial y microscopía óptica. La velocidad de cristalización se determina mediante un calorímetro de barrido diferencial bajo condiciones isotérmicas, a temperatura constante. La velocidad de crecimiento radial de los cristales se determina mediante un microscopio óptico.

15

Las dos propiedades están resumidas en la Tabla I bajo la columna POM-1 y están indicadas por $\tau_{\frac{1}{2}} (155^\circ\text{C})$ = periodo de tiempo de semicristalización en minutos, es decir, el tiempo requerido para que cristalice el 50 % de la materia cristalizabile a la temperatura constante indicada y por el r -micras (163°C) = radio medio de las esférulas al cabo de 20 minutos de cristalización a la temperatura indicada.

20

25

- Otras propiedades físico-químicas se determinan después de añadir al polioximetileno como aditivos un 0,3 % de tetra-(β -4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)propionato de pentaeritritol y 0,25 % de un polímero de bloque constituido por 94 % de ϵ -caprolactama y 6 % de ϵ -caprolactona fundiendo la mezcla resultante. Los resultados se encuentran en la Tabla II bajo el encabezamiento POM-1.

30



1

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, introduciendo formaldehído monomérico puro en un reactor de polimerización que contiene 1000 partes de tolueno anhidro y 0,3 partes de catalizador (copolímero A-B preparado según el Ejemplo 1).

5

Se introduce formaldehído a una velocidad de 2,5 partes por minuto, durante 200 minutos, a 25-30°C. Durante este periodo, también se añaden 0,2 partes de etanol anhidro. Se prosigue la agitación durante 10 minutos más, seguido de filtración, siendo secado el sólido en una estufa de vacío a 60°C. Se recuperan 495,5 partes de polioximetileno, siendo el rendimiento con respecto al formaldehído alimentado del 99 %. Se determinan las siguientes propiedades del polioximetileno:

10

15

- viscosidad intrínseca (litros.g⁻¹) 1,70
- densidad aparente (g/ml) 0,70
- tamaño de grano = > 350 micras: 3 %
 - 350-250 micras: 50,3 %
 - 250-125 micras: 37,4 %
- < 125 micras: 9,3 %

20

El polioximetileno se esterifica con anhídrido acético en la forma descrita en el Ejemplo 1, siendo el rendimiento del 96,0 %. El polímero estabilizado tiene la misma viscosidad intrínseca que el polímero no estabilizado. Además se realizan las siguientes medidas:

25

- K₂₂₀ = 0,13
- M_w/M_n = 1,74

EJEMPLO 3

Preparación del catalizador

30

Se mezclan 20 partes de ε-caprolactama pura, mantenida

27



1 a 110°C mientras se agita en atmósfera inerte, con 0,20 partes
de litio metálico en forma finamente subdividida. Veinte minu-
tos más tarde se añaden 80 partes de ϵ -caprolactona y la tem-
peratura se lleva a 150°C. La formación del copolímero A-B es
5 completa al cabo de 40 minutos, siendo extruída la masa fundi-
da bajo condiciones inertes en un reactor que contiene 400 par-
tes de dimetilacetamida pura anhidra mantenida bajo condicio-
nes de ebullición.

10 Una agitación eficiente conduce a una disolución acele-
rada del copolímero A-B que después se precipita en forma de
un polvo fino enfriando la solución y simultáneamente añadien-
do tolueno anhidro.

15 La purificación se efectúa en frío decantando con tolu-
eno, separando con ello la dimetilacetamida y las demás impure-
zas presentes en el sistema una vez completada la polimeriza-
ción. Finalmente, se obtiene una suspensión de tolueno que
contiene 10,2 % en peso de copolímero A-B.

El análisis de los copolímeros da:

20	- porcentaje de conversión de los monómeros	84,8
	- porcentaje de nitrógeno	0,23
	- porcentaje de lactama	18,5
	- viscosidad reducida (litros.g ⁻¹)	0,51

Preparación del polioximetileno

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, introduciendo
formaldehído en 1,68 partes del copolímero A-B antes descri-
to en 1000 partes de n-heptano.

30 Se introduce formaldehído a una velocidad de 2,5 par-
tes por minuto durante 320 minutos, añadiendo simultáneamen-
te 0,52 partes de etanol y operando a unos 0°C. Se prosigue
la agitación durante 10 minutos más, seguido de filtración y



1 secado en una estufa de vacío a 60°C, recuperándose 785 partes de polioximetileno con un rendimiento de polimerización del 98,0 %.

5 El polioximetileno con una viscosidad intrínseca de 1,42 litros.g⁻¹ y una densidad aparente de 0,68 g/ml se esterifica con anhídrido acético como se ha descrito en el Ejemplo 1.

10 Se obtiene un polioximetileno estabilizado con la misma viscosidad intrínseca que el polímero no estabilizado, con un rendimiento de 95,2 %. Sobre el polímero estabilizado se realizan las siguientes determinaciones:

- K₂₂₀ = 0,11
- $\frac{M_w}{M_n}$ = 1,91.

15 Otras determinaciones están compendiadas en la Tabla I, bajo el encabezamiento POM-3.

TABLA I

	<u>POM-1</u>	<u>POM-3</u>
$\tau_{\frac{1}{2}}$ (155°)	25	12,5
γ micras (163°C)	20	10

EJEMPLO 4

20 El polioximetileno se prepara utilizando el catalizador (copolímero A-B) preparado en el Ejemplo 3. Se cargan 1,0 partes del copolímero A-B y 1000 partes de benceno en un reactor que se alimenta con formaldehído monomérico puro a una velocidad de 2,5 partes por minuto, durante 160 minutos. Al mismo tiempo se añaden 0,16 partes de etanol, siendo la temperatura alrededor de 25°C. Finalmente se agita durante otros 10 minutos, se filtra y se seca en una estufa de vacío a 60°C, con lo que se recuperan 396,9 partes de polioximetileno con 25
30 un rendimiento del 99,0 % con respecto a la alimentación de



1 formaldehído.

5 El polioximetileno con una viscosidad intrínseca de 1,82 litros.g⁻¹ y una densidad aparente de 0,71 g/ml se esterifica con anhídrido acético en la forma descrita en el Ejemplo 1. El rendimiento de acetilación asciende a 96,2 %, teniendo el polioximetileno estabilizado una viscosidad intrínseca similar a la del polímero no estabilizado; otras propiedades son las siguientes:

- 10 - K₂₂₀ = 0,09
- $\frac{M_w}{M_n}$ = 1,80.

Las propiedades físico-mecánicas determinadas después de la mezcla de los mismos aditivos como en el Ejemplo 1, están resumidas en la Tabla II bajo el epígrafe POM-4.

TABLA II

	<u>POM-1</u>	<u>POM-4</u>
15 Resistencia a la tracción en kg/cm ² (ASTM D-638)	705	710
Alargamiento en % (ASTM D-628)	25	77
20 Resistencia al impacto Izod con muesca en kg.cm/cm ² (ASTM D-256)	8,0	13

EJEMPLO 5

Preparación del catalizador

25 Se mezclan 41 partes de α-pirrolidona pura con 0,48 partes de potasio metálico mientras se agita a 60°C bajo condiciones inertes.

Después de la formación de lactama metálica, se añaden 100 partes de dimetilacetamida anhidra, calentando la solución resultante a 35°C y después se mezcla con 52 partes de δ-valerolactona y la reacción se prosigue durante 5 horas, después de lo cual se añaden 700 partes de tolueno.

30 Se obtiene una suspensión del copolímero A-B que se enfría y



1 se lava a fondo por decantación con tolueno con objeto de separar totalmente el disolvente de reacción y las otras sustancias solubles presentes.

El análisis del copolímero A-B da:

5

- porcentaje de conversión de los monómeros	83
- porcentaje de nitrógeno	6,29
- porcentaje de lactama	38,2
- viscosidad reducida (litros.g ⁻¹)	0,61
- punto de fusión (°C)	159

10

tamaño de grano:	> 180 micras	: 0,5 %
	180-125 micras	: 19,5 %
	125- 88 micras	: 47,0 %
	88- 63 micras	: 15,0 %
	63- 53 micras	: 8,0 %
15	< 53 micras	: 10,0 %

Preparación del polioximetileno

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 1, siendo cargado el formaldehído monomérico en un reactor de polimerización que contiene 1000 partes de tolueno y 1,0 partes del copolímero A-B anteriormente descrito.

20

Se introduce formaldehído gaseoso puro a una velocidad de 2,5 partes por minuto durante 380 minutos, cargando igualmente en el reactor 0,9 partes de ácido benzoico. La temperatura es de 35°C y la agitación se realiza durante 10 minutos después de completada la adición del formaldehído. Se filtra y se seca en una estufa de vacío a 60°C recuperándose 927,2 partes de polioximetileno con un rendimiento con respecto al formaldehído alimentado del 97,5 %.

25

El polioximetileno tiene una viscosidad intrínseca de 1,51 litros.g⁻¹, una densidad aparente de 0,78 g/ml y la si-

30



1 siguiente distribución de tamaños de grano:

> 250 micras : 3 %

250-170 micras : 48,5 %

170-125 micras : 35,5 %

5 125- 88 micras : 11,0 %

< 88 micras : 2,0 %

El polioximetileno es acetilado como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se efectúa la siguiente determinación sobre el polímero resultante:

10 - $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,97$.

EJEMPLO 6

15 Se prepara el polioximetileno de forma continua empleando el reactor del Ejemplo 1, modificado para permitir una alimentación continua de tolueno y catalizador (copolímero A-B) y una descarga continua de la suspensión de polioximetileno.

20 El reactor se carga inicialmente con 1000 partes de tolueno y 0,6 partes del copolímero A-B preparado de acuerdo con el Ejemplo 5, siendo introducido el formaldehído monomérico gaseoso puro a una velocidad de 2,5 partes por minuto durante 240 minutos. Después se inician la descarga continua de la suspensión de polioximetileno y la introducción continua de tolueno (con objeto de mantener un nivel constante en el reactor) y del copolímero A-B (0,15 partes por hora).

25 El formaldehído se introduce constantemente a la velocidad antes mencionada, manteniéndose la suspensión en el reactor a una concentración de polímero del 37,5 %. También se introduce alcohol propílico durante la reacción en una proporción de 0,08 partes por hora. La reacción se lleva a cabo continuamente durante 40 horas, con una producción media de 30 147 partes de polioximetileno por hora, en forma de un polvo



1 que tiene una viscosidad intrínseca de 1,82-1,85 litros.g⁻¹ y una densidad aparente de 0,61 g/ml.

5 Después de interrumpir las alimentaciones, se deja que la reacción transcurra durante 10 minutos más y a continuación se descarga el contenido del reactor.

10 El reactor de polimerización que incluye la parte estática (las paredes y las tuberías de transferencia de la suspensión) y el agitador permanece totalmente limpio después de completada la reacción. Un ligero depósito de polímero sobre zonas peculiares como el límite de partes secas-partes húmedas es fácilmente disgregado ya que no es una costra propiamente dicha.

15 Una parte del polioximetileno resultante se estabiliza por eterificación en un sistema reactivo constituido por 0,4 partes de ortoformiato de trietilo, 0,8 partes de dimetilacetamida anhidra, 2 partes de una mezcla de n-parafinas C₁₀C₁₄ y sulfato de etileno en una proporción de 0,13 % con respecto al total de los componentes líquidos. La mezcla de reacción se mantiene a 150-153°C durante 15 minutos, después se enfría, se filtra y el polioximetileno se lava con tolueno que contiene un 1 % de trietanolamina y después con metanol. Finalmente se seca en una estufa de vacío a 60°C y se recupera un 99 % del polímero sometido a estabilización en forma estabilizada.

25 El polioximetileno estabilizado se somete a las siguientes determinaciones: viscosidad intrínseca η_{in} , densidad aparente γ_a , K₂₂₀ y fracción estable a los álcalis (FEA).

30 Esta última determinación se efectúa sobre el polímero en una solución en alcohol bencílico que contiene un 1 % de trietanolamina, a una temperatura de 150-152°C, durante 30 minutos. La relación de polímero a alcohol bencílico asciende a



1 1:10. Después el polímero se precipita por enfriamiento, se filtra, se lava con metanol y se seca. El porcentaje de polímero inalterado una vez completado el tratamiento viene indicado como la fracción estable a los álcalis (FEA).

5 Los resultados se encuentran en la Tabla III bajo el encabezamiento POM-6. El polioximetileno estabilizado se somete a la determinación del valor \bar{M}_w/\bar{M}_n que resulta ser 1,75. Otra fracción del polioximetileno estabilizado se mezcla con un 0,3 % de 4,4'-butiliden-bis(6-terc-butil-metacresol) y 0,25 % de un copolímero de bloque que contiene 94 partes de ϵ -caprolactama y 6 partes de ϵ -caprolactona, se homogeneiza y se funde, determinando después las propiedades físico-mecánicas resumidas en la Tabla IV bajo el encabezamiento POM-6.

10

EJEMPLO 7

15

Preparación del catalizador

20

Operando de forma similar a la del Ejemplo 3, a 200°C durante 4 horas, se prepara un copolímero A-B que contiene 5 partes de pivalolactona y 95 partes de lauril-lactama, empleando 0,15 partes de litio metálico como catalizador. Después la masa fundida se carga bajo condiciones inertes en un reactor que contiene 400 partes de dimetilacetamida pura anhidra a ebullición.

25

El copolímero A-B se precipita de la solución resultante en forma de un polvo fino por enfriamiento y adición de tolueno anhidro y después se purifica en frío con tolueno anhidro de forma convencional.

30

El análisis del copolímero A-B da:

- porcentaje de conversión de los monómeros 98,5
- porcentaje de nitrógeno 6,75
- porcentaje de lactama 95,0.



1

Preparación del polioximetileno

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 y se carga formaldehído en un reactor de polimerización que contiene 1000 partes de ciclohexano y 0,36 partes de catalizador (el copolímero A-B antes descrito).

5

El formaldehído se introduce a una velocidad de 2,5 partes por minuto durante 100 minutos, añadiendo al mismo tiempo 2,1 partes de difenilamina, siendo la temperatura alrededor de 25°C.

10

Finalmente se agita durante 10 minutos, se filtra y se seca en una estufa de vacío a 60°C, recuperándose 240,4 partes de polioximetileno de:

- viscosidad intrínseca (litros.g⁻¹) 1,75
- densidad aparente (g/ml) 0,68
- tamaño de grano: > 600 micras : 0,5 %
600-375 micras : 70,5 %
375-175 micras : 25,5 %
< 175 micras : 3,5 %

15

20

Una fracción del polioximetileno resultante es eterificada procediendo como en el Ejemplo 6, ascendiendo el rendimiento de la reacción al 97,5 %. Las determinaciones resumidas en la Tabla III bajo el encabezamiento POM-7 se efectúan sobre el polioximetileno estabilizado.

25

Otra fracción del polioximetileno eterificado se mezcla con 0,3 % de 4,4'-butiliden-bis(6-terc-butyl-metacresol) y 0,25 % de un copolímero de bloque que comprende 94 partes de ε-caprolactama y 6 partes de ε-caprolactona.

30

La mezcla de homogeneiza y se funde, siendo determinadas las propiedades físico-químicas como se indica en la Tabla IV bajo POM-7.



1

TABLA III

	<u>POM-6</u>	<u>POM-7</u>
η_{in} (litros.g ⁻¹)	1,48	1,74
γ_a (g/ml)	0,62	0,69
K ₂₂₀ (%)	0,12	0,10
FEA (%)	98,7	96,5

5

TABLA IV

	<u>POM-6</u>	<u>POM-7</u>
Indice de fluidez a 195°C (g/10 ¹) (ASTM D 1238)	5,3	2,6
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	706	710
Alargamiento (%)	35	75
Resistencia al impacto Izod con muesca (kg.cm/cm ²)	10	15

10

15

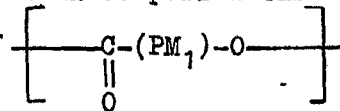
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20

25

1. Un procedimiento para la preparación de polioximetileno caracterizado por introducir formaldehído monomérico anhídrido en un medio de reacción que comprende un diluyente orgánico que es líquido bajo las condiciones de reacción, no disolvente del polioximetileno e inerte (no reactivo) frente a los otros constituyentes del medio de reacción y un catalizador dispersado en dicho medio de reacción líquido, constituido por un copolímero de bloque que lleva pares iónicos sobre sus cadenas macromoleculares y que puede ser definido por la estructura general A-B, donde A es un bloque polilactónico constituido por unidades periódicas:



obtenible a partir de uno o más monómeros de lactona de fór-

[Handwritten signature]
30



1 6. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque el diluyente se
selecciona entre éteres, hidrocarburos e hidrocarburos clo-
rados.

5 7. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque la temperatura de
reacción está comprendida entre -120°C y la temperatura de
ebullición del diluyente orgánico, en cualquier caso no supe-
rior a 110°C y preferiblemente entre -30° y 70°C .

10 8. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque el copolímero A-B
se obtiene por copolimerización de dichos monómeros de lacta-
ma y lactona, ya sea en un disolvente del copolímero A-B o
en un diluyente no disolvente de dicho copolímero o en ausen-
15 cia de disolvente y diluyente, a una temperatura comprendida
entre -20 y $+300^{\circ}\text{C}$, durante un periodo de 2 minutos a 6 horas
y en presencia de un catalizador constituido por un derivado
metálico de una lactama de fórmula:



25 donde Me es un metal alcalino o alcalino-térreo, Z es 1 o 2
y PM_2 es la cadena de polimetileno citada, siendo utilizado
este catalizador en una proporción de 0,1 a 10 moles por ca-
da 100 moles de monómeros de lactama y lactona.

 9. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque el copolímero A-B
disperso citado se encuentra en forma de partículas con un ta-
maño de grano de 1 a 300 micras, preferiblemente de 1 a 100
micras.

27 80-174



1

10. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIOXIMETILENO.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 de Diciembre 1.974

10

BERNARDO UNGRIA
P.P.

15

20

25

30