

443668

19



Int. Cl.: C08G

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO EN BLOQUE", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en MILAN (Italia) Via Grazioli 33.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo copolímero en bloque y a un método para su preparación.

Un objeto de este invento consiste en proporcionar un nuevo copolímero en bloque que está constituido por un bloque polilactámico y un bloque polioximetilénico químicamente enlazados entre sí.

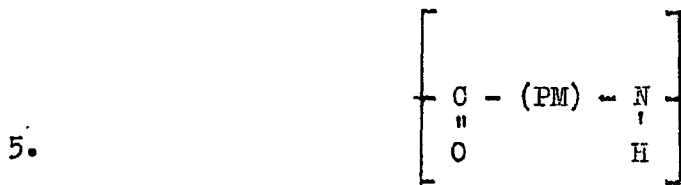
Otro objeto de este invento consiste en un método para la preparación de este copolímero en bloque.

Así pues, el invento proporciona un copolímero en bloque de la estructura A-B en donde

- A es un bloque polilactámico constituido por una



cadena de unidades recurrentes:



obtenible a partir de una o mas lactamas monoméricas de la fórmula



15. en la que PM es una cadena polimetilénica lineal que tiene de 3 a 13 átomos de carbono, insustituída o con, por lo menos, un átomo de hidrógeno substituído por un radical elegido del grupo constituído por los radicales de alquilo, arilo, alquilarilo y cicloalquilo,

20. - B es un bloque polioximetilénico constituído por unidades recurrentes $[\text{CH}_2-\text{O}]$, estando presente dicho bloque B en el copolímero en una cantidad de, por lo menos, el 2% en peso y estando presente dicho bloque A en el copolímero en una cantidad de, por lo menos, el 0,05% en peso.

25. Entre las lactamas, las preferidas para los fines de este invento son: la alfa-pirrolidona, la alfa-piperidona, la omega-enantio lactama, la épsilon-caprolactama y la omega-lauril-lactama.

Asi pues, el copolímero del invento comprende dos bloque homogéneos enlazados entre sí por un enlace de tipo covalente.



El copolímero en bloque del invento se utiliza, de preferencia, cuando el bloque A tiene un peso molecular comprendido entre 1000 y 50.000.

5. El empleo del copolímero A-B depende, fundamentalmente, de su composición. Así pues, el copolímero rico en bloque A es particularmente útil, en el campo de los filamentos y los productos moldeados, mientras que el copolímero rico en bloque B es particularmente útil como tecnopolímero para aplicaciones especiales.

10. El copolímero en bloque del invento se prepara siguiendo un método que esencialmente comprende:

- preparar el polímero A mediante polimerización catalítica de uno o más de los monómeros de lactama antes citados en una primera etapa de polimerización;
- 15. - purificar el polímero A para que resulte apropiado para la subsiguiente reacción con formaldehído;
- preparar el copolímero A-B en una segunda etapa de polimerización haciendo reaccionar formaldehído monomérico con el polímero A.

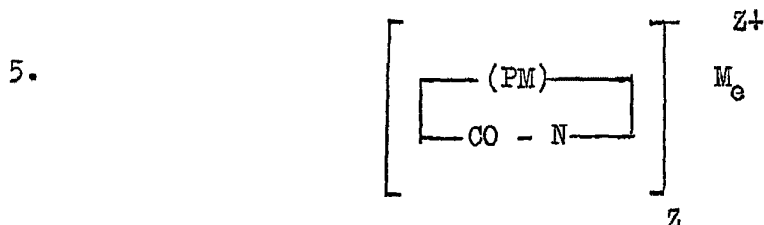
20. Además, según una modalidad preferida del procedimiento de este invento se estabiliza el copolímero A-B resultante convirtiendo el grupo hidroxílico terminal inestable del bloque B en un grupo estable.

Preparación del polímero A

25. Según este invento el polímero A, constituido por un bloque polilactámico, se prepara primero mediante polimerización de dicho monómero o monómeros de lactama. Esta polimerización se lleva a cabo usualmente, en presencia de un catalizador aniónico constituido, por lo general,



por un derivado de lactama de la fórmula general siguiente:



10. en la que M_e es un metal alcalino o alcalinotérreo o un grupo amónico cuaternario substituido, Z es 1 o 2 y PM es la cadena polioximetilénica previamente definida. Entre los metales alcalinos los preferidos son: litio, sodio y potasio, mientras que entre los metales alcalinotérreos se prefiere el calcio. En el caso del grupo amónico se substituyen los átomos de hidrógeno por grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo, o arilo alquilado.
- 15.

Al medio de polimerización pueden adicionarse catalizadores previamente formados o también dicho catalizador puede formarse "in situ", mediante reacción entre la lactama y M_e o uno de sus derivados.

20. La polimerización aniónica de las lactamas se lleva a cabo también, de preferencia, en presencia de un activador distinto al catalizador citado.

25. La presencia de estas substancias, conocidas también como co-catalizadores o promotores, hace posible utilizar condiciones de polimerización mas suaves, con reducción o eliminación de reacciones secundarias, para disminuir el tiempo de inducción inicial y para obtener un polímero de peso molecular mas controlado. El mecanismo de polimerización es referible a la conocida polimerización anió-



nica de las lactamas.

- Ejemplos de co-catalizadores o promotores son:
- N-acil-lactamas tales como N-acetil-lactamas, cloruros de ácido; imidas N-substituidas o ésteres de ácidos orgánicos tales como acetato de etilo; isocianatos tales como fenil-isocianato, etc.
- 5.

Condiciones generales de la reacción para la preparación del polímero A

- La temperatura de polimerización de las lactamas puede variar dentro de una gama muy amplia, en general de -30 a +300°C, eligiéndose la mejor temperatura apropiada según el tipo de polímero que ha de obtenerse y los fines para que se destine (tipo de monómero o monómeros y su proporción).
- 10.

- El período de polimerización puede variar entre 1 minuto y 120 horas. En cualquier caso se utiliza, convenientemente, una cantidad de catalizador comprendida entre 0,1 y 10 moles por cada 100 moles de monómero de lactama y se utiliza también, por lo general, una cantidad de activador comprendida entre 0,1 y 10 moles por 100 moles de dicho monómero lactámico.
- 15.
- 20.

- La polimerización se lleva a cabo, de preferencia, en una atmósfera absolutamente inerte con monómeros puros, sobre todo exentos de humedad y compuestos con iones de hidrógeno activos. La polimerización puede llevarse a cabo en suspensión en un diluyente (no disolvente para el polímero formador), en solución en un disolvente para el polímero formador, o en ausencia de disolventes y diluyente.
- 25.



Polimerización en ausencia de disolvente o diluyente

5. En la primera etapa de polimerización, llevada a cabo en ausencia de disolventes o diluyentes (o sea, en masa o en un estado fundido), las condiciones de reacción se ajustan en dependencia del monómero, el catalizador particular y activador, así como el uso a que se destine. La temperatura de polimerización puede variar dentro de una gama muy amplia de valores y mas concretamente de -30°C a 300°C .

10. El período de polimerización puede variar, por lo general, de 1 minuto a 120 horas, según el tipo de monómero, catalizador y activador y sus relaciones. Normalmente este período está comprendido entre 5 minutos y 40 horas.

15. Es posible operar a una temperatura superior o inferior al punto de fusión del polímero, para ciertos monómeros, mientras que para otros solo es posible operar bajo condiciones mas limitadas.

20. Por ejemplo, en el caso de épsilon-caprolactama es posible operar a 230°C , durante un tiempo de 15 minutos utilizando alrededor de 0,5 moles de catalizador de litio-lactama por cada 100 moles de lactama.

25. De este modo se obtiene una conversión del 94% y un polímero A (punto de fusión de 215°C) con una viscosidad reducida de 3,2. En lo sucesivo la viscosidad del polímero A se medirá siempre a 35°C en una solución de m-cresol conteniendo 0,5% en peso de polímero A y expresado como la relación reducida = $\frac{\text{específica}}{\text{concentración}}$ en litros. $\cdot\text{g}^{-1}$.

De modo análogo, operando a 140°C , con el empleo de catalizador de litio-lactama en una cantidad de 1 mol por 100 moles de lactam-monómero y acil-lactama en una



cantidad de 1 mol por 100 moles de lactam-monomero, se obtiene un polímero A con una viscosidad reducida igual a 1,5, en 40 minutos con una conversión del 96%.

5. La polimerización de alfa-pirrolidona se lleva a cabo normalmente a una temperatura por debajo de 100°C. Por ejemplo el polímero se obtiene con una viscosidad reducida igual a 2,5 y con una conversión del 88,5% en un período de 24 horas operando a 25°C, utilizando en calidad de catalizador tetrametil-amonio-lactama en una cantidad de 2 moles por 100 moles de alfa-pirrolidona y como activador N-acetilpirrolidona en una cantidad de 2 moles por 100 moles de alfa-pirrolidona.
- 10.

15. Se produce a 70°C, en masa, en una relación molar de 7:3, un copolímero a base de alfa-pirrolidona y épsilon-caprolactama, utilizando potasio-caprolactama en calidad de catalizador y N-N-difenil-carbamil-caprolactama en calidad de activador. Por último, polimerizando lauril-lactama a 250°C durante un período de 40 minutos, con el empleo de sodio-lactama en calidad de catalizador y N-benzoil-lactama en calidad de activador, cada uno en una cantidad de 2 moles por 100 moles de lactama, se produce con una conversión del 89,5% un polímero A (punto de fusión 176-180°C) con una viscosidad reducida de 1,25.
- 20.

Polimerización en suspensión

25. En polimerización con el método de suspensión, las condiciones de la reacción varían también según el tipo del monómero, el catalizador pre-seleccionado y también el tipo de diluyente utilizado. En calidad de diluyente es posible utilizar cualquier sustancia líquida que no disuelva



- el polímero a la temperatura de polimerización, y que sea inerte frente a las otras sustancias presentes en el medio reaccional. Por lo general, son apropiados diluyentes constituidos por sustancias orgánicas tales como hidrocarburos aromáticos, alifáticos, o cicloalifáticos, o también disolventes apróticos polares tales como amidas substituidas, dialquilsulfóxidos y dialquilsosforamidas.
- 5.

La temperatura de la reacción puede variar dentro de una amplia gama tal como de -30 a 300°C .

10. La temperatura reaccional debe mantenerse, de preferencia, inferior a la del punto de fusión del polímero formador, ya que caso de fundirse el producto resulta necesario el empleo de un tipo especial de agitador. El tiempo de la reacción puede variar entre 5 minutos y 120 horas, de preferencia entre 30 minutos y 50 horas. En cualquier caso, en la polimerización en suspensión, se regula la temperatura de modo que se evite el fenómeno de disolución del polímero en el diluyente que se emplea. Esto se aplica, obviamente, en el caso de utilizarse disolventes polares.
- 15.

20. En la polimerización de suspensión de alfa-piperidona en tolueno a 40°C , utilizando tetrametilamonio-piperidona en calidad de catalizador y N-acetil-piperidona en calidad de promotor se obtiene en un período de 80 horas un polímero A con una viscosidad reducida de 1,28 y una conversión del 70%.
- 25.

En la polimerización de suspensión de alfa-pirrolidona en dimetil-formamida a 0°C , utilizando potasio-lactama en calidad de catalizador y N-acetil-pirrolidona en calidad de activador, ambos en cantidades de un mol por 100



moles de pirrolidona, se produce, en un período de 80 horas, un polímero A con una viscosidad reducida de 1,91 y una conversión del 94%.

Polimerización en solución

5. En la polimerización de solución la elección del disolvente está obviamente vinculada al polímero particular que se produce, sin embargo, la elección está claramente muy limitada en el sentido de que los compuestos inertes actúan normalmente como disolventes a temperaturas elevadas. La temperatura de polimerización puede en ciertos casos ser superior a la temperatura máxima de homopolimerización del monómero (por ejemplo, para la alfa-pirrolidona: 103°C).

10. Con la polimerización de épsilon-caprolactama en solución en dimetil-sulfóxido, a 160°C, catalizada con sodio-lactama y activada con amil-acetato, ambos adicionados en cantidad de 2 moles por 100 moles de lactama, se produce, en un período de 4 horas, un polímero A con viscosidad reducida de 0,65 y con una conversión del 90,2%.

15. Con la copolimerización de épsilon-caprolactama y alfa-pirrolidona en solución en dimetil-formamida, a 150°C, catalizada con potasio-caprolactama y activada con N-N-difenil-carbamil-caprolactama, se produce un compuesto A del 10% de alfa-pirrolidona y 90% de épsilon-caprolactama con rendimiento del 85,4%. Este polímero A tiene un punto de fusión de 207-210°C y una viscosidad reducida de 2,0.

20. En ciertas ocasiones es posible utilizar mezclas del propio disolvente con líquidos alifáticos y aromáticos de modo que la mezcla de líquido resulte todavía un disolvente a la temperatura de polimerización. La temperatura de



la reacción está comprendida, normalmente, entre 20°C y 200°C y el período de reacción está comprendido, por lo general, entre 30 minutos y 120 horas.

- La preparación de polímero A, que no sea en solución, en suspensión o sin disolvente, puede llevarse a cabo también utilizando una polimerización mixta. Por ejemplo, el paso de la polimerización de solución a la polimerización de suspensión puede producirse con un descenso de la temperatura durante el curso de la reacción o también adicionando al medio reaccional un no disolvente para el polímero A.

Tratamiento del polímero A

El polímero A, preparado según los métodos descritos, tiene que someterse a un tratamiento que lo haga apropiado para la reacción subsiguiente con formaldehído.

- Los citados tratamientos consisten, fundamentalmente, en purificar el polímero A que contiene el núcleo catalíticamente activo en la cadena macromolecular.

- De preferencia, el polímero A se le confiere una forma de partículas durante o eventualmente antes de dicho tratamiento de purificación, de modo que el citado polímero A se encuentre luego en una forma física apta para su reacción subsiguiente con formaldehído.

- Más concretamente, el polímero A, producido siguiendo los métodos previamente descritos, se purifica para separar los monómeros sin reaccionar, los residuos catalíticos libres y cualquier otra impureza eventual.

Debe tomarse especial cuidado en la eliminación de los residuos catalíticos libres, puesto que éstos darían lugar a la formación de homopolímeros de formaldehído en la



segunda etapa de polimerización.

La purificación puede efectuarse disolviendo el polímero A en un disolvente, seguido de precipitación y lavado de dicho polímero A.

5. Los disolventes apropiados para dicho tratamiento son aquellos en donde las impurezas son altamente solubles y no destruyen los centros catalíticamente activos enlazados a la cadena macromolecular.

10. Mas concretamente son apropiados los disolventes pertenecientes a las clases generales siguientes: hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos clorados, nitro-derivados aromáticos, amidas, sulfóxidos y otros. Ejemplos de estos disolventes son: nitrobenzono, clorobenzono, dimetil-formamida, sulfóxido de dimetilo, dimetil-acetamida y triamida hexametilfosfórica.

15. Según una modalidad del método de este invento se disuelve el polímero A en el disolvente a una temperatura comprendida entre 20° y 200°C. Luego la precipitación del polímero A se induce enfriando la solución y/o adicionando un producto no disolvente para el polímero A.

Los productos no disolventes especialmente apropiados para los fines del invento son los hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como, por ejemplo, hexano, octano, benzono, tolueno, xileno, etc.

20. Luego se filtra y lava el polímero A por medio de los disolventes antes expuestos, hasta que dejan de estar presentes en el filtrado las impurezas. Estas últimas operaciones pueden llevarse a cabo a la temperatura del ambiente o aún a temperaturas superiores.



El polímero A puede utilizarse en la segunda etapa de polimerización en solución o también, de preferencia, en suspensión en un diluyente.

5. En este último caso el polímero A debe hallarse en una forma física extremadamente subdividida para promover el contacto de sus centros activos con el formaldehído.

10. Por este motivo, cuando el polímero A forma un precipitado, las condiciones se ajustan, ventajosamente, de modo que el polímero A precipite en forma de partículas de tamaño limitado? por ejemplo de 1 a 100 micras.

15. El tratamiento particular que se expone puede tener aspectos especiales cuando el polímero A se obtiene por polimerización en solución, en suspensión o sin diluyentes o disolventes. Así pues, por ejemplo, en el caso de una polimerización en masa o en estado fundido, el polímero A se pulveriza y disuelve convenientemente en un disolvente apropiado. En el caso de una polimerización en estado fundido es también posible adicionar el disolvente al polímero fundido o también extruir el producto fundido en el disolvente.
20. Luego se lleva a cabo la precipitación y lavado del polímero A. Estas últimas etapas pueden repetirse varias veces.

25. El método de suspensión se lleva a cabo, por lo general, de modo que se obtenga el polímero A en una forma física apropiada para la subsiguiente segunda etapa de polimerización. En ciertas ocasiones puede ser suficiente filtrar la suspensión y lavar el sólido a fondo para separar las impurezas indeseadas.

El polímero A producido con el método de solución se precipita usualmente por enfriamiento y/o con la adición



de un producto no disolvente para dicho polímero A. A continuación sigue el filtrado y el lavado.

- De cuanto antecede resultará evidente que es preferible efectuar la polimerización en la primera etapa con el método de suspensión o solución, debido a que las impurezas quedan, por lo menos en parte, solubles en el diluyente o el disolvente. Por consiguiente en ocasiones no es necesario redissolver el polímero A en un disolvente y/o precipitarlo. En este caso es preferible llevar a cabo la primera etapa de polimerización con el método de suspensión, debido a que el polímero A se encuentra en forma finamente subdividida apta para la reacción subsiguiente con formaldehído.

Preparación del copolímero A - B

15. Según el método de este invento, el polímero A preparado con el tratamiento previamente descrito, se dispone en contacto con formaldehído monomérico en una segunda etapa de polimerización para formar el copolímero A-B.

20. Para este fin, el polímero A en forma de polvo o disuelto en un disolvente, o suspendido en un diluyente, se pone en contacto con formaldehído gaseoso o también con una solución de formaldehído en un disolvente orgánico.

25. Los disolventes apropiados para el polímero A son aquellos previamente descritos, mientras que en calidad de diluyentes pueden utilizarse compuestos orgánicos pertenecientes a las clases generales siguientes: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, éteres y otros. Ejemplos de estos diluyentes son: heptano, tolueno, ciclohexano y éter dietílico.



En cualquier caso dicho disolvente o diluyente no debe interferir con los centros activos del polímero A y deben ser inertes (no reactivos) frente a los otros constituyentes del medio reaccional.

5. En la segunda etapa de polimerización la reacción puede llevarse a cabo en una gama muy amplia de temperaturas como, por ejemplo, de 70°C a 110°C, aún cuando la reacción debe llevarse a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre -20°C y 80°C.
10. El formaldehído que se utiliza debe ser extremadamente puro y anhidro. Un formaldehído apropiado para este fin puede producirse por ejemplo, mediante el procedimiento de purificación descrito en las patentes estadounidenses 3.118.474 y 3.184.900.
15. En la segunda etapa de polimerización no es importante el orden de adición de los reactivos. Así pues, por ejemplo, puede adicionarse el polímero A en solución o suspensión a una solución de formaldehído en un disolvente orgánico.
20. También es posible adicionar simultáneamente en un medio reaccional la solución o suspensión del polímero A y el formaldehído, ya sea en forma gaseosa o en solución.
25. En una modalidad preferida se alimenta formaldehído gaseoso a la solución o suspensión del polímero A en un procedimiento continuo. Esto puede obtenerse alimentando el formaldehído y el polímero A de forma continua en un reactor provisto de medios agitadores, por ejemplo, según el método de polimerización descrito en la patente estadounidense 3.458.479 relativa a la formación de homopolímeros de formal-



dehido.

5. La cantidad de formaldehído que se alimenta depende del tamaño del bloque B que ha de injertarse en el polímero A, teniendo también en cuenta que, bajo las condiciones descritas, se obtiene prácticamente la total polimerización del formaldehído adicionado.

En cada caso se produce, al término de la segunda etapa de polimerización, una suspensión del copolímero A-B.

10. Una característica particular del método según el presente invento consiste en la producción de una suspensión muy fluida del copolímero A - B, aún a una elevada concentración de éste en la suspensión.

15. El copolímero A - B así producido se somete a tratamientos de purificación destinados, esencialmente, a separar eventual polímero A inalterado y los centros catalíticamente activos.

20. Para esta finalidad se filtra la suspensión de copolímero A - B y se lava el sólido. Mas particularmente se utilizan disolventes del tipo antes citado aptos para disolver el polímero A inalterado.

25. La descomposición y la eliminación de los centros catalíticamente activos se lleva a cabo con disolventes polares próticos como, por ejemplo, alcoholes o ácidos orgánicos débiles.

Estos tratamientos pueden llevarse a cabo a la temperatura del ambiente o a temperaturas superiores, como de hasta 100°C. Por último se seca el copolímero A - B, generalmente a una temperatura comprendida entre 20° y 60°C, a la presión atmosférica o subatmosférica.



Así pues se recupera el copolímero A - B en forma de un polvo homogéneo compacto, con elevada densidad aparente, por lo general del orden de 0,5 a 0,8 kg/l.

Estabilización del copolímero A - B

5. El copolímero A - B del presente invento tiene un bloque B que comporta un grupo hidroxílico terminal típicamente inestable.

10. Por consiguiente es conveniente transformar este grupo hidroxílico terminal en un grupo más estable como, por ejemplo, un grupo estérico, etérico o uretánico.

15. Para este fin el copolímero A - B puede ponerse en contacto con un reactivo tal como un anhídrido de ácido carboxílico (generalmente anhídrido acético) para la esterificación, o también con un ortoéster, epóxido o acetal para eterificación, o también con una sustancia que contenga grupos de isocianato o isotiocianato para la transformación en grupos uretánicos o tiouretánicos.

20. En esta etapa el procedimiento es similar al conocido para el bloqueo de los grupos hidroxílicos inestables de los polioximetileno.

Así pues, por ejemplo, puede contactarse el reactivo con el copolímero A - B disuelto o suspendido en un medio reaccional líquido.

25. En una modalidad preferida se suspende el copolímero A - B en un medio reaccional líquido constituido por una sustancia que no es disolvente para éste, siendo totalmente miscible dichas sustancias disolvente y no disolventes a la temperatura de la reacción, pero inmiscibles o solo ligeramente miscibles a temperaturas inferiores a la tem-



peratura de reacción, por ejemplo a la temperatura del ambiente. Un método de este tipo se describe en la solicitud de patente italiana N^o 32.947 del 27.12.1971, ahora patente italiana N^o 946.165.

5. Resulta también posible llevar a cabo la elaboración con disolventes o diluyentes, poniendo el reactivo líquido o gaseoso en contacto con el copolímero sólido A - B.

En cada caso, en la estabilización del copolímero en bloque, se opera dentro de una gama de temperatura de 60^o a 200^oC (de preferencia entre 120^o y 170^oC) y durante un período de 1 a 120 minutos.

10. Las sustancias disolventes o diluyentes útiles para los fines del invento pueden elegirse entre las clases siguientes de compuestos: hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, sulfóxidos, éteres, cetonas, ésteres y otros.

15. En la reacción de estabilización puede utilizarse un catalizador del tipo utilizado en el arte para estabilizar polioximetilenos.

20. El copolímero A - B

Según se ha indicado anteriormente, el copolímero en bloque de este invento tiene la estructura A - B, en donde A constituye el bloque polilactámico y B el bloque polioximetilónico.

25. Esta estructura se justifica tanto por consideraciones referidas al mecanismo de reacción como por mediciones analíticas.

Más concretamente, por lo que respecta a consideraciones del mecanismo de reacción se sabe que, en la reac-



- ción de polimerización de uno o mas lactam-monomeros en presencia de un catalizador aniónico, al término de la reacción, el polímero bruto A tiene un acoplamiento iónico en el grupo terminal de la cadena. En efecto, existen numerosos estudios
5. sobre estas materias, como los que aparecen en Makromolekulare Chemie 115 (1968) pág. 33-42; 127 (1969) pág. 34-53; 89 (1965) págs. 27-43; en Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung 2 (1961) pág. 578-595; en Lupac (1972) (Helsinki) - Preprint 1, págs. 227 - 232.
10. Este acoplamiento iónico origina la polimerización del formaldehído con producción del copolímero A - B.
- La producción del copolímero A - B resulta posible con el empleo de disolventes, diluyentes y reactivos de especial pureza para obtener condiciones típicas del crecimiento de polímeros vivientes.
15. Además de las consideraciones anteriores la composición del copolímero A - B del presente invento viene confirmada por las pruebas analíticas siguientes:
- el análisis elemental (carbón, hidrógeno y nitrógeno)
20. confirma los equilibrios de reacción y extracción.
- la presencia de los bloques A y B se determina por medio de análisis pirolítico de cromatografía gaseosa;
 - en el análisis de infrarrojos del copolímero A - B no estabilizado la presencia se aprecia por la banda de vibración de NH en 3310 cm^{-1} , por la banda de vibración de OH en 3420 cm^{-1} , por la banda de CO lactámico en 1640 cm^{-1} y por la banda en $1660 - 1670\text{ cm}^{-1}$, atribuible a la vibración del CO lactámico desplazado con la substitución en el nitrógeno;
- 25.



- la presencia de unidades A y B se confirma por medio de análisis de resonancia magnética nuclear.

5. El análisis de infrarrojos del copolímero A - B estabilizado por medio de la acetilación de los grupos hidroxílicos terminales muestra la desaparición de la banda OH y la aparición del CO del éster acético.

10. Las características físicas, mecánicas, ópticas, eléctricas y aplicativas de los copolímeros A - B del presente invento dependen de su composición y del peso molecular, así como de los monómeros particulares elegidos. Por consiguiente no es posible definir un grupo único de propiedades; sin embargo es posible proporcionar valores indicativos para cada intervalo de composición homogénea.

15. En la Tabla 1 se exponen bajo 1 las características determinadas sobre muestras de copolímero A - B de épsilon-caprolactama y formaldehído, conteniendo de 60 a 90% en peso del bloque A.

20. En la misma tabla, bajo 2 se exponen las mismas características determinadas sobre muestras de policaprolactama. En el caso del copolímero A - B se aprecia una mejora general de las características, especialmente con respecto a la absorción de humedad (y por tanto mejor estabilidad dimensional) y características mejoradas de auto-lubricación.

25. Las mezclas físicas de poliformaldehído y polilactama solo son posibles con contenidos limitados de esta última.

En la Tabla 1, bajo 3 se exponen las características determinadas sobre muestras de copolímero A - B de



épsilon-caprolactama y formaldehido, conteniendo del 60 al 99,95% en peso de formaldehido.

En la Tabla 1, bajo 4 se exponen las mismas características determinadas sobre muestras de poliformaldehido acetilado.

5.

Con respecto al poliformaldehido acetilado el copolímero A - B muestra características mecánicas mejoradas (por ejemplo flexibilidad), aptitud de tinción (especialmente útil en el caso de fibras), estabilidad química y térmica, propiedades de revestimiento y de autoextinción.

10.

Por consiguiente, el copolímero A - B, con la composición dentro de los límites indicados, puede considerarse como resinas poliacétalicas modificadas que tienen características mejoradas.

15.

Las pruebas que se resumen en la Tabla 1 se llevaron a cabo convencionalmente según los métodos ASTM.

TABLA 1

	1	2	3	4
20. Resistencia a la tracción: kg/cm ²	680-750	750	500-700	720
Alargamiento: %	70-200	200	70-120	60
Resistencia al impacto Izod con entalla Kg.cm/cm ²	12-20	20	14-20	12
Densidad : g/cc	1,13-1,24	1,12	1,30-1,42	1,42
25. Coeficiente de expansión lineal: m/m 10 ⁻⁵ .°C	9	12	-	-
Absorción de humedad % en peso	1,17	1,6	-	-
Inflamabilidad : mm/min:	-	-	10-25	25



En los ejemplos que siguen las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1.

Preparación del polímero A

5. Se adicionan 0,78 partes de potasio metálico a 113 partes de épsilon-caprolactama pura mantenidas a 100°C bajo agitación en una atmósfera inerte de nitrógeno. Al cabo de 10 minutos se completa la formación de metal-lactama y se adicionan a la mezcla 140 partes de sulfóxido de dimetilo.
10. Luego se adicionan a la mezcla 3,10 partes de N-acetilcaprolactama y se eleva la temperatura hasta 155°C. La mezcla se mantiene bajo estas condiciones durante un período de 2 horas.

Por último se deja que se enfríe a la temperatura del ambiente y al propio tiempo se adicionan 700 partes de toluenoanhidro. El polímero A precipita en forma muy fina y dispersa.

15. Se filtra la suspensión y se lava a fondo con tolueno anhidro operando de modo que se evite cualquier contacto con la humedad o el aire hasta que se separa por completo el disolvente de la reacción.
- 20.

El análisis del polímero A exhibe los resultados siguientes:

- Conversión del monómero: 79,4%
- Viscosidad reducida: 0,80
25. Punto de fusión: 215-218°C
- Tamaño de la partícula > 88 micras = 0,5%
- 88 - 44 micras = 34,5%
- < 44 micras = 65,0%

La suspensión del polímero A en tolueno almacena-



da en una atmósfera inerte está lista ahora para la reacción subsiguiente con formaldehído.

Preparación del copolímero A-B

- Se introduce monómero de formaldehído gaseoso a
5. una velocidad de 2,5 partes por minuto en un reactor de polimerización que contiene 1000 partes de tolueno y un agitador vigoroso. Se mantienen en el reactor condiciones rigurosamente controladas con respecto a la ausencia de humedad y de aire por medio de un dispositivo apropiado con un flujo
 10. de nitrógeno. Antes de iniciar la adición del formaldehído se introducen en el reactor 4,0 partes de polímero A en suspensión en tolueno. Se sumerge el reactor en un baño de agua de modo que se mantenga una temperatura inferior de 20-25°C. El formaldehído gaseoso se alimenta durante 100 minutos mas.
 15. La absorción y la polimerización del formaldehído son extremadamente rápidas, sin que prácticamente salga del reactor monómero inalterado. Por último se interrumpe el flujo de formaldehído y se mantiene la suspensión de polímero bajo agitación durante 15 minutos mas y luego se filtra.
 20. El copolímero A-B se seca en un horno de vacío a 60°C y luego se lava a fondo con triamida hexametilfosfórica a 60°C - 70°C. El copolímero A-B, después de ulterior lavado con acetona, se seca de nuevo y se analiza:
 - Rendimiento total: 93,8%.
 25.
 - Bloque A % = 1,26 [análisis final: N=0,156%]
 - Viscosidad intrínseca : 4,56

En cuanto sigue, la viscosidad del copolímero A-B se medirá a 60°C en una solución de p-clorofenol con 2% en peso de alfa-pipeno conteniendo 0,5% en peso de copo-



límero y expresado como la relación

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

El análisis del espectro de infrarrojos muestra

5. la presencia de la banda del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ en 3460 cm^{-1} , de la banda del grupo $-\text{NH}$ en 3310 cm^{-1} , de las del CO lactámico en 1640 cm^{-1} con una absorción también en $1660-1670 \text{ cm}^{-1}$. Se encuentran también presentes bandas en 4425 cm^{-1} y en 2020 cm^{-1} con respecto a la cadena oximetilénica.

10. Estabilización del copolímero A-B

- Se esterificaron 100 partes de copolímeros A-B bajo condiciones inertes en un reactor, equipado con agitador, con una mezcla de 100 partes de anhídrido acético, exento de ácido acético, y 200 partes de n-dodecano. Se mantuvo la suspensión en agitación durante 20 minutos a 150°C , ajustándose la presión del reactor de modo que se mantuviera la ebullición del sistema.

20. Se filtró el polímero A-B estabilizado, luego se lavó a fondo con tolueno y luego con acetona. El secado se llevó a cabo en un horno a 60°C en vacío, recuperándose el copolímero estabilizado con un rendimiento del 97,8% y se analizó.

25. Los datos analíticos del copolímero A-B estabilizado no difieren apreciablemente de los obtenidos antes de la estabilización por lo que respecta a la viscosidad intrínseca y al contenido de bloque A. - Análisis del espectro de infrarrojos:

En comparación con el análisis del producto antes de la estabilización se aprecia en el espectro la desaparición



ción de la banda relativa al grupo $-CH_2OH$ y la aparición en 1750 cm^{-1} de la banda relativa al grupo de éster (acetilico).

- Prueba de la degradación térmica (K_{220}) = 0,008%.

5. K_{220} es el porcentaje de pérdida de peso por minuto durante los primeros 30 minutos a 220°C en atmósfera de nitrógeno, medido por medio de escala térmica.

EJEMPLO 2.

Preparación del copolímero A-B

10. El polímero A preparado en la primera parte del ejemplo 1 se carga en una cantidad de 16 partes en el reactor de polimerización de formaldehído que contiene 1000 partes de tolueno, operando bajo condiciones controladas para asegurar la completa ausencia de aire y de humedad.

15. Se inicia la agitación y se introduce formaldehído-monómero gaseoso puro a una velocidad de 2,5 partes por minuto. Se alimenta continuamente el monómero en el reactor durante un período de 95 minutos, manteniendo la temperatura del sistema a alrededor de 20°C por medio de un baño de agua.

20. Por último se interrumpe el flujo de formaldehído y la suspensión del copolímero A-B resultante se mantiene bajo agitación durante 15 minutos mas y luego se filtra.

Operando de forma similar a la descrita en el ejemplo 1 se purifica y analiza el copolímero A-B producido.

25. - Rendimiento total: 94,5%
- Bloque A % = 6,36 (Análisis final: nitrógeno % = 0,789).
- Viscosidad intrínseca : 3,22
- Análisis de espectro de infrarrojos

El espectro es similar al obtenido en el ejemplo 1.

Estabilización del copolímero A-B



Se esterifica una fracción con los mismos reactivos y condiciones que en el ejemplo 1, con un rendimiento del 98,0%.

5. Los datos analíticos del copolímero A-B estabilizado no muestran variaciones apreciables de la viscosidad intrínseca y contenido del bloque A.

- Análisis de espectro de infrarrojos: como en el ejemplo 1.
- Prueba de degradación térmica: $K_{220} = 0,004\%$.

EJEMPLO 3.

10. Operando según el procedimiento de síntesis y esterificación del ejemplo 1 se produjo un copolímero conteniendo un porcentaje superior de bloque A.

15. El copolímero se sometió a cuidadosa extracción con triamida hexametilfosfórica a 70-75°C en condiciones inertes.

20. Se enfrió el disolvente obtenido y se diluyó con éter de petróleo hasta una relación de 1:1. Después de almacenarse durante 20 horas a 0°C la solución se encontró todavía límpida. Se lavó a fondo el copolímero A-B restante con acetona y luego se secó en un horno de vacío a 60°C.

- Rendimiento total : 85,6% (polimerización-esterificación-extracción)
- % de bloque A = 15,8 (Análisis final: nitrógeno % = 1,956)

- Viscosidad intrínseca : 2,69

25. - Prueba de degradación térmica - $K_{220} : 0,005\%$

- Se mezcló el polímero con 0,3% de 2,2'-metilenbis-(4-metil-tercibutilfenil) y la combinación resultante se sometió a pruebas físicas y mecánicas.

Densidad (g/cc)

= 1,35



- Resistencia al impacto Izod con entalla (Kg.cm/cm² = 18
(ASTM - D 256)
- Resistencia a la tracción = 720
(ASTM D638)
5. Alargamiento (%) = 100
(ASTM - D638)
- Inflamabilidad (mm/min.)
(ASTM - D635) = 18
- Operando bajo condiciones inertes y con agitación,
10. como prueba comparativa se introdujeron en un matraz de 2000 cc 900 g de triamida hexametilfosfórica, 16 g de policaprolactama preparada en la primera parte del ejemplo 1 (secada por separado) y 84 g de diacetato de polioximetileno. Este polioximetileno, producido mediante la polimerización de
15. formaldehido anhidro en presencia de un iniciador aniónico y esterificado luego con anhídrido acético, mostró una viscosidad intrínseca de 2,72.
- Se calentó la mezcla bajo agitación y cuando se alcanzó una temperatura de unos 60°C empezó a disolverse la
20. poliamida mientras que el polímero de formaldehido permanecía en suspensión (temperatura de disolución de este polímero >130°C).
- Operando a 70-75°C se filtró apropiadamente la suspensión y se lavó a fondo el sólido restante, todavía
25. a la misma temperatura, con triamida hexametilfosfórica.
- Del disolvente se recuperó un precipitado (aguas madres y lavazas) mediante enfriamiento a 15°C y la adición de éter de petróleo. Se filtro el producto y después de intenso lavado con éter de petróleo se secó en un horno a 60°C.



Se recuperaron de este modo 15,97 g de producto el cual, cuando se sometió a análisis final demostró ser policaprolactama (nitrógeno %: 12,37).

5. El sólido que quedó sin disolver después de la extracción con triamida hexametilfosfórica se lavó a fondo con acetona y luego se secó en un horno de vacío a 60°C. De este modo se recuperaron 83,92 g de producto que, después de someterse a análisis final, resultó estar constituido, esencialmente, por poliformaldehído (%C = 40,01, %H = 6,66, %N = <0,01).

EJEMPLO 4.

Preparación de polímero A

15. Se adicionaron 0,229 partes de sodio metálico a 113 partes de épsilon-caprolactama pura mantenida a 100°C bajo agitación con un agitador de tornillo propulsor y en atmósfera inerte. La formación de metal-lactama se produce de forma rápida y al cabo de 15 minutos se adicionaron 170 partes de cumono anhídrido y 1,30 partes de iso-amil-acetato. Se aumentó gradualmente la temperatura para mantener el sistema bajo reflujo a la presión atmosférica y en un período de dos horas se separaron 77 partes de destilado. La suspensión polimérica formada se mantuvo a 150°C durante un período total de 3 horas. Por último se enfrió y se filtró el polímero A a 80°C y lavó a fondo con tolueno anhídrido para separar por completo el líquido de la reacción.

25. El análisis del polímero A muestra los resultados siguientes:

- Conversión: 80,1%
- Viscosidad reducida = 1,32
- Tamaño de partícula > 88 micras = 0,8%



88-44 micras = 0,8%

<44 micras = 36,9%.

Preparación del copolímero A-B

5. Se cargaron 180 partes del polímero A en un reactor de polimerización de formaldehído conteniendo 1000 partes de n-heptano. Operando bajo condiciones estrictamente anhidras y bajo agitación se introdujo formaldehído monomérico gaseoso puro a una velocidad de 2,5 partes por minuto. Se alimentó el monómero en el reactor de forma continua durante 10. un período de 28 minutos, manteniéndose la temperatura a alrededor de 0°C mediante enfriamiento con salmuera.

Por último se interrumpió el flujo de formaldehído y se mantuvo la suspensión de copolímero A-B formada durante 15 minutos mas en agitación, luego se filtró y se secó 15. en un horno de vacío a 50°C.

El copolímero A-B producido se estabilizó mediante reacción con anhídrido acético según el procedimiento ya indicado en el ejemplo 1. Se mantuvo la temperatura de la reacción a 145-150°C durante un período de 20 minutos. Por 20. último se descargó el copolímero A-B estabilizado, se lavó a fondo con tolueno y se secó.

Luego se sometió el copolímero A-B estabilizado a lavado-extracción con triamida hexametilfosfórica a 70-75°C. Después de lavado ulterior con tolueno y secado se analizó.

25. - Rendimiento total: 80,3%
- Viscosidad intrínseca: 1,40
Bloque A % = 70,3 (Análisis final: % de nitrógeno = 8,71)
- Degradación térmica: $K_{220} = 0,008\%$
- Análisis de RMN: se formó a 140°C una solución del 20% de



copolímero A-B estabilizado con sulfoxido de dimetilo deuterizado.

5. El análisis del espectro mostró la presencia de los bloques poliméricos reconocibles por los desplazamientos químicos de los diferentes grupos protónicos de la amida y formaldehído. La evaluación cuantitativa confirma los datos del análisis final.

EJEMPLO 5.

10. Se llevó a cabo la síntesis, la estabilización y la purificación del polímero A-B de igual modo que en el ejemplo 4 y se preparó un nuevo copolímero en bloque A-B. El polímero A es el producido en la primera parte del ejemplo 4.

- Bloque A (%) = 95,4 (análisis final: nitrógeno % = 11,88)
- 15. - Viscosidad intrínseca = 1,23
- Cromatografía gaseosa pirolítica.

20. En los gases de pirólisis (unos 530°C) se identificaron épsilon-caprolactama, trioxano y tetroxano (formado por ciclización de formaldehído bajo condiciones analíticas). El formaldehído no aparece en el cromatograma. La cantidad de épsilon-caprolactama se ajusta a la obtenida con el análisis final.

- Propiedades mecánicas
- Densidad (g/cc) = 1,18
- 25. Resistencia al impacto Izod con entalla (Kg.cm/cm² = 18 (ASTM-D256)
- Resistencia a la tracción (Kg./cm²) (ASTM D-638) = 740
- Alargamiento (%) = 180



(ASTM - D638)

Coefficiente de expansión lineal

(m/m.10⁻⁵.20)

= 9,6

Absorción de humedad (%)

= 1,25

5. EJEMPLO 6.

Preparación del polímero A

Se adicionaron 0,69 partes de sodio metálico finamente subdividido, bajo agitación en condiciones inertes y a 60°, a 85 partes de alfa-pirrolidona pura. Una vez completada la formación de metal-lactama se introdujeron en el reactor 100 partes de dimetilformamida anhidra y 3,81 partes de N-acetil-pirrolidona. Se llevó la temperatura a 100°C y se mantuvo el medio reaccional en agitación durante un período de 35 horas.

15. Por último se diluyó la suspensión formada y luego se lavó a fondo con tolueno anhidro para eliminar los residuos solubles de polimerización.

El análisis del polímero A mostró los resultados siguientes:

20.	- Conversión:	83,3%
	- Viscosidad reducida:	1,05
	- Punto de fusión	262-265°C
	- Tamaño del grano 88 micras	= 1,2%
	88-44 micras	= 85,4%
25.	44 micras	= 13,4%

Preparación del copolímero A-B

Operando de modo similar al descrito en el ejemplo 1 se introdujo en el reactor de polimerización, conteniendo 1000 partes de ciclohexano y 68 partes de polímero A



5. preparado como se ha indicado anteriormente, un flujo de formaldehído monomérico gaseoso puro, a la velocidad de 2,5 partes por minuto durante un período de 135 minutos. En el reactor se mantuvo la temperatura a alrededor de 35°C por medio de baño de agua. La polimerización se produjo de forma muy rápida y completa.

10. Luego se interrumpió el flujo de formaldehído y se mantuvo la suspensión resultante de copolímero A-B durante 15 minutos mas bajo agitación y luego se filtró. Después de secado en horno a 60°C se esterificó el copolímero A-B por medio de anhídrido acético en el medio reaccional indicado en el ejemplo 1. La temperatura de la reacción se mantuvo a 140°-142°C durante un período de 20 minutos. Por último se descargo el copolímero A-B estabilizado, se lavó a fondo con tolueno y se secó.

15. Luego se sometió el copolímero A - B estabilizado a lavado - extracción con m-cresol a 30-40°C. Después de otro lavado con acetona se analizó.

- Rendimiento total: 75,4%

20. - Viscosidad intrínseca: 1,59

- Bloque A (%): 15,0 (análisis final: Nitrógeno (%) = 2,47)

- Prueba de degradación térmica : K_{220} = 0,01%

25. - Análisis de RMN : El copolímero se disolvió hasta una concentración del 20% en dimetilacetamida deuterizada a 138°C. El análisis del espectro mostró la presencia de bloques poliméricos reconocibles a partir de los desplazamientos químicos de los diversos grupos protónicos de la parte amídica y formaldehídica. El análisis cuantitativo confirma los datos del análisis final.



EJEMPLO 7.

Preparación del polímero A

- Se adicionaron, bajo condiciones estrictamente inertes por medio de flujo de nitrógeno, 3,32 partes de pirrolidona de tetrametilamonio y 2,54 partes de N-acetilpirrolidona a 85 partes de alfa-pirrolidona. Se mantuvo la mezcla a 25°C durante 40 horas. Por último se molturó finamente el polímero A resultante bajo condiciones inertes y luego se sometió a intenso lavado con benceno a 50°C. El análisis del
5. polímero A mostró los resultados siguientes:
- Conversión: 78,8%
 - Viscosidad reducida: 0,84
 - Tamaño del grano > 88 micras = 0,65%
 - 88-44 micras = 68,45%
 - < 44 micras = 30,9%
10. 15.

Preparación del copolímero A-B

- Operando de modo similar al descrito en el ejemplo 1 se introdujo en el reactor de polimerización, conteniendo 1000 partes de ciclohexano y 9 partes de polímero A antes preparado, un flujo de formaldehído monomérico gaseoso y puro, a una velocidad de 2,5 partes por minuto durante un período de 117 minutos. La temperatura se mantuvo a 10°C por medio de circulación de agua a 0°C.
20. Se interrumpió luego el flujo de formaldehído y se mantuvo en agitación la suspensión de copolímero A-B durante otros 15 minutos y luego se filtró. Después de secado a 60°C en un horno de vacío se lavó a fondo el copolímero A-B con m-cresol a 40-50°C y luego con acetona y por último se analizó.
- 25.



- Rendimiento total: 92,5%
- Bloque A % = 2,81 (análisis final: nitrógeno % = 0,462)
- Viscosidad intrínseca = 1,90

Estabilización del copolímero A-B

5. Se esterificó una porción de copolímero A - B por medio de anhídrido acético con el sistema reactivo ya indicado en el ejemplo 1, llevándose a cabo la reacción bajo las mismas condiciones operativas. El rendimiento es del 96,8%.
10. Datos analíticos del copolímero A-B estabilizado:
- Viscosidad intrínseca: 1,88
 - Bloque A % = 2,88 (análisis final: nitrógeno % = 0,475)
 - Prueba de degradación térmica: $K_{220} = 0,01\%$
 - Se mezcló el polímero con 0,2% de 4,4-butilideno-bis-
15. -(6-tercibutil-mecresol) y la combinación resultante se sometió a las características físico-mecánicas siguientes:
- | | |
|------------------------------------------------------------------|---------|
| Densidad g/cc) | = 1,433 |
| Resistencia al impacto Izod con entalla (Kg.cm/cm ²) | = 15 |
20. (ASTM - D 256)
- | | |
|-------------------------------------------------|-------|
| Resistencia a la tracción (kg/cm ²) | = 715 |
|-------------------------------------------------|-------|
- (ASTM - D 638)
- | | |
|------------------|------|
| Alargamiento (%) | = 80 |
|------------------|------|
- (ASTM - D 638)
25. Inflamabilidad (mm/minuto)
- | | |
|--|--------|
| | = 22,7 |
|--|--------|
- (ASTM - D 635)

EJEMPLO 8.

Preparación del polímero A

Se adicionaron, bajo agitación en atmósfera iner-



- te, 0,21 partes de litio a 197 partes de omega-lauril-lactama y al cabo de 30 minutos se adicionaron 7,17 partes de N-acetil-lauril-lactama. Se llevó la mezcla a una temperatura de 230° durante 10 minutos y se dejó en estas condiciones durante 40 minutos. A continuación se adicionaron lentamente 800 partes de sulfóxido de dimetilo anhidro pre-calentado al polímero fundido A.

- De este modo se obtuvo una solución estable caliente de la que se precipitó el polímero A en forma de un polvo extremadamente disperso mediante enfriamiento gradual. Se lavó a fondo la suspensión con benceno anhidro para eliminar todo el residuo soluble. El análisis del polímero mostró los resultados siguientes:

- conversión = 88,4%
- 15. - viscosidad reducida = 0,88
- punto de fusión: 179-183°C
- Tamaño del grano : >88 micras = 1,5%
- 88-44 micras = 44,5%
- <44 micras = 46,0%

20. Preparación del copolímero A-B

- Operando de forma similar a la descrita en el ejemplo 1 se introdujo un flujo de formaldehido monomérico gaseoso y puro en el reactor de polimerización conteniendo 1000 partes de benceno y 20 partes de polímero A preparado antes, a una velocidad de 2,5 partes por minuto durante un período de 140 minutos. La temperatura se mantuvo a 20°C por medio de circulación de agua fría.

Por último se interrumpió el flujo y se mantuvo todavía en agitación la suspensión de copolímero A-B y luego



se filtró.

Después de secado a 60°C en horno de vacío se estabilizó térmicamente el copolímero A-B mediante esterificación con anhídrido acético en un sistema reactivo idéntico al del ejemplo 1. Se mantuvo la temperatura de la reacción a 150-152°C durante 20 minutos. El copolímero A-B estabilizado, después de filtrarse, lavarse con tolueno y volverse a secar, se sometió a ulterior lavado - extracción con triamida hexametilfosfórica a 80-85°C. Se examinó el producto que quedó después del repetido lavado en tolueno.

- Rendimiento total: 95,1%
- Bloque A (%) = 5,44 (Análisis final: nitrógeno (%) = 0,386)
- Viscosidad intrínseca = 3,81
- 15. - Prueba de degradación: $K_{220} = 0,01\%$
- Análisis de espectro de infrarrojos:

El espectro mostró la presencia de la banda del grupo de éster acético en 1750 cm^{-1} , la banda del grupo NH y la del grupo C = O lactámico en 1640 cm^{-1} con una absorción acentuada en $1660-1670 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de la cadena oximetilónica estuvieron también presentes en 4425 cm^{-1} y en 2020 cm^{-1} .

Como prueba comparativa se introdujeron en un matraz de 2000 cc, en condiciones inertes y bajo agitación, 900 g de triamida hexametilfosfórica, 6 g de polilauril-lactama (preparada de antemano y seca) y 94 g de diacetato polioximetilónico. El polímero de formaldehído, producido mediante polimerización del formaldehído anhidro en presencia de un iniciador aniónico y esterificado luego con anhídrido



acético, mostró una viscosidad intrínseca de 3,22. Se calentó la mezcla bajo agitación y cuando la temperatura alcanzó 80°C empezó a disolverse la poliamida, mientras que el polioximetileno permaneció en suspensión (temperatura de disolución de este polímero: >130°C). Se filtró apropiadamente la suspensión a 80-85°C y se lavó a fondo el sólido restante aún a la misma temperatura.

Del disolvente (aguas madres y lavazas) se recuperó, con enfriamiento a 30°C un precipitado que, después de filtración y ulterior lavado con acetona, se secó en horno de vacío a 60°C, recuperándose de este modo 5,94 g de producto que se sometió a análisis final y resultó ser polilauril-lactama (nitrógeno (%) = 7,10).

Se lavó a fondo con acetona el sólido que quedó sin disolver después de la extracción con el disolvente caliente y luego se secó en vacío a 60°C. De este modo se obtuvieron 93,9 g de producto que sometido a análisis final resultó estar constituido esencialmente por poliformaldehído (%C = 40,000; %H = 6,66; %N = 0,01).

20. EJEMPLO 9.

Operando de forma similar a la descrita en el ejemplo 8, y con el mismo polímero A, se preparó un copolímero A-B con las características siguientes:

- Bloque A (%) = 84,5 (Análisis final: nitrógeno (%) = 6,00)
- Viscosidad intrínseca : 1,16
- Cromatografía de gas pirolítico.

En los gases de pirólisis (unos 530°C) se identificó omega-lauril-lactama, trioxano y tetraoxano (formado por



ciclización de formaldehído bajo condiciones operativas), no se detectó formaldehído y la cantidad de Lauril-lactama calculada mediante el cromatograma corresponde bien con el valor deducido en el análisis final.

5.

= . . =

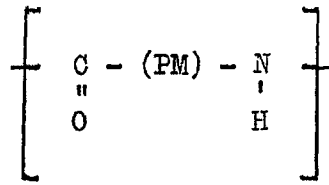
REIVINDICACIONES

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 30830-A/74 del 20 de Diciembre de 1974.

10.

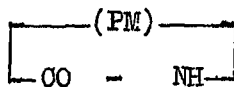
1.- Un procedimiento para la preparación de un copolímeromen bloque de la estructura A-B, en donde:
- A es un bloque polilactámico constituido por una cadena de unidades recurrentes:

15.



20.

formado de una o mas lactamas monoméricas de la fórmula:



25.

en donde PM es una cadena polimetilénica lineal que tiene de 3 a 13 átomos de carbono, insustituída o con, por lo menos, un hidrógeno substituido por un radical de alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo,
- B es un bloque polioximetilénico constituido por unidades recurrentes $[\text{CH}_2\text{O}]$,

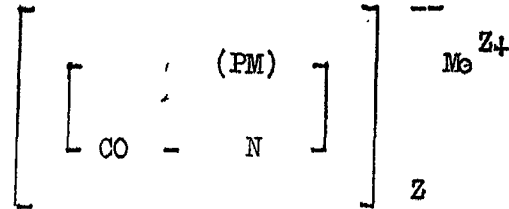
19 DIC. 1975



- caracterizado por formarse un polímero A mediante polimerización catalítica de uno o mas de dichos lactam-monomeros, en una primera etapa de polimerización; purificar el polímero A formado para que resulte apropiado para la reacción subsiguiente con formaldehído; y obtener dicho copolímero de bloque A-B en una segunda etapa de polimerización, haciendo reaccionar formaldehído monomérico con dicho polímero A.
5. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho formaldehído monomérico se suministra en una cantidad tal que asegure en el copolímero de bloque A-B resultante una cantidad de, por lo menos, 2% en peso de bloque B y una cantidad de, por lo menos, 0,05% en peso de bloque A.
10. 3.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se forma con la primera etapa de polimerización un polímero A que tiene un peso molecular comprendido entre 1.000 y 50.000.
15. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichas lactamas formadas del polímero A, en la primera etapa, se eligen entre alfa-pirrolidona, alfa-piperidona, épsilon-caprolactama, omega-enan-tiolactama y omega-lauril-lactama.
20. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador, participante en la formación del polímero A en la primera etapa del proceso, es del tipo de catalizador aniónico, constituido por un derivado de una de dichas lactamas de la fórmula:
- 25.



5.



en la que

- PM es la citada cadena polimetilénica,
 Z es 1 o 2 y
 Me se olige del grupo constituido por metales alcalinos, metales alcalinotérreos y grupos amónico cuaternarios.

- 6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza dicho catalizador en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 moles por cada 100 moles de lactam-monómeros de partida.

- 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha primera etapa de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -30° y 300° y durante un período comprendido entre 1 minuto y 120 horas.

- 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha primera etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia de un promotor elegido del grupo constituido por N-acil-lactamas, cloruros de ácido, imidas N-substituidas, ésteres de ácidos orgánicos e isocianatos, adicionándose dicho promotor en una cantidad de 0,1 a 10 moles por cada 100 moles de lactam-monómeros de partida.

19 DIC. 1975



= 40 =

9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho polímero A se transforma en partículas durante la purificación subsiguiente a su formación.

5. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se hace reaccionar formaldehído monomérico con dicho polímero A purificado, disuelto en un disolvente o suspendido en un diluyente, a una temperatura comprendida entre -70°C y 110°C .

11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha segunda etapa de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -20°C y 80°C .

15. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho copolímero A-B se estabiliza convirtiendo el grupo hidroxílico terminal del bloque B en un grupo estérico, éterico o uretánico.

20. 13.- Un procedimiento para la preparación de un copolímero en bloque.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 19 DIC. 1975

P.a.

JAIMÉ IZERN

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.