

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



454487

19 ES	21	NUMERO	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

Case 36/75

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
30687-A/75	23 Diciembre 1975	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HOMOPOLIMEROS ACETALICOS ETERIFICADOS ESTABLES"

71 SOLICITANTE (S)
SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Via Grazioli 33, MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)
Pierino RADICI - Sergio CUSTRO - Mario ERMONTI - Paolo COLOMBO

73 TITULAR (ES)
SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

74 REPRESENTANTE
D. JATME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un tratamiento destinado a mejorar la estabilidad de los homopolímeros acetálicos esterificados.

5. En el curso de la presente descripción por homopolímeros acetálicos, o simplemente homopolímeros, se entienden aquellos productos con un peso molecular de, por lo menos, 10.000, que se obtienen por polimerización de un aldehído elegido entre formaldehído, acetaldehído y cloral o también mediante la polimerización de un oligómero cíclico de formaldehído elegido entre trioxano y tetraoxano.

10. Como se sabe, la polimerización de dichos aldehídos u oligómeros cíclicos de formaldehído proporciona homopolímeros acetálicos con, por lo menos, un grupo hidroxílico terminal inestable por cada macromolécula.

15. La transformación de dichos grupos hidroxílicos en otros grupos más estables es por tanto necesaria para proporcionar a los homopolímeros acetálicos la estabilidad térmica y química que es indispensable para su elaboración.

20. Para este fin los grupos hidroxílicos se convierten, por lo general, en grupos estéricos por reacción con anhídridos de ácidos carboxílicos y en particular con anhídrido acético, o en grupos etéreos especialmente mediante transesterización por medio de reacción con dialquilacetales, ortoésteres, cetales y ortocarbonatos.

25. Los homopolímeros acetálicos esterificados tienen una mayor estabilidad térmica y química que aquellos que contienen grupos terminales estéricos. La descomposición

térmica de los grupos estéricos en una atmósfera de nitrógeno se produce, por lo general, a 240°-260° C, mientras que la de los grupos etéreos se produce a 280-320° C.

- Existen otras razones válidas para preferir convertir los grupos hidroxílicos de los homopolímeros acetálicos en grupos etéreos. En efecto, los grupos estéricos son fácilmente hidrolizados mediante reactivos alcalinos. Además, la superior resistencia de los grupos etéreos frente a la acción térmica y química hace que sea menos difícil la elección de los aditivos y estabilizadores (tales como, por ejemplo, compuestos fenólicos y compuestos orgánicos básicos conteniendo nitrógeno) que se adicionan normalmente a los polímeros acetálicos.

- Se conocen también en el arte los copolímeros acetálicos que pueden obtenerse mediante copolimerización de un aldehído (tal como formaldehído) o sus oligómeros cíclicos (como trioxano) con monómeros no aldehídicos, como por ejemplo:

- éteres cíclicos, tal como óxido de etileno, 1,3-dioxolano y epiclorhidrina;
- compuestos vinílicos insaturados, tal como estireno, vinil-metil-cetona, acroleína y éter vinílico;
- cetenos, tal como dimetil-ceteno.

- Con respecto a estos copolímeros los homopolímeros acetálicos eterificados poseen ventajas debido a su superior cristalinidad y por consiguiente pueden servir para formar artículos moldeados con propiedades mejoradas de dureza, resistencia a la tracción y estabilidad dimensional.

Por medio de reacciones de eterificación no es po-

sible en la práctica sustituir todos los grupos hidroxílicos terminales de los homopolímeros acetálicos por grupos etéreos.

- Independientemente del proceso de esterificación elegido, los homopolímeros esterificados siempre contienen pequeñas cantidades de grupos terminales distintos de los grupos etéreos y, fundamentalmente, grupos hemiacetálicos ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), grupos estéricos (generalmente grupos formato) y grupos ortoestéricos ( $-\text{CH}(\text{OR})_2$ ).
5. Los grupos hemiacetálicos son aquellos, inicialmente presentes en el homopolímero acetálico, que no han sufrido ninguna conversión durante el tratamiento de esterificación. Como se sabe la inestabilidad térmica de estos grupos lleva a un desencadenamiento de la cadena macromolecular, con liberación del monómero aldehídico.
10. Los grupos terminales estéricos pueden hallarse presentes en el homopolímero acetálico antes del tratamiento de esterificación, o pueden formarse durante dicho tratamiento. Su estabilidad térmica es inferior a la de los grupos etéreos y su descomposición térmica conduce también a una degradación de la cadena macromolecular en la forma previamente descrita. Además, estos homopolímeros acetálicos, incluyendo los grupos terminales estéricos, se ven parcialmente atacados por reactivos alcalinos.
15. Los grupos terminales ortoestéricos se forman durante la reacción de esterificación y tienen una estabilidad térmica, especialmente en el aire, superior a la de los grupos formato, pero claramente inferior a la de los grupos etéreos.
- 20.
- 25.

La temperatura de descomposición de los grupos ortoestéricos es del orden de 195-200°C y su resistencia a los reactivos alcalinos es inferior a la de los grupos estéreos.

5. Por consiguiente es de interés separar de forma selectiva la fracción inestable constituida por cadenas polioximetilénicas con grupos terminales inestables para proporcionar a dichos homopolímeros el mayor grado de estabilidad térmica y química.
10. Así pues, el invento proporciona un procedimiento para eliminar las cadenas polioximetilénicas inestables de un homopolímero acetálico eterificado, que se caracteriza por formar una suspensión de dicho homopolímero en un diluyente líquido polar constituido por agua o una mezcla de agua con un compuesto orgánico polar, y tratar térmicamente dicha suspensión a una temperatura comprendida entre 100° y 160° C y por debajo del punto de fusión de dicho homopolímero y a una presión tal que se mantenga dicho diluyente en forma líquida, durante un período tal que se asegure la degradación sustancialmente completa de dichas cadenas inestables.
- 15.
- 20.

25. El agua es el diluyente polar preferido para los fines del presente invento; sin embargo pueden utilizarse también mezclas de agua con compuestos orgánicos polares, siempre que el homopolímero eterificado sea insoluble en dichas mezclas bajo las condiciones operacionales. Los compuestos orgánicos polares útiles para los fines del invento tienen, de preferencia, las propiedades generales siguientes: son completamente solubles en agua bajo las condicio-

- nes de tratamiento térmico, poseen, por lo menos, un átomo de oxígeno directamente enlazado a un átomo de carbono y no tienen propiedades acídicas. Estos compuestos se eligen, convenientemente, entre los alcoholes mono- y polihídricos, cetonas y éteres lineales y cíclicos. Ejemplos de alcoholes apropiados para los fines del invento son los alcoholes metílico, etílico, amílico, bencílico y ciclohexílico. Entre los glicoles los preferidos son el etilenglicol, dietilenglicol, butan-1,4-diol, y hexametilen-1,6-diol. Entre los éteres los preferidos son éter di-n-amílico, dioxano y trioxano.

- El diluyente líquido tiene, de preferencia, un contenido de agua de, por lo menos, el 20% en peso. Los mejores resultados se obtienen con contenidos de agua en dicha mezcla de 60 a 98% en peso.

- En una modalidad preferida, la operación se lleva a cabo en presencia de un compuesto básico para acelerar la degradación de la fracción inestable del homopolímero esterificado. En la práctica la operación se lleva a cabo en un medio básico con un valor pH comprendido, generalmente, entre 9 y 11.

- Los compuestos básicos preferidos son los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo los hidróxidos de sodio, potasio y calcio), aminas (tal como tri-n-butilamina y trietilamina), amoníaco, amino-alcoholes (tal como trietanolamina) y sales de una base fuerte y un ácido débil (como acetato sódico y carbonato). Los mejores resultados se obtienen con amoníaco.

La cantidad de compuesto básico puede variar en-

tre 0,001 y 40% en peso con respecto al diluyente líquido y de preferencia entre 0,05 y 20% en peso. Además el porcentaje de polímero en la suspensión se mantiene, ventajosamente, a un valor de 1 a 60% en peso, y de preferencia entre 10 y 40% en peso.

Según se ha indicado anteriormente el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 160°C. A temperaturas inferiores a 100°C no se produce la degradación de la fracción inestable del homopolímero eterificado y ésta es muy lenta. Por otra parte el proceso no puede llevarse a cabo a una temperatura superior de 160°C sin peligro de que se funda el homopolímero eterificado.

La temperatura está comprendida, de preferencia, entre 120 y 155°C. El tiempo de tratamiento está comprendido, por lo general, entre 1 minuto y 5 horas, y de preferencia entre 5 minutos y 3 horas.

Bajo estas condiciones la fracción inestable del homopolímero eterificado se degrada por completo o casi por completo.

Los homopolímeros eterificados tratados de conformidad con el método del presente invento poseen elevadas características de estabilidad térmica y química. Así pues, por ejemplo, la degradación térmica de los homopolímeros eterificados a 220°C en atmósfera de nitrógeno expresada en pérdida de peso porcentual por minuto durante los primeros diez minutos es, típicamente, de 0,05 - 3% antes del tratamiento y del orden de 0,001 - 0,02% después del tratamiento.

Además, la fracción de los homopolímeros eterificados que es inestable al ataque alcalino es, típicamente, de 0,5-30% en peso antes del tratamiento y de alrededor del 0,2% en peso después del tratamiento.

5. Como se sabe la fracción inestable se determina mediante la disolución del homopolímero eterificado a 150°C en alcohol bencílico conteniendo 1% de trietanolamina, durante un tiempo igual a 30 minutos.

EJEMPLO 1.

10. En un reactor de acero de 10 litros de capacidad, equipado con agitador de ancla, termómetro y condensador de reflujo con un dispositivo que hace posible trabajar bajo presión controlada mientras que se mantiene una atmósfera inerte, se introducen 7.500 gramos de una suspensión conteniendo 20% en peso de homopolímero polioximetilénico eterificado dispersado en un medio líquido constituido por el 66% en peso de agua, 33% en peso de metanol y 1% en peso de trietanolamina.

20. El homopolímero polioximetilénico se obtiene polimerizando formaldehído monomérico anhidro con un iniciador aniónico y luego se eterifica dicho homopolímero con ortoformato trietílico en presencia de ácido sulfúrico.

25. El homopolímero eterificado tiene una viscosidad inherente de 1,34 (medida a 60°C en una solución de p-clorofenol con 2% de alfa-pineno conteniendo 0,5 g de polímero por dl), y tiene además la estabilidad térmica (K<sub>220</sub>) y estabilidad al ataque alcalino (ASF) siguientes.

K<sub>220</sub> - Pérdida de porcentaje de peso por minuto a 220°C en atmósfera de nitrógeno, medido sobre una termo-

balanza, durante un tiempo de 60 minutos: 0,10% en peso por minuto hasta una pérdida de 4,4% de homopolímero eterificado y a continuación 0,03% en peso por minuto.

5. ASF - El homopolímero eterificado se mantiene en solución en alcohol bencílico conteniendo 1% de trietanolamina a 150-152°C durante 30 minutos. La relación homopolímero eterificado/alcohol bencílico es igual a 1:10. Por último se precipita el homopolímero eterificado mediante el enfriamiento de la solución, filtrado, lavado con metanol y secado. El porcentaje de homopolímero eterificado restante o fracción estable al álcali (ASF), es del 96,1%.
- 10.

- La suspensión en el reactor se lleva a una temperatura de 138°C durante 2 horas. Por último se enfría, se filtra, se lava a fondo con acetona y se seca en vacío en una estufa a 80°C.
- 15.

- De este modo se recuperan 1443 gramos de homopolímero eterificado con un rendimiento del 96,2% con respecto al producto alimentado.
- 20.

El homopolímero eterificado (POM-1) así tratado tiene las propiedades siguientes:

- $n_D$  = 1,35  
 $K_{220}$  = 0,02%/min. (valor constante)
25. ASF = 99,8%.

#### EJEMPLO 2.

En el reactor del ejemplo 1 se introducen 7,500 gramos de una suspensión conteniendo 22,5% en peso de polio-ximetileno eterificado (POM-2) dispersado en un medio líqui-

do constituido por agua (55% en peso), butan-1,4-diol (44,85% en peso) e hidróxido lítico (0,15% en peso).

5. El homopolímero eterificado con ortoformato trimetílico en presencia de ácido para-toluensulfónico tiene las propiedades expuestas en la Tabla 1.

La suspensión se lleva a una temperatura de 145° C durante 4 horas. Por último se enfría, se filtra, se lava con metanol y luego con agua, y se seca en vacío en una estufa a 90° C.

10. Se recuperan 1470 gramos de homopolímero eterificado con un rendimiento del 87,1% con respecto al sometido a tratamiento.

El homopolímero eterificado así tratado (POM-3) tiene las propiedades expuestas en la Tabla 1.

15. Tabla 1.

	POM-2	POM-3
$\eta_e$	1,15	1,16
$K_{220}$ (%/min)	0,22 hasta una pérdida del 12,4%, 0,03 subsecuentemente	0,01 (constante)
ASF (%)	87,0	99,8

20. EJEMPLO 3.

25. Se carga el reactor del ejemplo 1 con 7,500 gramos de una suspensión conteniendo 10% en peso de homopolímero polioximetilónico eterificado (POM-4) dispersado en un medio líquido constituido por agua (80% en peso), etanol (13,5% en peso) y amoníaco (6,5% en peso).

El homopolímero se eterifica con ortoformato trietílico en presencia de sulfato de etilo y tiene las características que se exponen en la Tabla 2.

La suspensión se calienta a 150°C durante 90 minutos. Por último se enfría, se filtra, se lava con agua y se seca en vacío en una estufa a 90°C.

5. Se recuperan 672 gramos del homopolímero eterificado con un rendimiento del 89,6% con respecto al alimentado.

Las propiedades del homopolímero eterificado así tratado (FOM-5) se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

	FOM-4	FOM-5
10. $\eta_{sp}$	1,77	1,79
$K_{220} \%$ (min)	0,18 hasta una pérdida del 10,1%, 0,05 subsiguientemente	0,015 (constante)
15. ASF (%)	89,4	>> 99,8

EJEMPLO 4.

20. Se carga el reactor del ejemplo 1 con 7.500 gramos de una suspensión conteniendo 33,3% en peso de homopolímero polioximetilénico eterificado, dispersado en un medio líquido constituido por agua (20% en peso), etilenglicol (74% en peso) y trietanolamina (6% en peso).

El homopolímero polioximetilénico se obtiene mediante polimerización de trioxano con un iniciador catiónico y luego se eterifica con ortoacetato trietílico en presencia de ácido fosfórico.

25.

El homopolímero eterificado tiene las propiedades que se exponen en la Tabla 3 bajo FOM-6.

La suspensión se calienta a 148°C durante 3 horas. Por último se enfría, se filtra, se lava con metanol y se

seca en vacío en una estufa a 80°C.

Se recuperan 2172 gramos de homopolímero eterificado con un rendimiento del 87,0% con respecto al alimentado.

Las propiedades del homopolímero eterificado así

5. tratado se exponen en la Tabla 3 bajo POM-7.

Tabla 3

	POM-6	POM-7
$\eta_e$	1,54	1,54
K <sub>220</sub> (%/min.)	0,25 hasta una pérdida del 21,1%, 0,08 subsiguientemente	0,01 (constante)
ASF (%)	86,9	>> 99,8

15.

EJEMPLO 5.

15. Se carga el reactor del ejemplo 4 con 7500 gramos de una suspensión conteniendo 25% en peso de homopolímero polioximetilénico eterificado, dispersado en un medio líquido constituido por agua (60% en peso), trioxano (20% en peso) y amoniaco (20% en peso).

20. El homopolímero polioximetilénico se obtienen mediante polimerización de formaldehído monomérico anhídrido con un iniciador aniónico y luego se eterifica con ortobenzoato trietilico en presencia de ácido paratoluensulfónico.

El homopolímero eterificado citado tiene las propiedades que se exponen en la Tabla 4 bajo PM-8.

25. La suspensión se calienta a 135°C durante 20 minutos. Por último se enfría, se filtra, se lava con agua y se seca en vacío en una estufa a 90°C.

Se recuperan 1579 gramos de homopolímero eterificado con un rendimiento del 84,2% con respecto al alimentado.

Las propiedades del homopolímero esterificado así tratado se exponen en la Tabla 4 bajo POM-9.

Tabla 4

	POM-8	POM-9
5. $\eta_o$	1,91	1,89
$K_{220}$ (%/min)	0,38 hasta una pérdida del 15,5%, 0,03 subsiguientemente	0,01 (constante)
ASF (%)	84,0	>> 99,8

10. EJEMPLO 6.

Se alimenta el polioximetileno esterificado del ejemplo 5 (POM-8) en forma de una suspensión al 15% en peso en una solución acuosa de amoníaco al 20% en peso, en un reactor tubular horizontal, con una capacidad útil de 20 litros.

Se equipa el reactor con un agitador vigoroso que es capaz de garantizar un intercambio térmico excelente.

Se introduce continuamente la suspensión a una velocidad de 60 kg/hora. La temperatura en el reactor se mantiene a 140° C.

Se centrifuga la suspensión descargada del reactor y después de enfriarse el homopolímero esterificado se separa, se lava a fondo con agua y se seca.

25. Se obtienen 7,59 kg/hora de homopolímero esterificado con un rendimiento del 84,3% con respecto al alimentado.

Las propiedades del homopolímero esterificado así tratado son las siguientes:

$\eta_o$  1,89

K<sub>220</sub> 0,01 (%/min.)

Se mezclan 992 partes en peso del homopolímero esterificado así tratado con 3,5 partes en peso de pentaeritritol tetra-bota-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato y 3,5 partes en peso de nylon 12.

Después de una homogeneización a fondo se extruye la mezcla y se convierte en gránulos en una extrusora de un tornillo a una temperatura de 190 a 210°C.

Se determina la degradación térmica en el aire del producto granular.

D<sub>220</sub> - Degradación térmica en el aire a 220°C; pérdida en porcentaje en peso después de 10, 20 y 30 minutos a dicha temperatura, medido por medio de una termobalanza. Los productos de degradación volátiles se separan continuamente mediante barrido con una corriente de aire.

Sobre los gránulos se registran los valores D<sub>220</sub> que siguen:

10 minutos = 0,15%  
20 minutos = 0,30%  
30 minutos = 0,45%.

= . =

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Italiana 30687-A/75 de fecha 23 de Diciembre de 1975.

1.- Un procedimiento para preparar homopolímeros acotáticos esterificados estables, por eliminación de sus

cadenas polioximetilénicas inestables, caracterizado por formar una suspensión de dicho homopolímero en un diluyente líquido polar constituido por agua o una mezcla de agua con un compuesto orgánico polar, y tratar térmicamente dicha suspensión a una temperatura de 100° a 160° C y por debajo del punto de fusión de dicho homopolímero y a una presión tal que se mantenga dicho diluyente en forma líquida, durante un período tal que se asegure la degradación sustancialmente completa de dichas cadenas inestables.

5. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto orgánico polar es soluble en agua bajo las condiciones de tratamiento térmico, tiene por lo menos un átomo de oxígeno enlazado directamente a un átomo de carbono y no tiene propiedades acídicas.

15. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho compuesto orgánico polar se olige entre los alcoholes mono- y polihídricos, cetonas y éteres lineales o cíclicos.

20. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho diluyente líquido contiene, por lo menos, el 20% en peso de agua.

25. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho diluyente líquido contiene del 60 al 98% en peso de agua.

6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque

dicha suspensión contenga, adicionalmente, del 0,01 al 40% en peso, basado en el peso del diluyente líquido, de un compuesto básico.

5. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión contiene, adicionalmente, del 0,05 al 20% en peso, basado en el peso del diluyente líquido, de un compuesto básico.

10. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque dicho compuesto básico se elige entre los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, aminas, amoníaco, amino-alcoholes y sales de una base fuerte y un ácido débil.

15. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque dicha suspensión tiene un valor pH de 9 a 11.

20. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión contiene del 1 al 60% en peso de homopolímero.

11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión contiene del 10 al 40% en peso de homopolímero.

25. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión se trata térmicamente a una temperatura de 120° a 155° C.

13.- Un procedimiento, de conformidad con cualquier-

ra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión se trata térmicamente durante un período de 1 minuto a 5 horas.

- 14.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión se trata térmicamente durante un período de 5 minutos a 3 horas.
5. ra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión se trata térmicamente durante un período de 5 minutos a 3 horas.

15.- Un procedimiento para preparar homopolímeros acéticos esterificados estables.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 DIC. 1978

P. a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

mpe.