

274148



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

Por "METODO PARA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES POLIMERICAS ESTABILIZADAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros de formaldehído con peso molecular elevado, y más particularmente, a su estabilización por adición de una substancia protectora.

5. Sabido es que los polioximetilenos tienen una gran degradabilidad térmica; a temperaturas iguales a su punto de fusión o superiores a este, se despolimerizan, dando otra vez el monómero.

Los procesos de demolición de los polioximetilenos parecen ocurrir por tres mecanismos diferentes:

10.



274148

- 1) despolimerización por empezarse con los grupos -OH terminales de la cadena, con eliminación de  $\text{CH}_2\text{O}$ ;
- 2) ataque de los grupos metilénicos del polímero por el  $\text{O}_2$ , con formación de grupos peroxídicos, seguida por rotura de los enlaces acetálicos de la cadena; y
- 3) ataques acidolíticos de los enlaces  $\text{C-O-C-}$  de la cadena por los iones de hidrógeno.

5.

Para mejorar la estabilidad térmica de los polioximetilenos y permitir su utilización práctica, es por lo tanto necesario estabilizar los grupos -OH terminales de la cadena, grupos que están bloqueados por reacción con grupos químicos menos lábiles.

10.

Las técnicas empleadas para este fin son diversas: esterificaciones, introducción de grupos acilo, etc.

15.

Sin embargo, los productos así obtenidos no presentan estabilidad térmica suficientemente elevada.

En efecto, son todavía posibles los mecanismos de demolición del tipo 2) y 3).

20.

Para una ulterior estabilización de los polioximetilenos, se han propuesto varias sustancias orgánicas, tales como las hidrazinas, las sulfonamidas, las amidas, las aminas aromáticas, los fenoles, la urea, la tiourea y los derivados substituídos de ésta.

25.

Ahora hemos descubierto, de manera sorprendente, que si se mezcla el polioximetileno con azufre elemental, mejoran decididamente las características de estabilidad del polímero a temperaturas elevadas.

30.

Este nuevo tipo de aditivo es más eficaz, incluso a concentraciones muy bajas, que los antes mencionados. El azufre puede incorporarse al polímero por cualquiera de las



274148

técnicas conocidas que se emplean para dispersar uniformemente un sólido en polvo en un polímero. La operación puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, en una mezcladora para polvos, o a temperatura superior al punto de fusión del polímero en una mezcladora de cilindros o una extrusora de tornillo.

5.

Otra técnica puede consistir en disolver azufre en un disolvente apropiado, impregnar el polímero con la solución obtenida y luego secar el polímero.

10.

Según el invento que aquí se expone, el azufre se añade en cantidades no superiores al 15% en peso del polímero y no inferiores al 0,001% en peso, de preferencia se usan cantidades comprendidas entre 10 y 0,01% en peso.

15.

Las composiciones de polioximetileno a que se refiere este invento pueden comprender también plastificantes, antioxidantes y otros estabilizadores, tales como estabilizadores contra la degradación ocasionada por los rayos ultravioleta.

20.

La degradabilidad térmica de los polímeros estabilizados con azufre se determinó colocando alrededor de 0,1 g de producto en una estufa mantenida a 200°C, en presencia de aire, y midiendo la pérdida de peso de la muestra al cabo de 30 minutos y al cabo de 60 minutos.

25.

Los resultados de estas pruebas se expresan indicando con  $K'_{200}$  la pérdida porcentual de peso al cabo de 30 minutos y con  $K''_{200}$  la pérdida correspondiente al cabo de 60 minutos.

30.

Las determinaciones de la viscosidad se efectuaron con soluciones de polímero en dimetilformamida, de una concentración de 0,5 g/100 cc a la temperatura de 150°C, en

274148

29



presencia de difenilamina (1 g/100 cc).

Los resultados de estas determinaciones se expresan por medio de la viscosidad inherente, definida como sigue:

5.

$$\text{viscosidad inherente} = \frac{\text{Viscosidad relativa}}{C}$$

donde la viscosidad relativa = proporción entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del disolvente; y C = concentración del soluto en g/100 cc.

10.

No puede explicarse, actualmente, como ejerce el azufre su acción protectora.

Presumiblemente se desarrollan mecanismos más contemporáneos. La tendencia del azufre a pasar a la forma oxidada, dotada de mayor valencia, puede proteger la cadena polimérica de la acción peroxidante del O<sub>2</sub> atmosférico. Además, en caso de ruptura térmica o química de los enlaces acetálicos de los polioximetilenos, al azufre podría combinarse con los extremos de la cadena, evitando así la despolimerización.

15.

20.

En efecto, se ha observado que el azufre reduce tanto la pérdida de peso a temperatura elevada como la disminución del peso molecular del polímero ocasionada por el tratamiento térmico. Esta segunda acción, en particular, es de importancia fundamental, ya que, en un polímero cuyos extremos de cadena están estabilizados, las rupturas de cadena a temperatura elevada conducen a la formación de nuevos puntos débiles, desde los que se inicia una despolimerización

25.



274148

muy rápida. Es obvio que, si se bloquean estas rupturas aisladas de las cadenas, se bloquearán tanto las pérdidas de monómero debidas a la despolimerización como la disminución del peso molecular.

5. Exponemos algunos datos relativos a la disminución del peso y de la viscosidad inherente, después del tratamiento término, para los polioximetilenos con -OH terminal libre (tabla 1) y con OH terminal esterificado con anhídrido acético (tabla 2). En estas tablas, los productos estabilizados con azufre se comparan con productos estabilizados con otros estabilizantes corrientes.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

T A B L A 1

Dihidróxido de polioximetileno - Viscosidad inherente = 0,85

	Pérdida de peso a 200°C		Viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C
	K' 200%	K'' 200%	
Polímero tal como es	84	92	0,15
polímero + BB (1) (2%)	80	95	0,11
polímero + DFA (2) (2%)	70	88	0,30
polímero + BB (2%) + S (0,5%)	50	60	0,50
polímero + DFA (2%) + S (0,5%)	30	49	0,55
polímero + S (0,5%)	38	60	0,50

(1) BB = 4,4'-butilideno-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)  
 (2) DFA = difenilamina.



T A B L A 2

274148

Diacetato de polioximetileno - Viscosidad inherente = 0,80

5.	$K'_{200\%}$	$K''_{200\%}$	Viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C	
10.	Polímero tal como es	54	90	0,12
	Polímero + DFA (0,5%) (2)	4	10	0,45
	Polímero + BB (0,5%) (1)	4	9	0,35
	Polímero + BB (0,5%) + S(0,5%)	2,6	3,6	0,60
	Polímero DFA (0,5%) + S(0,5%)	2,8	3,5	0,65
15.	Polímero + S (0,5%)	2,3	3,5	0,66

20.

(1) BB = 4,4'-butiliden-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)

(2) DFA = difenilamina.

- 7 -



290152

EJEMPLO 1.

274148

Una muestra de dihidróxido de polioximetileno, preparado por polimerización de CH<sub>2</sub>O anhidro en un disolvente hidrocarburo alifático anhidro, según un procedimiento conocido, se mezcló íntimamente con una cantidad de azufre sólido ventilado correspondiente al 0,5% en peso del polímero.

La operación se efectuó mezclando los dos polvos en una mezcladora de bolas durante 30 minutos. La viscosidad inherente del polioximetileno, antes y después del tratamiento en el molino de bolas, fue de 0,85. La muestra se sometió luego, con las modalidades descritas antes, a un tratamiento térmico a 200°C.

Los resultados figuran en la tabla 3.

T A B L A 3.

	K' 200%	K" 200%	Viscosidad inherente despues de 30 minutos a 200°C
muestra tal cual es	84	92	0,15
muestra + 0,5% de azufre	38	60	0,50



274148

EJEMPLO 2.

5. Un dihidróxido de polioximetileno, preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se acetiló en presencia de anhídrido acético y acetato sódico. El diacetato de polioximetileno así obtenido se trató con una solución de azufre coloidal en bisulfuro de carbono.

Se empleó una cantidad de solución tal, que contuviera 0,5% de azufre en comparación con el peso de polímero tratado.

10. El disulfuro de carbono se evaporó luego manteniendo la muestra a 65°C, en vacío, durante 4 horas.

A otras muestras del mismo diacetato de polioximetileno, se añadieron los antioxidantes que figuran en la tabla que sigue.

15. El polímero tal cual es tiene una viscosidad inherente de 0,8; en la tabla que sigue figuran la pérdida de peso a 200°C y la viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C, de varias muestras estabilizadas.

T A B L A 4

20.

	K' 200%	K" 200%	viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C
la muestra tal cual es	54	90	0,12
muestra + 0,5% de BB	4	9	0,35
muestra + 0,5% de DFA	4	10	0,45
muestra + 0,5% de S + 0,5% de BB	2,6	3,6	0,60
muestra + 0,5% de S + 0,5% de DFA	2,8	3,5	0,65
muestra + 0,5% de S	2,3	3,5	0,66

25.

- 9 - 274148



EJEMPLO 3.

Un dihidróxido de polioximetileno, preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se acetiló en un disolvente hidrocarburo, en presencia de anhídrido acético y acetato sódico.

5.

A muestras del diacetato de polioximetileno así obtenido se añadieron respectivamente, con las modalidades expuestas en el ejemplo 2, 2% de BB, 2% de DFA y 0,5% de S. La viscosidad inherente del polímero tal cual es, fue de 1,0.

10.

Los resultados de degradación y de viscosidad inherente hallados después del tratamiento térmico a 200°C, figuran en la tabla que sigue.

15.

T A B L A 5

20.

	K' 200%	K" 200%	Viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C
muestra tal cual es	60	79	0,11
muestra + 2% de BB	6	9	0,45
muestra + 2% de DFA	5	7,8	0,77
muestra + 0,5% de S	1,8	2,7	0,80

25.



274148

EJEMPLO 4.

5. Un dihidróxido de polioximetileno, preparado por polimerización de formaldehído anhidro en un disolvente hidrocarburo aromático anhidro (xileno), se acetiló de la manera que se ha descrito en el ejemplo 3.

Al diacetato de polioximetileno así obtenido se añadió 0,5% en peso de azufre sólido ventilado.

La mezcla de los dos productos se efectuó por medio de un agitador.

10. A otras muestras se mezclaron respectivamente, de manera análoga, 2% de BB y 2% de DFA. La viscosidad inherente del polímero tal cual es fue de 1,5. Los resultados de la degradación y la viscosidad inherente después del tratamiento térmico a 200°C figuran en la tabla que sigue.

15.

T A B L A 6

20.

	K' 200%	K" 200%	viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C
muestra + 2% de BB	6,9	22	0,61
muestra + 2% de DFA	6	18	0,96
muestra + 0,5% de S + 2% BB	4,8	9,7	0,92
25. muestra + 0,5% de S + 2% DFA	2,0	3,9	0,99
muestra + 0,5% de S	3,1	3,9	0,99



EJEMPLO 5.

A un diacetato de polioximetileno, preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 3, se añadieron varios estabilizadores con las modalidades descritas en el ejemplo 2. Las concentraciones empleadas para los estabilizadores, los resultados de la degradación y la viscosidad inherente después del tratamiento térmico a 200°C figuran en la tabla que sigue. La viscosidad inherente del polímero tal cual es, fue de 1,15.

TABLA 7.

	K' 200%	K'' 200%	viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C
muestra + 2% de BB	10	19	0,60
muestra + 2% de DFA	8	19	0,75
muestra + 0,5% de S	4	8	1,0

EJEMPLO 6.

Se obtuvo una muestra de dihidroxido de polioximetileno por polimerización de CH<sub>2</sub>O en solución acuosa, en presencia de polímero previamente formado como fase sólida.

Las condiciones de síntesis descritas en la solicitud de la patente italiana nº 9962, depositada en 27 de Enero de 1961, consisten en poner en contacto a 20°C una solución acuosa de pH 10, que contiene 10% en peso de CH<sub>2</sub>O y 4% de formiato sódico, con polioximetileno sólido, en la proporción sólido/lí-

274148 29 EN

- quido de 1-2 aproximadamente, alimentando de continuo una solución de  $\text{CH}_2\text{O}$  acuosa al 51% y formiato sódico para mantener constante la concentración de  $\text{CH}_2\text{O}$  y de formiato sódico en la fase líquida, alimentando de continuo una solución concentrada de  $\text{NaOH}$  para mantener constante el pH de la fase líquida y descargando de continuo una cantidad de sólido y líquido en la proporción presente en la fase reaccional correspondiente a la cantidad de las sustancias alimentadas. El polioximetileno así obtenido se seca y se acetila con anhídrido acético a  $170^\circ\text{C}$ , con proporciones de polímero/anhídrido de 1:10.

Al polioximetileno acetilado se añade azufre por la técnica descrita en el ejemplo 2.

- La viscosidad inherente del polímero fue de 0,73, y los resultados después de un tratamiento térmico a  $200^\circ\text{C}$  fueron los siguientes:

T A B L A 8

	$K'_{200\%}$	$K''_{200\%}$	viscosidad inherente después de 30 minutos a $200^\circ\text{C}$
20.			
25.	polímero acetilado tal cual es	79	99
	polímero acetilado + 0,5% de azufre	2	3,5

78-274148



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 1525/61 del 30 de Enero de 1961.

5. 1. Método para obtención de composiciones poliméricas estabilizadas, que consiste en preparar una composición térmicamente estable, constituida por: (I) un polímero o copolímero sólido, de peso molecular elevado y que contiene unidades de  $-CH_2O-$  recurrentes en la cadena polimérica, y (II) azufre en cantidad comprendida entre 0,01 y 10% en peso, calculada en relación al polímero.
10. 2. Método en conformidad con lo definido en la reivindicación precedente, caracterizado por el hecho de que el polímero es un polioximetileno, cuando se prepare, con una viscosidad inherente superior a 0,4, determinada en dimetilformamida a  $150^{\circ}C$  a la concentración de 0,5% en peso.
15. 3. Método en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el polioximetileno, cuando se prepare, tiene los terminales de la cadena bloqueados por grupos acilo o etéreos.
20. 4. Método en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que, además del azufre, se añade también al polímero un antioxidante del tipo fenólico o amínico.
- 25.

274148<sup>29</sup>



5. Método para obtención de composiciones poliméricas estabilizadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 de enero de 1962

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica  
p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P. P.