



274313

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIOXIMETILENOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR"

- - - - -

Memoria descriptiva

Es sabido que el polioximetileno de elevado peso molecular que tiene que servir para la fabricación de cuerpos moldeados - como tubos, perfiles y artículos inyectados - tiene que ser sometido antes de la elaboración a distintos procesos de estabilización.

5

En los procedimientos de fabricación de polioximetilenos de elevado peso molecular que se han dado a conocer hasta aquí, se obtiene un polímero con grupos finales oxi inestables. Es absolutamente necesario eliminar estos grupos finales por métodos adecuados.

10

274313

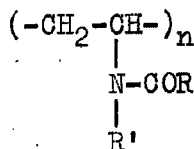


Además, mediante la adición de adecuados estabilizadores, es necesario proteger el polímero contra el ataque debido a la acción de la luz y del oxígeno.

15 Por fin, el polímero, cuando se calienta a temperaturas superiores a 200° C, experimenta, incluso en ausencia de oxígeno y de la acción de la luz, una desintegración que hay que impedir por métodos especiales.

Ahora bien, se conoce una entera serie de estabilizadores que reducen esta última desintegración como por ejemplo los derivados de la hidrazina, de la urea y de la tiourea. El efecto estabilizador de estos compuestos, sin embargo, no es más que incompleto. Las amidas de ácidos carboxílicos polivalentes o las poliamidas poseen mejores propiedades estabilizadoras, pero, muchas veces, las amidas tienden a propagarse fuera del polímero, mientras que las poliamidas conducen con frecuencia a cambios de color de los polioximetilenos. Además, son adecuadas sólo copoliamidas relativamente complicadas o productos de transformación de poliamidas que son compatibles con polioximetileno de elevado peso molecular. En la mayoría de los casos, tales compuestos no son fácilmente accesibles.

30 Ahora bien, se ha comprobado que las N-vinilamidas polímeras de la estructura siguiente



35 son particularmente adecuadas para elevar la resistencia térmica de polioximetilenos de elevado peso molecular. En la fórmula anterior, R representa un resto de hidrógeno o un resto de alquilo, como por ejemplo el resto de metilo, de etilo, de propilo, de butilo o de dodecilo, R' un resto de hidrógeno o un resto de alquilo, como el resto de metilo, de etilo, de propilo, de butilo o de dodecilo. Aun cuando el grado de polimerización n no es decisivo para el efecto

274313



to del estabilizador, debería ser superior, sin embargo, preferi-  
blemente, a 10.

45 Son adecuados estabilizadores, por ejemplo, las amidas N-viní-  
licas polímeras de los ácidos fórmico, acético, propiónico, butíri-  
co, láurico o esteárico, que no llevan en el nitrógeno ningún  
otro sustituyente, o que están sustituidos por grupos metilo, eti-  
lo, propilo, butilo, dodecilo u octadecilo, habiendo dado resulta-  
dos particularmente buenos las amidas N-vinílicas polímeras de los  
50 ácidos fórmico, acético y propionico, que no llevan en el nitróge-  
no ningún otro sustituyente o que están sustituidos por un resto  
de alquilo con hasta 4 átomos de carbono.

Los compuestos mencionados ofrecen las siguientes ventajas:

55 Son fáciles de obtener, por ejemplo por polimerización de  
las amidas vinílicas monómeras en solución acuosa, polimerización  
que es iniciada con ayuda de radicales.

60 Son fáciles de emplear. Por ejemplo, pueden aplicarse en la  
mayoría de los casos secando la solución acuosa sobre el polioxi-  
metileno, pudiéndose emplear directamente la solución obtenida en  
la polimerización.

No provocan cambio alguno de color, no se propagan fuera del  
polioximetileno y se toleran bien con el polímero.

65 Por fin, poseen un efecto de estabilización muy bueno, que es  
cuando menos igual al de las amidas de los ácidos carboxílicos  
polibásicos.

70 El examen de la estabilidad de los poliometilenos eventualmen-  
te adicionados de estabilizador es realizado mediante determinación  
de la pérdida de peso de una muestra en un tiempo determinado, a  
temperaturas superiores a 200° C, por ejemplo en 30 minutos a 220°  
C, bajo nitrógeno. Por "polioximetilenos de elevado peso molecular"  
deben entenderse todos los polímeros constituidos por unidades  
-CH<sub>2</sub>-O- que se repiten, independientemente de la naturaleza de los

274313



75 grupos finales, ya que las propiedades de los polioximetilenos dependen muy prevalentemente de la estructura de la cadena macromolecular, y sólo en medida muy pequeña de los grupos finales. Por ejemplo, deben entenderse por polioximetilenos de elevado peso molecular aquellos que tienen al final grupos hidróxilo, ester y éter, etc. Para la estabilización, son adecuados todos los polioximetilenos que poseen una viscosidad reducida de más del 0,3, medida en una solución al  
80 0,5% en butirolactona a 140° C, en presencia de un 2% de difenilamina. Preferiblemente, se emplean polímeros cuya viscosidad reducida se encuentra entre 0,5 y 2. Aun cuando, en principio, pueden estabilizarse según la invención todos los polioximetilenos de elevado peso molecular, es deseable que los polímeros posean, antes ya de la es  
85 tabilización, cierta estabilidad mínima, por ejemplo que no sufran en 30 minutos, a 220° C, una pérdida de peso superior al 80%.

Los polioximetilenos de elevado peso molecular pueden obtenerse de un modo cualquiera, por ejemplo por polimerización de formaldehido gaseoso en un medio de reacción inerte, o por polimerización de  
90 trioxano. Además, son también adecuados para la estabilización copolímeros del formaldehido, por ejemplo con trifluoroacetaldehido, o del trioxano, por ejemplo con acetales cíclicos.

La concentración de estabilizador que es necesaria para aumentar la estabilidad térmica de los polioximetilenos de elevado peso  
95 molecular depende de la eficacia de la correspondiente amida de polivinilo y de la calidad del polioximetileno. Por lo tanto, puede oscilar dentro de amplios límites. Pueden emplearse concentraciones entre el 0,01 y el 20% en peso, referido al polímero, de amida de polivinilo, trabajándose preferiblemente con concentraciones comprendidas entre 0,1 y 10% en peso.  
100

La eficacia del método de estabilización descrito es particularmente extraordinaria cuando se combina con otros métodos conocidos. Así, es favorable introducir amidas de polivinilo con conocidos estabilizadores térmicos, contra la oxidación y/o la luz en polioxime



105 tileno conteniendo grupos finales estabilizados.

Unos estabilizadores conocidos, que pueden ser empleados en combinación con amidas de polivinilo, son por ejemplo:

Estabilizadores térmicos como los derivados de hidrazina, urea, o tiourea, pero especialmente las amidas de ácidos carboxílicos polibásicos, como por ejemplo la diamida de ácido malónico o polia  
110 midas solubles en metanol.

Estabilizadores contra la oxidación, como aminas aromáticas o fenoles, especialmente bisfenoles, así como compuestos con azufre bivalente, especialmente sulfuros que contienen grupos éster, como  
115 por ejemplo bis(octadeciléster) de ácido tiodiglicólico.

Estabilizadores contra la luz, como las alfa-oxibenzofenonas.

La incorporación del estabilizador, y eventualmente también de la mezcla de estabilizadores en el polímero, puede realizarse de un modo cualquiera, siendo particularmente adecuados los métodos  
120 que permiten dispersar uniformemente en el polímero el estabiliza  
dor en forma de fina distribución.

Por ejemplo, el estabilizador finamente molido puede ser incor  
porado al polioximetileno de elevado peso molecular en una mezcla  
dora en seco o en una columna de cilindros. Además, el estabiliza  
125 dor puede ser disuelto en agua o en un disolvente como metanol,  
etanol o dimetilformamida, suspendiéndose en esta solución el polí  
mero, que se concentra por fin hasta la sequedad. También, tanto  
el estabilizador como el polímero pueden ser disueltos en caliente,  
volviéndose a precipitar las soluciones de polímero que contienen  
130 el estabilizador, por enfriamiento o mediante adecuados agentes de  
precipitación. A veces es también particularmente ventajosa una  
incorporación del estabilizador a la masa fundida de polímero.

Los polioximetilenos de elevado peso molecular estabilizados por el procedimiento objeto de la presente invención, especialmente  
135 cuando poseen grupos finales estables y contienen además estabiliza



dores contra la oxidación y/o contra la acción de la luz, pueden servir para la fabricación de hilos, láminas y películas, y además para la fabricación de tubos, perfiles y artículos inyectados.

Ejemplo 1

140 Se mezclan íntimamente 60 partes en peso de formaldehído polímero, que a 220º C, bajo nitrógeno, experimenta en 30 minutos una pérdida de peso del 39%, con 5 partes en peso de poli-N-vinil-N-metilacetamida finamente pulverizada. En 30 minutos, la mezola pier de a 220º C, bajo nitrógeno, el 14% de su peso.

Ejemplo 2

145 Se suspenden en una solución de 3 partes de las amidas de poli vinilo indicadas a continuación en 300 partes en peso de metanol, cada vez 100 partes en peso de un trioxano polímero que contiene grupos finales de acetilo y que a 220º C experimenta en 30 minutos, 150 bajo nitrógeno, una pérdida de peso del 28%. Removiendo mecánicamente la mezcla, se concentran las muestras hasta la sequedad. La es tabilidad térmica de las muestras obtenidas está indicada en la Tabla siguiente:

Estabilizador	% de pérdida de peso a 220º C en 30 minutos, bajo nitrógeno
Poli-N-vinil-N-metilacetamida	10
Poli-N-vinil-N-etil-acetamida	14
Poli-N-vinil-N-metil-propionamida	11
Poli-N-vinil-acetamida	8

Ejemplo 3

160 Se adicionan de la manera indicada en el Ejemplo 2, con los estabilizadores indicados a continuación, cada vez 100 partes en peso de un politrioxano acetilado que en 30 minutos, a 220º C bajo nitrógeno, experimenta una pérdida de peso del 22%. A continuación, 165 se amasan las muestras bajo nitrógeno, durante 20 minutos a 200º C. Por fin, se determina su estabilidad térmica. Los resultados pueden verse por la tabla siguiente:



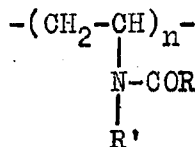
Estabilizador	Cantidad (partes en peso)	Coestabilizador	Cantidad (partes en peso)	% de pérdida de peso en 30' a 220°C bajo nitrógeno
170 Diamina de ácido malónico	5	-	-	7,5
175 Diamina de ácido malónico	5	dioctadeciléster de ácido tiodiglicólico	0,5	5,5
Poli-N-vinil-acetamida	5	-	-	8,0
Poli-N-vinil-N-metil-acetamida	5	-	-	9,0
180 Poli-N-vinil-acetamida	5	dioctadeciléster de ácido tiodiglicólico	0,5	4,0
185 Poli-N-vinil-N-metil-acetamida	5	dioctadeciléster de ácido tiodiglicólico	0,5	6,0

Por la Tabla anterior, puede verse que las amidas de polivinilo alcanzan el efecto de estabilización de la diamida de ácido malónico, e incluso la superan, en presencia de estabilizador contra la oxidación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el día 9 de Febrero de 1961, bajo el número F 33 167 IVb/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la estabilización de polioximetilenos de elevado peso molecular, así como de copolímeros del formaldehído o trioxano, mediante amidas, caracterizado por emplearse como amidas, amidas de polivinilo de la fórmula



donde R representa un resto de hidrógeno o un resto de hidrocarburo



205 alifático, R' un resto de hidrógeno o de hidrocarburo alifático y  
n una cifra entera superior a 10.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por  
emplearse las amidas de polivinilo en concentraciones entre el 0,01  
y el 20% en peso, referido al polioximetileno.

210 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por  
emplearse como amidas de polivinilo amidas, del ácido fórmico, del  
ácido acético o del ácido propiónico, que no llevan en el nitrógeno  
ningún otro substituyente o que están substituidos por restos de  
alquilo con hasta 4 átomos de carbono.

215 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por eje  
cutarse la estabilización en presencia de otros estabilizadores  
contra el calor, la oxidación o la luz.

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 4), caracterizado  
por ejecutarse la estabilización en presencia de fenoles y/o com  
220 puestos con azufre bivalente, conocidos como estabilizadores contra  
la oxidación.

6). PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIOXIMETILENOS DE ELE  
VADO PESO MOLECULAR.

225 Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas  
por un solo lado de sus caras.

Madrid, 5 de Febrero de 1.962

*baw*