



2 82231

282231

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

a favor de:

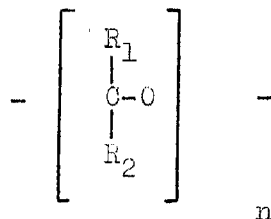
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana) por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIACETALES".

- - - - -

Memoria descriptiva

El presente invento se refiere a la estabilización de poliacetales, preferiblemente polioximetilenos y copolimerizados de formaldehído o trioxano, contra la influencia del calor y del oxígeno.

5 Los poliacetales son polimerizados constituidos por la siguiente unidad fundamental:





# 2 82231

donde  $R_1$  y  $R_2$  significan átomos de hidrógeno y/o grupos alcohólico. Tienen importancia especial los poliacetales de la fórmula general citada en los cuales tanto  $R_1$  como también  $R_2$  significan un átomo de hidrógeno.

15           Es sabido que los polioximetilenos de alto peso molecular, que han de servir para la fabricación de cuerpos conformados tales como tubos, perfiles y artículos obtenidos por inyección, deben ser sometidos a diversos procesos de estabilización antes de transformarlos en los citados cuerpos conformados.

20           Así, por ejemplo, los polioximetilenos de alto peso molecular fabricados según los procedimientos conocidos, deben ser protegidos, mediante bloqueo de los grupos terminales, contra una despolimerización según el principio del "cierre corredizo". Para el cierre de bloqueo de los grupos terminales se conocen di-  
25           versos procedimientos, por ejemplo, la esterificación o la ete-  
              rificación de los grupos oxi terminales.

              Los copolimerizados de formaldehído o trioxano con, por ejemplo, dietilenglicolformal (Difo) u óxido de etileno, contienen una parte componente inestable que consiste en las unidades  
30           de formaldehído terminales. Además, del método citado respecto a los homopolimerizados, para el cierre o bloqueo de los grupos terminales, puede lograrse con éxito especialmente bueno una es-  
              tabilización de los grupos terminales en los copolimerizados eliminando estas partes componentes inestables por medio de un  
35           tratamiento térmico de los copolimerizados. La despolimerización, en este caso, se detiene en las unidades de oxietileno. Es necesario, además, proteger el polimerizado por adiciones de estabilizadores apropiados contra el calor, la oxidación y la ac-  
              ción de la luz.



282231

40 Así se han propuesto, por ejemplo, derivados de hidrazina, de urea y de tiourea, amidas de ácido en general, especialmente diami-  
das de ácidos dicarboxílicos, como estabilizadores eficaces contra  
la descomposición térmica de polioximetilenos.

45 Para aumentar la estabilidad frente a la oxidación, se reco-  
mendaron adiciones de ciertos antioxidantes, tales como fenoles,  
especialmente metilénbifenoles y compuestos orgánicos de azufre.

La acción estabilizante de estos compuestos propuestos, sin  
embargo, es en parte solo incompleta. Así, por ejemplo, las amidas  
50 tienden a menudo a segregarse del polímero por exudación. Las po-  
liamidas conducen frecuentemente a cambios de color y, en parte,  
son solo muy poco compatibles con el polímero. Además, en el caso  
de la combinación termoestabilizador-estabilizador contra la oxi-  
dación, los efectos sinérgicos desempeñan un papel importante, de  
modo que es preciso adaptar mutuamente ambos estabilizadores.

55 Hasta ahora no se conocen compuestos que estabilicen a los po-  
lioximetilenos tanto contra la degradación térmica como también  
contra la oxidación.

Se ha descubierto ahora que compuestos de la fórmula general  
(I) que, en lo que sigue, se designarán como "amidobisfenoles",

60 
$$A-CO-NH-CH_2-B \quad (I)$$

donde A representa un fenol, unido con el grupo carbonilo prefe-  
rentemente en la posición orto, y B representa un fenol con múl-  
tiple sustitución alcohólica, pudiendo estar el grupo hidroxilo  
unido con el grupo metileno preferentemente en posición orto o pa-  
65 ra, poseen una excelente acción estabilizante sobre los polioxime-  
tilenos. Como sustituyentes alcoholilo en B pueden citarse los gru-  
pos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo  
terciario y nonilo. El número y la posición de estos grupos alco-  
hilo carecen de influencia importante sobre la acción del estabi-  
70 lizador pero, con preferencia, los fenoles deberían estar alcohili-



lados dos veces.

Estos compuestos de la fórmula general (I) constituyen compuestos incoloros, cristalinos y fácilmente solubles en disolventes polares.

75 Se trata a este respecto de sustancias que contienen tanto un agrupamiento amido como también representan un bisfenol asimétrico. Sin embargo, es de importancia decisiva la agrupación amido-metileno incluida entre los dos diferentes fenoles.

80 Se ha comprobado que estos amidobisfenoles son capaces de estabilizar a los polioximetilenos, al mismo tiempo, tanto contra la degradación térmica como también contra la oxidación. A este respecto, la acción estabilizante contra la oxidación, de los amidobisfenoles a emplear de acuerdo con el invento, incluso sin la adición de un co-estabilizador, es por lo menos equivalente a la  
85 de los bisfenoles conocidos que, sin embargo, lo necesitan.

Los amidobisfenoles poseen, además, las siguientes ventajas:

Son de fácil obtención, por ejemplo, por condensación de las amidas de ácido N-metilol-fenol-carboxílico con los fenoles con múltiple sustitución alcohólica.

90 Pueden emplearse muy fácilmente. Mientras que la actividad de algunos estabilizadores conocidos depende del tipo de la adición al polímero, con estos amidobisfenoles, al emplearlos, puede hacerse uso de todos los métodos, usuales hasta ahora, para la incorporación del estabilizador en el polímero, sin que la calidad del producto resulte influenciada por ello; por ejemplo,  
95 tal incorporación puede realizarse en la masa fundida que se encuentra en la amasadora, por mezcla mecánica o por introducción dentro de un disolvente orgánico, tal como acetona, metanol o dimetilformamida, después de lo cual se evapora el disolvente.

100 Incluso después de un calentamiento prolongado, no provocan



282231

ningún cambio de color del polímero y tampoco se segregan por exu-  
dación.

Son bien compatibles con los polioximetilenos.

105 Estabilizan tanto a los homopolimerizados como también, espe-  
cialmente, a los copolimerizados del formaldehído o del trioxano.

Su acción estabilizadora es aumentada todavía considerablemen-  
te si se emplean adicionalmente con pequeñas cantidades de un ter-  
moestabilizador, por ejemplo, diciandiamida.

110 En general, es ventajoso estabilizar de acuerdo con el inven-  
to aquellos polioximetilenos de alto peso molecular que ya han si-  
do estabilizados en sus grupos terminales, sea por acetilación, en  
el caso de que los homopolimerizados, sea por degradación térmica,  
en el caso de los copolimerizados, aunque, en principio, pueden em-  
plearse, sin embargo, también aquellos polimerizados que no hayan  
115 sido estabilizados en sus grupos terminales.

En general, se les agrega a los polioximetilenos de 0,01 a  
10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 2% en peso, de amidobisfe-  
nol. Naturalmente que pueden emplearse también mezclas de diversos  
amidobisfenoles. Además, puede ser conveniente a menudo que el o  
120 los amidobisfenoles sean empleados conjuntamente con otros estabili-  
zadores contra el calor o la luz, en sí conocidos.

Los siguientes ejemplos pretenden aclarar el procedimiento  
de acuerdo con el invento. Los polioximetilenos empleados para es-  
tos ensayos eran homopolimerizados acetilados y copolimerizados  
125 de trioxano y óxido de etileno con una viscosidad reducida de 0,5  
a 1,5, medida en una solución al 0,5% del polímero en butirolacto-  
na a 140º C con adición de 2% de difenilamina como estabilizador.

Para probar la estabilidad de los polioximetilenos de eleva-  
do peso molecular estabilizados en su caso con los compuestos de  
130 la fórmula general (I) se midió la pérdida de peso de una muestra



282231

en unidades por ciento a 230º C, con una duración del calentamiento de 45 minutos en aire. Se indica la pérdida de peso por minuto.

Ejemplo 1

50 partes en peso de homopolimerizado de trioxano acetilado se ponen en suspensión en una solución de 0,5 partes en peso de 2-metil-4-oxi-5-isopropilbencil-salicilamida en 100 partes en peso de acetona y la mezcla, con agitación mecánica, se concentra a sequedad por evaporación. Mientras que una muestra no estabilizada pierde 1,031% de su peso, la muestra estabilizada, en las mismas condiciones muestra una pérdida de 0,153%.

Ejemplo 2

5 partes en peso de copolimerizado de trioxano-óxido de etileno se amasan durante 15 minutos a 200º C con 0,05 partes en peso de 2-metil-4-oxi-5-isopropilbencil-salicilamida. Mientras que una muestra del producto estabilizado experimenta sólo una pérdida de peso de 0,053%, la pérdida de peso de una muestra no estabilizada examinada a modo de comparación, asciende por el contrario a 0,635%.

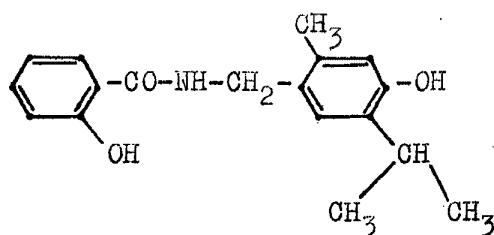
Ejemplo 3

En cada caso se amasan 5 partes en peso de copolimerizado de trioxano-óxido de etileno con 0,05 partes en peso de uno de los estabilizadores citados en la Tabla siguiente y 0,01 partes en peso de dicianidamida durante 15 minutos a 200º C. Los valores de estabilidad medidos en las muestras estabilizadas se comparan en lo que sigue con el de una muestra no estabilizada.

Estabilizador % de pérdida de peso

Sin

0,553

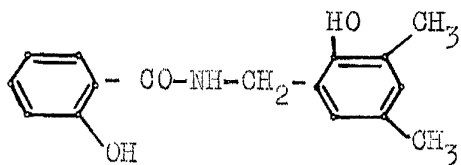


0,029

160

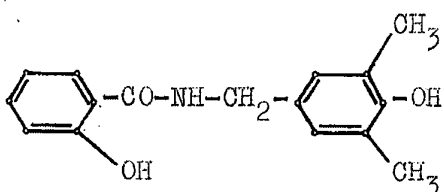


2 82231



0,025

165



0,027

Ejemplo 4

170

En cada caso, 4 partes en peso de un copolimerizado de trioxa no-óxido de etileno se estabilizan, una vez con 0,028 partes en peso de un "amido bisfenol" indicado en la Tabla siguiente y, en un ensayo comparativo, con 0,028 partes en peso del mismo "amidobisfenol" y, adicionalmente, con 0,008 partes en peso de diciandiamida por introducción dentro de solución metanólica y evaporación de esta última.

175

En el ensayo de la termoestabilidad antes indicado en detalle, las muestras indican las siguientes pérdidas de peso por minuto:

	Estabilizador	% de pérdida de peso
	Sin	0,191
180	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)NCCc2cc(O)c(C)c(C)c2</chem> (I)	0,033
185	I + Diciandiamida	0,028
190	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)NCCc2cc(O)c(C)c(C)c2</chem> (II)	0,041



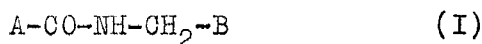
282231 0,029

II + Diciandiamida

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 11 de Noviembre de 1.961 bajo el número F 35 351 IVD/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). Un procedimiento para la estabilización de poliacetales de elevado peso molecular, preferiblemente de polioximetilenos, así como de copolímeros del formaldehído o del trioxano, contra la degradación térmica y la oxidación, caracterizado porque como estabilizadores se emplean compuestos de la fórmula general (I)



donde A representa un fenol unido con el grupo carbonilo preferiblemente en posición orto y B representa un fenol con sustitución alcohólica múltiple, en el que el grupo OH está unido con el grupo metileno preferiblemente en posición orto o para.

2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque los compuestos de la fórmula general (I) se emplean en concentraciones de 0,01 a 10% en peso, referidas al poliacetal.

3). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 2), caracterizado porque, además, se emplean estabilizadores contra el calor o la luz, en sí conocidos.

4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque, además, se emplea diciandiamida.

5). UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIACETALES.

Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Noviembre de 1.962

*Barney*