



283365

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICIÓN
TÉRMICAMENTE ESTABLE", a favor de la firma italiana MONTECA-
TINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,
residente en MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se relaciona con composiciones
térmicamente estabilizadas a base de polímeros de formaldehído
de elevado peso molecular.

5. Se sabe que los polioximetilenos se caracterizan por
una elevada degenerabilidad térmica; a temperaturas iguales o
superiores a su punto de fusión se despolimerizan regenerando
el monómero. Los procesos de destrucción de la cadena polioxi-
metilénica parecen tener lugar a través de tres distintos me-
canismos:

10. 1) Despolimerización a partir de los -OH terminales
de la cadena, con eliminación de CH_2O ;

283365

13 DIC



2) Ataque de los grupos metilénicos del polímero, por acción del O_2 , con formación de grupos peróxidos y la sucesiva rotura de los puentes acetálicos de las cadenas;

5. 3) Ataques ácidos de las ligaduras C-O-C de la cadena por acción de iones de hidrógeno. Este ataque puede ser causa también de que se libere el CH_2O de acuerdo con los mecanismos degenerativos (1) y (2) y que se oxide, en presencia de aire, a $HCOOH$.

10. Para mejorar la estabilidad térmica de los polioximetilénos y hacer posible su utilización práctica se hace por lo tanto necesaria la estabilización de los grupos -OH terminales de la cadena que quedan bloqueados mediante la reacción con grupos químicos menos lábiles.

15. Las técnicas apropiadas utilizadas son diversas: esterificación, eterificación, etc. Sin embargo, los polímeros así obtenidos no presentan todavía una estabilidad térmica suficientemente elevada. Quedan en efecto posibles mecanismos destructores del tipo (2) y (3).

20. Por la literatura se conoce el empleo de diversas sustancias orgánicas para la estabilización ulterior de los polioximetilénos. Se obtiene en general buenos resultados mediante el uso de un antioxidante normal (aminas aromáticas, fenoles, etc.) juntamente con una sustancia capaz de bloquear los otros mecanismos de destrucción; entre estas sustancias se conocen por ejemplo las poliamidas, los poliuretanos, la urea, etc.

25. Se ha comprobado ahora, inesperadamente, que, mezclando íntimamente los polioximetilénos con un compuesto elegido del grupo que comprende el biureto, poliuretos, tiobiureto, politiobiuretos o sus derivados N-sustituídos, se mejora sensiblemente las características de estabilidad del polímero a

30.



las temperaturas elevadas.

52 En presencia de uno de dichos compuestos estabilizadores y de una pequeña cantidad de un antioxidante amínico o fenólico común, la resistencia de los polímeros a la degeneración térmica es superior a la que se obtiene mediante la urea o mediante los sistemas estabilizadores comunes, a igualdad de concentración. Además, este nuevo tipo de aditivo resulta también eficaz cuando se le usa en concentraciones muy bajas.

10. Según se sabe, los poliuretros pueden obtenerse de la urea por eliminación de NH_3 en presencia de SOCl_2 . Con respecto a la urea, que comienza a descomponerse a 132°C , presentan también la ventaja de resistir inalterados las temperaturas considerablemente más elevadas ($\geq 186^\circ\text{C}$).

15. Los compuestos estabilizadores de acuerdo con la presente invención pueden incorporarse al polímero mediante cualquiera de las técnicas conocidas, aptas para dispersar uniformemente un sólido en polvo en un polímero.

20. Se puede efectuar la operación a la temperatura ambiente en un mezclador para polvos, o también a una temperatura superior a la de fusión del polímero, en un mezclador a cilindros o en un expulsor helicoidal. Otra técnica puede ser la de disolver los estabilizadores, de acuerdo con la presente invención, en un solvente apropiado, impregnar el polímero con la solución así preparada, y sucesivamente secar el polímero. De acuerdo con la presente invención, el compuesto estabilizador elegido del grupo constituido por biureto, poliuretros, tiobiureto, politiocuretros y sus derivados N-sustituidos, se agrega en una cantidad no superior al 15% por peso del polímero y no inferior a 0,001 % por peso, de pre-

25.

30.



28332

ferencia se usa una cantidad comprendida entre 10 y 0,01 % por peso.

5. Las composiciones polioximetilénicas de la presente invención incluyen también un antioxidante común. Son suficientes cantidades extremadamente reducidas (por lo general 2 a 0,01 % por peso del polímero). Comprenden también el uso, si así fuera conveniente, de otros aditivos tales como plastificantes, pigmentos y otros estabilizadores, como ser por ejemplo estabilizadores contra la degeneración inducida de los rayos ultravioletas.
- 10.

- La degenerabilidad térmica de los polímeros estabilizados con los compuestos estabilizadores de la presente invención se mide disponiendo aproximadamente 0,1 g del producto en un pequeño horno termostáticamente controlado a 200°C, en presencia de aire, y midiendo la pérdida de peso de la muestra después de 30 minutos y después de 60 minutos.
- 15.

- Se expresa los resultados de la prueba indicando con K' 200 la pérdida porcentual de peso del polímero en 30 minutos y con K'' 200 la correspondiente pérdida en 60 minutos.
- 20.

- Las medidas de viscosidad se refieren a soluciones del polímero en dimetilformamida a una concentración de 0,5 g/100 cm³ a una temperatura de 150°C en presencia de difenilamina (1 g/100 cm³).
- 25.

- Los resultados de las mediciones se expresan de acuerdo con la viscosidad inherente que se define de la siguiente manera:

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

283365



donde la viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del solvente y C es la concentración del soluto en $g/100\text{ cm}^3$.

5. Los polímeros de los formaldehidos utilizados son los que se caracterizan por largas sucesiones de la unidad $-(\text{CH}_2\text{O})-$ en la cadena polimérica y una viscosidad inherente de por lo menos 0,3, obtenidos con los métodos conocidos, ya sea a partir de soluciones acuosas de CH_2O , o bien de CH_2O anhidro, o también a partir de trioxano.

10. Las composiciones estabilizadas de la presente invención son útiles para producir películas, fibras, artículos estampados y similares, por expulsión, inyección, prensa-inyección y otros métodos de fabricación conocidos en la técnica.

15. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la presente invención sin limitar sin embargo su verdadero alcance. Las abreviaturas DFA y BB indican, respectivamente, difenilamina y 4,4-butiliden-bis-(6-tercibutil-3-netil-fenol).

E J E M P L O 1

20. Se acetila un dihidrato de polioximetileno, preparado por polimerización de CH_2O anhidro en solvente de hidrocarburo anhidro, de acuerdo con la técnica conocida, en presencia de anhídrido acético y un solvente de hidrocarburo.

A muestras del diacetato de polioximetileno así obtenido se agrega estabilizantes que se indican en la Tabla I.

25. Se lleva a cabo la operación mezclando, durante 30 minutos, ambos polvos en un molino. La viscosidad inherente del polímero, antes y después del tratamiento en el molino, resulta ser 0,69.



2833543 D10

Luego se somete la muestra, de acuerdo con la modalidad descrita más arriba, a un tratamiento térmico a 200°C.

En la Tabla I se indican los resultados; en dicha tabla se comparan las pérdidas de peso a 200°C de polioximetileno estabilizados por métodos conocidos (muestras 2, 3 y 4) y con biureto (muestras 5, 6 y 7).

5.

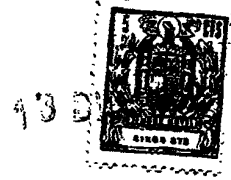
T A B L A I

Diacetato de polioximetileno: viscosidad inherente 0,69
Pérdida porcentual de peso a 200°C después de 30 y 60 minutos

10.

Muestra	K' 200 %	K'' 200 %
1- Polímero tal cual	41	77
2- " + 0,5 % DFA	9	26
3- " + 0,5 % BB	10	38
4- " + urea 1 % + 0,5 % BB	9,5	12
5- " + biureto 1 % + 0,5 % BB	1,2	3,4
6- " + biureto 1 % + 0,25 % DFA	1,4	2,8
7- " + biureto 0,5 % + 0,5 % DFA	1,7	3,3

15.



132

293335

EJEMPLO 2

Se acetila, en presencia de anhídrido acético, un dihidrato de polioximetileno preparado de la manera descrita en el Ejemplo 1.

5. Al diacetato de polioximetileno así obtenido se agrega 2 % de tetraureto sólido y 0,5 % de DFA sólido; a otra muestra se agrega 3% de tetraureto sólido y 0,5% de BB sólido.

La mezcla de ambas composiciones se efectúa en ambos casos mediante un agitador, La viscosidad inherente del polímero, tal cual, es 0,65.

10.

En la tabla II se indica los resultados de la degeneración térmica a 200°C.

T A B L A II

15.

	K'_{200} %	K''_{200} %
Muestra tal cual	39	70
Muestra + 2 % tetraureto + 0,5 % DFA	3,2	3,7
Muestra + 3 % tetraureto + 0,5 % BB	2,3	3,0



EJEMPLO 3

283365

Se obtiene una muestra de dihidrato de polioximetileno por polimerización de CH_2O en solución acuosa en presencia de polímero preformado como cuerpo de fondo.

5. Las condiciones de síntesis consisten en poner en contacto, a 20°C , una solución acuosa de $\text{pH} = 10$, que contiene 10 % por peso de CH_2O y 40 % de formiato sódico, con polioximetileno, en una relación sólido-líquido de aproximadamente 1:2; alimentar en forma continua una solución acuosa de CH_2O
10. al 51 % y formiato sódico de manera de mantener constante la concentración de CH_2O y del formiato en la fase líquida; alimentar en forma continua NaOH en solución concentrada de manera de mantener constante en el tiempo el pH de la fase líquida; descargar en forma continua una cantidad de sólido
15. y de líquido en las relaciones presentes en la fase de reacción, y en una cantidad igual a la de la sustancia alimentada. El polioximetileno así producido se seca y acetila de la manera descrita en el Ejemplo II.

20. Se trata el diacetato de polioximetileno así obtenido con una solución de biureto y BB en alcohol etílico.

La cantidad de solución utilizada es tal que contiene 1% de biureto y 0,5 % de BB con respecto al peso del polímero tratado.

25. Luego se evapora el alcohol manteniendo la muestra a 65°C , bajo presión reducida durante 4 horas. El polímero tal cual tiene una viscosidad inherente de 0,69.

En la Tabla III se indican los resultados de la degeneración térmica a 200°C .



TABLA III 283365

	K' 200 %	K'' 200 %
5. Muestra tal cual	25	50
Muestra + 1 % biureto + 0,5 % BB	1,8	2,0

EJEMPLO 4

10. A un diacetato de polioximetileno, preparado de la manera descrita en el Ejemplo 3, se agrega 1 % de fenilmonotiobiureto (1) y 0,25 % de DFA. La mezcla se efectúa en un mezclador para polvos. La viscosidad inherente del polímero es 0,65.

En la Tabla IV se indican los resultados de la degeneración térmica a 200 °C.

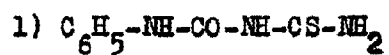


TABLA IV

283365

	K' 200 %	K'' 200 %
Muestra tal cual	30	56
Muestra + 1 % fenilmonotiobiureto + 0,25 % DFA	1,5	3,0

5.



283365



NOTA

283365

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 22.359/61 del 14 de Diciembre de 1961.

5. 1. Procedimiento para la preparación de una composición térmicamente estable, caracterizado porque se constituye a base de un polímero o copolímero sólido, de alto peso molecular, con unidades $-CH_2O-$ repetitivas en la cadena polimérica y un compuesto estabilizador elegido del grupo que consiste en biureto, poliuretatos, tiobiureto, politiouretos y sus derivados N-sustituídos, en cantidad variable desde 0,01 a 10 % por peso del polímero.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la composición además del biureto y los poliuretatos o el tiobiureto y los politiouretos, se agrega al polímero también un antioxidante de tipo amínico o fenólico en una cantidad de 0,01 a 5 % por peso del polímero.

15. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 2 en el que el polímero es un polioximetileno preparado con una viscosidad inherente superior o igual a 0,3 medida en dimetilformamida a 150°C y a una concentración de 0,5 % por peso.

20. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, en

283365

13 DIC. 1962



el que el polioximetileno preparado tiene los terminales de la cadena bloqueados con grupos acílicos o etéreos.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, en el que se agregan a la composición plastificantes, pigmentos y eventualmente otros estabilizadores.

6. Procedimiento para la preparación de una composición térmicamente estable.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 de Diciembre de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JAMES ISERN MIRALLES
P.P.