

286603

PATENTE DE INVENCION

=====

I.C.I. Case No. P.16000.



286 603

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de una composición de polímero de oximetileno".

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Mill bank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones que contengan polímeros de oximetileno de peso molecular elevado.

Los polímeros de oximetileno de peso molecular elevado, son polímeros sólidos en los

5.



- que , de cada 100 unidades de la cadena polímera, 50 tiene la estructura $-OCH_2-$. Los polímeros preferidos contienen, como mínimo, 85 de estas unidades y, en general, 95 por lo menos, por cada 100 unidades de la cadena polímera. Estos polímeros se preparan normalmente por la polimerización o copolimerización de formaldehído o uno de sus polímeros inferiores, tales como el trioxano (que es el trímero cíclico del formaldehído), para formaldehído e -polioximetileno. La preparación del homopolioximetileno, se describe, por ejemplo, en las patentes británicas 748.836 y 753.299, y la preparación de polímeros de oximetileno de peso molecular elevado que contienen otras unidades en la cadena polímera, se describe en las patentes británicas 807.589 (en la que el formaldehído se polimeriza en presencia de polímeros previamente formados, para dar lugar a copolímeros de adición) y 903.668, que describe la copolimerización de trioxano con determinados éteres cíclicos. Los polímeros de oximetileno de peso molecular elevado, que contienen otras unidades en la cadena polímera, se describen también en las solicitudes pendientes de patente británica nº 44006, 44818, 44819, 44822, 44997, de 1.961, y 474, 5.573, 6045, 6184, 7370, 9124 y 20173 de 1.962.

Los polímeros de oximetileno, tal como se obtienen, están terminados en general por un grupo hidroxilo, por lo menos en uno de los extremos de la cadena polímera, y algunas veces en



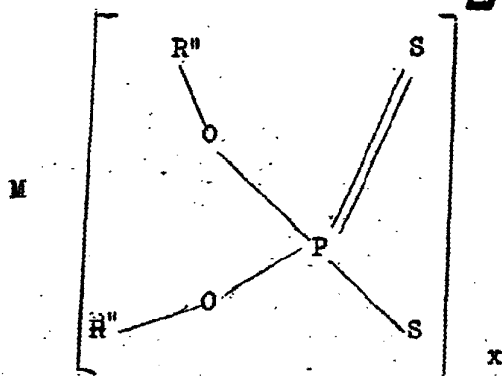
- ambos en cuyo caso pueden determinarse glicoles oximetilénicos polímeros. Estos polímeros hidroxiterminados, son inestables térmicamente y, al calentarlos, se presenta la despolimerización, empezando desde el extremo de la cadena, por lo cual puede denominarse acción de "soltura". En el caso de homopolioximetilenos, el polímero finalmente se descompone por completo. En el caso de los copolímeros de oximetileno, la soltura se detendrá generalmente al llegar a la primera unidad extraña de la cadena. En los homopolímeros, así como en los copolímeros esta "soltura" puede impedirse en alto grado sustituyendo los grupos finales hidroxílicos, vulnerables, de las cadenas por grupos finales más estables, por ejemplo carboxilato, éter o uretano. Estos pueden formarse haciendo reaccionar los polímeros de extremos hidroxílicos, con por ejemplo, anhídridos de ácido, alcoholes, acetales, éteres, isocianatos o epóxidos, o formando el polímero en presencia de un compuesto tal como un anhídrido de ácido o un acetal, que a la vez, actúa como agente de traspaso de cadenas y deja grupos extremos adecuados que terminen las cadenas polímeras. Los polímeros de oximetileno que contienen estos grupos extremos formados, y los constituidos por la degradación parcial de copolímeros, están comprendidos también en la denominación "polímeros de oximetileno de peso molecular elevado".
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Los polímeros de oximetileno de la índole, indicada, pueden degradarse por fisión auto-oxidativa en la que las cadenas polímeras se rompen en uno o más puntos intermedios de su longitud. Esto puede ocurrir, por ejemplo, a temperaturas elevadas en una atmósfera oxidante. Estas condiciones son susceptibles de encontrarse durante el tratamiento del polímero o mientras se usa en aplicaciones en las que se utilice su elevado punto de reblandecimiento. Los polímeros pueden sufrir también la degradación por la exposición a la luz ultravioleta. Este invento tiene por objeto proporcionar composiciones de polímeros de oximetileno útilmente estabilizadas contra las acciones de la luz y del calor.
- 5.
- 10.
- 15.

De acuerdo con este invento, se proporcionan nuevas composiciones polímeras, que contengan un polímero de oximetileno de peso molecular elevado, y un sistema estabilizador que comprenda un primer compuesto que es un ester de la estructura $S(-R-COOR')_2$ en la que R es un radical alquilo y R' es un radical alquilo, o un ditiofotato metal-dialquilo que tenga la estructura

20.



En la que R" es un radical alkilo, M es un átomo de metal y x es un número entero igual a la valencia de M y un segundo compuesto elegido del grupo formado por (I) 2-hidroxi-benzofenona o derivados sustituidos de la misma, (II) ésteres aromáticos de ácidos hidroxi-aromáticos y (III) 2-(2'-hidroxi-aril)-benzotriazol o derivados sustituidos del mismo.

Los dos componentes del sistema estabilizador de este invento, tienden a mostrar efectos sinérgicos. Por ejemplo, el compuesto de azufre del sistema, se considera generalmente como estabilizador térmico, pero su efecto puede mejorarse por adición del segundo componente, que normalmente se considera como un estabilizador cromático. Análogamente, el efecto estabilizador con respecto a la luz, del segundo componente, puede mejorarse por la presencia del primer componente.

Se ha observado que los sistemas estabilizadores preferidos, que proporcionan buena protección contra la luz y el calor, a la vez, son aquellos en los que el primer componente es un difosfato de metal-dialkilo como antes se indica.

El efecto de estos sistemas estabili-

30 MAR



-zadores, puede modificarse por la elección del segundo componente. Así, se ha observado que las composiciones de polioximetileno que contienen un ditiofosfato de metal-dialkilo, y 2-hidroxibenzofenona, o un derivado sustituido de la misma, o un 2(2'-hidroxi-2-alkil aril) benzotriazol, o un derivado sustituido del mismo, tiene una estabilidad excelente ante la acción de la luz, y una adecuada estabilidad para el calor.

Los ejemplos preferidos de los compuestos que contienen azufre, y dotados de la estructura $S(R-COOR')_2$ susceptibles de usarse en las composiciones especificadas a que este invento se refiere, son los que contienen por lo menos 10 átomos de carbono en los grupos ester, tales como los tiodiglicolatos, tiodipropinatos, tiodibutiratos, tiodivaleratos y tiodicaproatos, de didecilo, dilaurilo, ditridecilo, dimeristilo, dicetilo, y diestearilo. Se ha comprobado que con el ácido tiodipropiónico, es notablemente adecuado el ester dilaurílico.

Los ejemplos preferidos de sales metálicas que contienen los aniones especificados órgano-fósforo son los ditiofosfatos metal dialkilo en los que los grupos alkilo tienen como mínimo 6 átomos, tales como los ditiofosfatos dihexílico, dioctílico, dinonílico, didecílico, dilaurílico y diestearílico. Sin embargo, pueden usarse también si se desea, los derivados alquí-



-licos inferiores, tales como los derivados di-iso propílico y dibutílico. De los metales, se prefiere emplear los de valencia 2. Se ha observado que las sales de cinc resultan especialmente útiles.

5. Las benzofenonas susceptibles de utilizarse como segundo componente en los sistemas estabilizadores especificados, son la 2-hidroxi-benzofenona y sus derivados sustituidos, con preferencia aquellos en los que los sustituyentes están enlazados a algunas o a todas las posiciones 2', 4 y 4'.
10. Se prefiere que el sustituyente de la posición 2', si existe, sea un grupo hidroxilo, mientras que los sustituyentes preferidos en las posiciones 4 y 4', son grupos hidroxilo, alquilo, y alcoxi. Pueden citarse como ejemplos las benzofenonas 2,2'-dihidroxilo, 4,4'-dimetoxi, 2,4-dihidroxilo, 2-hidroxilo, 2-hidroxilo-4-butilo terciario, 2-hidroxilo-4-n-octil, 2-hidroxilo-4-(2'-etil hexil), 2-hidroxilo-(3',5',5'-trimetilhexil), 2-hidroxilo-4-dodecil, 2-hidroxilo-4-tridecil, 2-hidroxilo-4-n-hexadecil, 2-hidroxilo-4-n-octadecil y las correspondientes 2-hidroxilo-4-alcoxi, 2,4,4'-trihidroxilo, 2,2',4,4'-tetrahidroxilo, 2,2'-dihidroxilo-4-octiloxi, 2,2'-dihidroxilo-4-dodeciloxi, 2,2'-dihidroxilo-4-octil, y 2,2'-dihidroxilo-4-dodecil benzofenonas.
- 15.
- 20.
- 25.

Pueden hallarse presentes también sustituyentes en las cinco posiciones, tal como por ejemplo en la 2,4,5-trihidroxilo benzofenona y 2-hidroxilo-5-octil benzofenona. Son ejemplos de otros compuestos de uso posible, los resorcinoles diben

30.



-zoílico y disaliciloilo. Se prefiere utilizar las benzofenonas 2-hidroxi e 2,2'-dihidroxi alkoxi sustituidas.

5. La clase inmediata de compuesto susceptibles de empleo como segundo componente en el sistema estabilizador de este invento, comprende éstos res aromáticos de ácidos hidroxiaromáticos por ejemplo los salicilatos, gentisatos, cresotatos y -resorcilatos de fenoles de mono-, di- o trihídricos, o
10. de compuestos fenólicos que contengan más de un núcleo fenólico. Pueden también usarse los ésteres y poliésteres formados por la autocondensación de dichos ácidos fenólicos, si dichos ésteres contienen un grupo hidroxilo en posición orto con respecto a un enlace ester.
- 15.

- En algunos casos los grupos arilo de los ésteres aromáticos de ácidos aromáticos, pueden desplazarse o migrar bajo la influencia de la luz ultravioleta, para dar lugar a benzofenonas.
20. Son ejemplos especiales de ésteres arílicos de ácidos aromáticos susceptibles de empleo, el salicilato de p-terciario-butil-fenilo, el salicilato de p-octilfenilo, el tri-salicilato de pirogalol, el mono-gentisato de resorcinol, los poliésteres de ácidos -resorcílico o gentísico, mono-salicilato
25. de catecol y -resorcilato de hidroquinona.

- La clase final de compuesto susceptible de usarse como segundo componente, comprende -
30. 2-(2'-hidroxi-aril)-benzotriazol y sus derivados sustituidos, por ejemplo 5'-metil, 5'-butil terida

30 MAR 1953



5. -rio, 5'-amil, 5'-ciclohexil, 5'-fenil, 5'-metoxi, 5'-carbetoxi, 3'5'-dimetil, 3'5'-dicloro, 4'5'-dicloro, 5'-butil terciario-5-cloro, 5'-fenil-5-cloro, 5'-ciclohexil-5-cloro, 5'-fenil-5-metil, 5'-metil-5-etil sulfonil, 3'5'-dimetil-5-metil, 3'5'-dimetil-5-metoxi, 5'-metil-5,6-dicloro, y 3'5'-dimetil-5-etil sulfonil derivados de 2-'2'-hidroxi fenil= benzotriazol y los esterres, por ejemplo esterres de butilo y hexilo terciarios de ácido 2-

10. (2'-hidroxi-5'-metil fenil= benzotriazol-5-carboxílico, y ácido 2-(2'-hidroxi-4'-5'-dimetil fenil) - benzotriazol-5-carbóxico.

De estos, se ha comprobado que son especialmente útiles los 5'-alkil derivados. Como ejemplos pueden citarse el 2-(2'-hidroxi-5'-metil) benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-5'-t-butil)-5-cloro benzotriazol.

15.

La cantidad de los dos componentes del sistema estabilizador en estas composiciones, puede variarse. Así, composiciones útiles para una gran variedad de aplicaciones, se estabilizan efectivamente con, por ejemplo, 1% y hasta 0,1% de segundo componente (sobre la base del peso de polímero); el efecto obtenido por el empleo de menos de 0,1% es en general ligero solamente. No es corrientemente necesario añadir más del 5% en peso del segundo componente y, normalmente no más de 0,5-1% en peso. En general, se obtienen resultados satisfactorios mediante el empleo de 0,25 a 1% en peso.

20.

25.

30.

30 MAR



5. El compuesto de azufre se utiliza preferentemente en cantidades de 0,1% a 5% en peso, aproximadamente, del polímero; adecuadamente de 0,25% a 1%. Por debajo de 0,1%, el efecto es solamente ligero y en general se observa un aumento insuficiente en realidad para justificar el empleo de más del 5%.

10. Las composiciones pueden formarse por cualquier método conveniente, en el que se realice la mezcla íntima. Por ejemplo, el polímero sólido puede mezclarse con los estabilizadores, o puede disolverse y dispersar o disolver los estabilizadores en la solución; los disolventes adecuados comprenden el p-clorofenol, alcohol bencílico y dimetil formamida. El polímero puede también fundirse en vacío o bajo una atmósfera de gas inerte, y los estabilizadores agitarse energicamente en la fundición.

15. Las composiciones a que este invento se refiere pueden comprender también, en adición, otros estabilizadores tales como fenoles, ureas, tioureas, hidrazinas, hidrazidas, aminas, amidas, quinonas tal como las descritas en las solicitudes pendientes nº 41039/61 y 3474/62 de los mismos solicitantes y nitro-compuestos aromáticos tales como los descritos en la solicitud pendiente nº 3473/62; y otros aditivos comunes tales como pigmentos, cargas (por ejemplo talco pulverizado, metal pulverizado o vidrio fibroso), plastificadores, agentes de separación de los moldes, y lubricantes

20.

25.

30.



pueden emplearse también, y las composiciones de este invento pueden moldearse, prepararse en forma de películas y láminas, o hilarse en forma de fibras.

5. Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes se expresan en forma de partes ponderales.

En los ejemplos 1 a 4, cada muestra se preparó moliendo 100 partes de un copolímero que contenía oximetileno y un pequeño número de unidades de oxialkileno, con 0,25 parte del compuesto de azufre, y 0,5 parte del segundo componente, a 165 a 170°C. Cada composición se comprimó a 170°C en forma de una lámina de 0,127mm de espesor.

15. La estabilidad para la luz de cada una de las hojas, se ensayó colocando una muestra a una distancia de 10 cm. de una lámpara de arco de mercurio de presión elevada, Hanovia S.500 pantallada mediante vidrio de borosilicato de 0,5 mm. (que interrumpe la luz de longitudes de onda inferiores a 2.950 Å) y midiendo el desarrollo de los grupos carbonilo por examen infra-rojo periódico de las muestras.

20. Las longevidades indicadas representan períodos para el desarrollo de 0,2% de carbonilo oxígeno medido por métodos espectroscópicos infra-rojos utilizando la banda de absorción de 5,85 micrones.

286603



Ejemplo	Sistema estabilizador.	Estabilidad para la luz (días)
Testigo	Nada	< 3
1	ditiopropionato de dilaurilo. salicilato de p-octilfenilo.	11
2	ditiopropionato de dilaurilo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol.	24
3	ditiopropionato de dilaurilo 2-hidroxi-4-n-octiloxi benzofenona.	14
4	ditiofosfato de cinc dinonilo 2-hidroxi-4-n-octiloxi benzofenona.	57

En los ejemplos siguientes, las muestras se prepararon de modo análogo al empleado en los ejemplos 1 a 4, pero la cantidad de compuesto de azufre presente se elevó a 0,5%, sobre la base del peso de polímero. Las láminas tenían también un espesor de 0,127 mm.

La estabilidad térmica de cada composición, se midió cortando un cuadrado de 25,4 mm. de lado, de la hoja, colocándolo en un horno o estufa en circulación a 140°C, y tomando nota del tiempo en que la muestra empezó a mostrarse quebradiza, midiéndolo por un ensayo manual de flexión.

Los ejemplos siguientes demuestran el efecto sinérgico entre una benzofenona y un ditiofosfato de metal dialkilo en el sistema estabilizador de este invento.



286603

Ejemplo	Sistema estabilizador.	Estabilidad para la luz (días)	Estabilidad para el calor (días)
Testigo	Nada	4	<0.2
5	2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona.	31 - 41	<0.2
6	ditiofosfato de cinc-dinonilo.	$4\frac{1}{2}$ - 5	3
7	ditiofosfato de cinc-dinonilo 2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona.	61 - 65	4

Los cinco ejemplos siguientes, demuestran el efecto sinérgico entre un benzotriazol y compuestos que contienen azufre, en el sistema estabilizador de este invento.

Ejemplo	Sistema estabilizador.	Estabilidad para la luz (días)	Estabilidad para el calor (días)
Testigo	Nada	4	<0.2
8	2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil) benzotriazol.	21 - 32	<0.2
9	diisodipropionato de didinonilo	5 - $5\frac{1}{2}$	2
10	tiodipropionato de didinonilo 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil) benzotriazol.	32	2
11	ditiofosfato de cinc-dinonilo	$4\frac{1}{2}$ - 5	3
12	ditiofosfato de cinc-dinonilo 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil) benzotriazol	42	13



286603

EJEMPLO 13 -

5. Se repitió el ejemplo 10 utilizando 2-(2'-hidroxi-5'-t-butil-fenil)-5-cloro benzotriazol en lugar de 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)benzotriazol. La composición acusó una estabilidad para la luz, de 38 días, y una estabilidad de 2 días para el calor.

10. Por vía de comparación, una muestra que contenía solamente 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-5-cloro-benzotriazol, tuvo una estabilidad para la luz de 24 a 31 días, y una estabilidad para el calor de menos de 0,2 días.

EJEMPLO 14 -

15. Se repitió el ejemplo 12, utilizando 2-(2'-hidroxi-5'-t-butil-fenil)-5-cloro- benzotriazol, en lugar de 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)benzotriazol. La composición acusó una estabilidad para la luz de 27 - 33,5 días, y una estabilidad de 4 días para el calor.

20. Por vía de comparación, una muestra que contenía 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-5-cloro-benzotriazol solo, tuvo una estabilidad para la luz de 24-31 días y para el calor una estabilidad inferior a 0,2 días.

25. EJEMPLO 15 -

30. Se repitió el ejemplo 12 utilizando salicilato de p-octilfenil en lugar de 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazol. La composición tuvo una estabilidad para la luz, de 22 días y para el calor, una estabilidad de 5 horas.



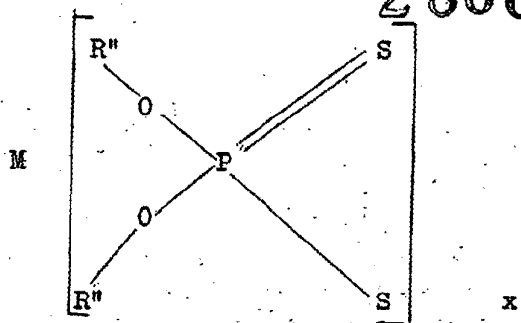
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 2 de abril de 1.962 nº 12550/62 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por

10. 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE POLIMERO DE OXIMETILENO" ; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20. 1ª - Procedimiento de preparación de una composición de polímero de oximetileno caracterizado porque este ofrece una resistencia perfeccionada al calor y a la luz y comprende un polímero de oximetileno de peso molecular elevado, y un sistema estabilizador que contiene un primer compuesto que es un ester de estructura

25. $S(R-COOR')_2$ en la que R es un radical alquilo y R' un radical alquilo, o un ditiofosfato metal-dialquilo de estructura.



en la que R'' es un radical alkilo, M es un átomo de metal y x es un número entero igual a la valencia de M, y un segundo compuesto elegido del grupo formado por (I) 2-hidroxi-benzofenona o derivados de la misma, (II) esteres aromáticos de ácidos hidroxi-aromáticos y (III) 2-(2'-hidroxi-aril)benzotriazol o derivados sustituidos del mismo.

5. 2ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el primer compuesto es un ditio-fosfato metal-alkilo.

10. 3ª - Procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado porque el primer compuesto es un ditiofosfato metal-alkilo en el que los grupos alkilo contienen como mínimo 6 átomos de carbono cada uno.

15. 4ª - Procedimiento según reivindicaciones 2ª o 3ª, caracterizado porque el primer compuesto es un ditiofosfato dialkílico de un metal divalente.

20. 5ª - Procedimiento según reivindicación 4ª, caracterizado porque el primer compuesto es un ditiofosfato cinc-dialkilo.

6ª - Procedimiento según reivindi-

286603

30 MAR.

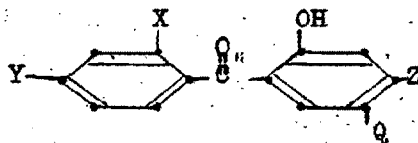


-cación 5, caracterizado, porque el primer compuesto es un ditiofosfato cinc-dinonilo.

5. 7a - Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque el primer compuesto es un compuesto de la estructura $S(R-COOR')_2$ en el que R' es un grupo alkilo que contiene 10 átomos de carbono por lo menos.

10. 8a - Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque el primer compuesto es tiopropionato de dilaurilo.

9a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 8a, caracterizado porque el segundo compuesto es una 2-hidroxi-benzofenona sustituida de estructura.



15. en la que X es hidrógeno o un grupo hidroxilo e Y, Z y Q se eligen cada una del grupo constituido por átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alkilo y grupos alcoxi, siendo átomos de hidrógeno no más de tres de X, Y, Z y Q.

20. 10a - Procedimiento según reivindicación 9a, caracterizado porque el segundo compuesto es 2-hidroxi-4-n-octiloxi benzofenona.

25. 11a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicación 1a a 8a, caracterizado porque el segundo compuesto es un 2-(2'-hidroxí-5'-alkilfenil)benzotriazol, o un derivado sustituido del mismo.

30 MAR 1951



5. 12^a - Procedimiento según reivindicación 11^a, caracterizado porque el segundo compuesto es 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)benzotriazol, o 2-(2'-hidroxi-5'-t-butil-fenil)-5-cloro benzotriazol.
10. 13^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque el segundo componente es salicilato de p-octilfenil.
15. 14^a - Procedimiento según reivindicación 1^a a 13^a, caracterizado porque el primer compuesto se halla presente en una proporción de 0,1 a 5% en peso del polímero de oximetileno.
20. 15^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 14^a, caracterizado porque el segundo compuesto se halla presente en una proporción de 0,1 a 5% en peso de polímero de oximetileno.
25. 16^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 15^a, caracterizado porque el polímero de oximetileno contiene por lo menos 85 unidades de la estructura $-OCH_2-$, por cada 100 unidades de la cadena polímera.
- 17^a - Procedimiento de preparación de una composición de polímero de oximetileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de diecinueve
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

20 MAR. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO