

D.200.



287360

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 COMPOSICION
TERMICAMENTE ESTABLE", a favor de la firma italiana MONTE-
CATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
residente en MILANO (Italia) Iargo Guido Donegani, 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones, estabi-
lizadas térmicamente, a base de polímeros de formaldehído
de peso molecular elevado.

5- Se sabe que los polioximetilenos se caracterizan
por una gran degradabilidad térmica; en sus puntos de
fusión o a temperaturas todavía más altas se despolimerizan,



287660

volviendo a dar el monómero. Los procesos de demolición de las cadenas polioximetilénicas se producen en virtud de tres mecanismos distintos:

5. 1) despolimerización a partir del OH terminal de la cadena, que da por resultado la eliminación de CH_2O ;
- 2) ataque de los grupos metilénicos del polímero por O_2 , con formación de grupos peroxídicos, seguida por rotura de los enlaces acetálicos de las cadenas; y
10. 3) ataque acidolítico de los enlaces C-O-C de la cadena por los iones de hidrógeno. Este ataque puede ser causado también por el CH_2O liberado en virtud del mecanismo degradante 1) y 2) y oxidado, en presencia de aire, a HCOOH .

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

20. Para este fin se emplean diversas técnicas: esterificación, eterificación, etc. Sin embargo, los polímeros así obtenidos no presentan todavía estabilidad térmica suficientemente alta.

25. En efecto, por acción del calor las cadenas poliméricas pueden disociarse fácilmente en pequeñas secciones con desarrollo simultáneo de CH_2O monomérico



287660

y notable reducción de los pesos moleculares medios.

Se conoce por la literatura el uso de diversas sustancias orgánicas para la ulterior estabilización de los polioximetileno que tienen grupos terminales acetilados o eterificados.

5.

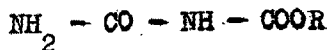
Por lo general se emplean dos tipos, por lo menos, de aditivos, cada uno de los cuales es un inhibidor específico para uno de los posibles procesos de degradación de los polioximetileno: peroxidación y disociación de las cadenas por diversos mecanismos químicos.

10.

Se obtienen en general buenos resultados empleando un antioxidante normal (aminas aromáticas, fenoles, etc.) junto con una sustancia capaz de bloquear los otros mecanismos de demolición; entre estas sustancias se conocen, por ejemplo, las poliamidas, los poliuretano, la urea, etc.

15.

Ahora hemos descubierto sorprendentemente que las características de estabilidad del polímero a temperaturas altas mejoran notablemente mezclando íntimamente los polímeros con un compuesto de la fórmula general



20.

donde R puede ser un radical alquílico, arílico, arílico sustituido, bis-fenólico o bis-fenólico sustituido, en el que



287560

- 3

Los substituyentes pueden ser grupos -OH alquílicos o alquí-
lénicos. Los compuestos de esta fórmula general, están reivin-
dicados como productos nuevos en una solicitud anterior de
patente italiana de la peticionaria, en la cual se describe
y reivindica también el procedimiento para su preparación.

5.

Objeto de este invento es por lo tanto una composi-
ción térmicamente estable, constituida por un polímero o copo-
límero sólido de peso molecular elevado, que contienen unida-
des -CH₂O- periódicas en la cadena polimérica y por una
cantidad, variable del 0,001% al 15% en peso, de un estabili-
zador de la fórmula general

10.



donde R tiene el significado expuesto antes.

Como ejemplos de los compuestos de la mencionada
fórmula general, cabe mencionar los alofanatos de metilo
etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, 2,2-dimetilpro-
pilo, 2-etil-hexilo, octilo, dodecilo y fenilo.

15.

En presencia de un compuesto similar y de pequeñas
cantidades de un antioxidante común, la resistencia de los
polímeros a la degradación térmica es mayor que la que se
obtiene con los estabilizadores corrientes en la misma con-
centración.

20.



287660

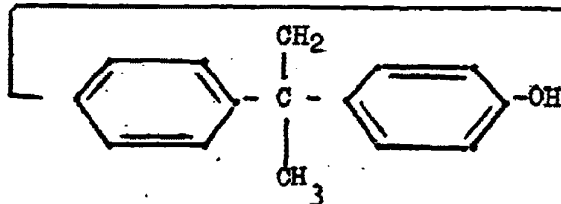
Las pérdidas de peso a 200°C de los polioximetilenos estabilizados según este invento figuran en la Tabla 1.

Entre los compuestos de la fórmula general anterior, resultan ser particularmente interesantes aquellos en los que R es un grupo arílico sustituido o un grupo bis-fenólico sustituido, tales como:

5.

- el alofanato de p-hidroxifenilo

- el alofanato de dimetil-bis-fenol NH CO-NH-COO-
2



- el alofanato de 4,4'-butiliden-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)

10.

- el alofanato de 2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-tercibutilfenol)

- el alofanato de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutilfenol)y

- el alofanato de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol.

Estos compuestos en los que R es unradical arílico sustituido ejercen, a causa de su particular estructura química, una eficaz acción protectora sobre los polioximetilenos, pues inhiben tanto los mecanismos de demolición causados por el oxígeno como las degradaciones causadas por los otros tipos de disrupción de la cadena.

15.



287660

Según se desprende de la Tabla II, la adición de un antioxidante fenólico o amínico normal a los polímeros estabilizados con estos compuestos no mejora ulteriormente su estabilidad térmica a las temperaturas elevadas.

5. Otra ventaja que ofrecen los aditivos objeto de este invento es que estos aditivos protegen a los polímeros contra los cambios de color, manteniéndolos perfectamente blancos aún después de calentamiento prolongado en presencia de oxígeno.

10. Además, estos nuevos estabilizadores son eficaces incluso en concentraciones muy bajas.

Los compuestos estabilizadores de este invento pueden incorporarse al polímero con cualquiera de las técnicas conocidas que sea apropiada para obtener una dispersión uniforme de un sólido en polvo en un polímero.

15. La operación puede efectuarse a temperatura ambiente, en una mezcladora de polvo, a temperatura superior a la del punto de fusión del polímero, en una mezcladora de rodillos o en una extrusora de tornillo. Otra técnica puede consistir en disolver los estabilizadores de este invento en un disolvente apropiado, impregnar el polímero con la solución así obtenida y luego secar el polímero.

20. Según este invento, el compuesto estabilizador 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.

25. so.



287660

Las composiciones polioximetilénicas de este invento comprenden también, si se desea, otros aditivos, como plastificantes, pigmentos, etc.

5. La degradabilidad térmica de los polímeros estabilizados con los compuestos estabilizadores de este invento se determinó colocando alrededor de 0,1 g de producto en un horno mantenido a 200°C, en presencia de aire, y midiendo la pérdida de peso de la muestra al cabo de 30 minutos.

10. Los resultados de los ensayos se expresaron indicando por K_{200} la pérdida porcentual de peso del polímero al cabo de 30 minutos.

15. Los datos de viscosidad se refieren a soluciones del polímero en dimetilformamida, a la concentración de 0,5g/100 cc y a la temperatura de 150°C, en presencia de difenilamina (1 g/100 cc).

Los resultados de la determinación se expresan por la viscosidad inherente, definida así:

$$\text{viscosidad inherente} = \frac{\text{viscosidad relativa} \cdot \ln}{C}$$

C

20. donde la viscosidad relativa es la relación de la viscosidad de la solución a la viscosidad del disolvente, y C es la concentración de soluto en g/100 cc.

Los polímeros de formaldehído usados son los que



287660

se caracterizan por secuencias largas de unidades $-(CH_2O)-$ y por una viscosidad inherente de 0,3 por lo menos, obtenida según los métodos conocidos a base de solución acuosa de CH_2O o de CH_2O anhidro o de trioxano.

5. Las composiciones estabilizadas según este invento son particularmente aptas para transformarlas en películas, fibras, artículos moldeados y análogos, obtenidos por extrusión, moldeo por inyección y otros métodos conocidos.

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

TABLA I.

Diacetato de polioximetileno: viscosidad inherente, 0,8
Pérdidas porcentuales de peso a 200°C al cabo de 30 minutos

K
200

%

1 - Polímero tal cual es	40
2 - Polímero + 2% de alofanato de butil + 0,5% de DEA(1)	1,8
3 - Polímero + 2% de alofanato de butilo + 0,5% de BB (2)	2,0
4 - Polímero + 2% de alofanato de fenilo + 0,5% de DFA(2,3

(1) DEA = difenilamina

(2) BB = 4,4'-butiliden-bis-(6-tercibutil-3-metil-fenol).



287660

TABLA 2.

Diacetato de polioximetileno: viscosidad inherente, 0,68
Pérdidas porcentuales de peso a 200°C al cabo de 30 minutos.

	K ₂₀₀
	%
1 - Polímero tal cual es	42
2 - Polímero + 0,5% de DFA	9
3 - Polímero + 0,5% de BB	10
4 - Polímero + 1% de alofanato de p-hidrofenoilo	2
5 - Polímero + 1% de alofanato de p-hidroxifenilo + 0,5% de DFA	2
6 - Polímero + 1% de alofanato de hidroxifenilo + 0,5% de BB	2
7 - Polímero + 2% de alofanato de dimetil-bis-fenol	1,7
8 - Polímero + 2% de alofanato de dimetil-bis-fenol + 0,5% de DFA	1,9
9 - Polímero + 2% de alofanato de dimetil-bis-fenol + 0,5% de BB	1,8
10 - Polímero + 2% de alofanato de 2,2'-metilen-bis- -(4-etil-6-tercibutil-fenol)	1,9
11 - Polímero + 2% de alofanato de 2,2'-metilen-bis- -(4-metil-6-tercibutil-fenol)	2,0



287660

EJEMPLO 1.

5. Se acetiló en presencia de anhídrido acético y de un disolvente hidrocarburo un dihidrofito de polioximetileno preparado por polimerización de CH_2O anhidro en un disolvente hidrocarburo anhidro, a temperatura ambiente, agitando y en ausencia de aire.

A muestras de diacetato de polioxometileno obtenido así se añadieron los estabilizadores reseñados en la Tabla I.

10. La operación se efectuó mezclando ambos polvos en un molino durante 30 minutos. La viscosidad inherente del polímero antes y después del tratamiento en el molino fue de 0,8.

15. Luego se sometió la muestra a un tratamiento térmico a 200°C , según las modalidades que se han descrito antes.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla I.

EJEMPLO 2.

20. Se acetiló en presencia de anhídrido acético un dihidrofito de polioximetileno preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Al diacetato de polioximetileno así obtenido se añadieron los estabilizadores reseñados en la Tabla 3.

25. La mezcla de las composiciones se efectuó en ambos casos por medio de un agitador. La viscosidad inherente del polímero tal cual era de 0,65.



287660

Los resultados de la degradación térmica a 200°C figuran en la Tabla 3.

TABLA 3.

	K ₂₀₀ %
1 - Polímero	39
2 - Polímero + 1% de alofanato de BB	2.1
3 - Polímero + 1% de alofanato de BB + 0,5% de DFA	2.2
4 - Polímero + 1% de alofanato de EB + 0,5% de EB	2.1

EJEMPLO 3.

5. Se obtuvo una muestra de dihidróxido de polioxi-
metileno polimerizando CH₂O en una solución acuosa, en pre-
sencia de polímero previamente formado como fase sólida.

Las condiciones de síntesis, descritas en la
patente italiana núm. 646.437, consisten en poner en contacto
a 20°C una solución acuosa de pH 10, que contiene 10% en
peso de CH₂O y 40% en peso de formiato sódico, con un poli-

-3 MAY



287660

- oximetileno, con proporciones de sólido a líquido de 1-2 aproximadamente; alimentar continuamente una solución acuosa al 51% de CH_2O y formiato sódico para mantener constante la concentración de CH_2O y de formiato en la fase líquida;
5. alimentar continuamente una solución concentrada de NaOH para mantener constante en el tiempo el pH de la fase líquida; y en descargar continuamente una cantidad de sólido + líquido, en las proporciones presentes en la fase reaccional, igual a la de las sustancias alimentadas.
10. El polioximetileno producido se seca y acetila como en el Ejemplo 2.
- El diacetato de polioximetileno así obtenido se trató con una solución de alofanato de butilo en etanol.
- Se usó una cantidad de solución que contenía 2% de estabilizador respecto al peso de polímero tratado.
15. Luego se evaporó el alcohol manteniendo la muestra a 65°C , en vacío, durante 4 horas. Dos muestras del polímero así tratado se mezclaron, según las modalidades antes mencionadas, con 0,5% de DPA y 0,5% de BB, respectivamente.
20. El polímero tal cual tiene una viscosidad inherente de 0,69,
- Los resultados de la degradación térmica a 200°C figuran en la Tabla 4.



1963

287660

TABLA 4.

K
200

%

1 - Polímero tal cual es	39
2 - Polímero + 2% de alofanato de butilo + 0,5% de DPA	2,0
3 - Polímero + 2% de alofanato de butilo + 0,5% de BB	3,0

EJEMPLO 4.

A diacetato de polioximetileno preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 3 se añadieron los estabilizadores reseñados en la Tabla 2.

5. La mezcla se efectuó en una mezcladora para polvo. La viscosidad inherente del polímero era de 0,68.

Los resultados de la degradación térmica a 200°C figuran en la Tabla 2.

EJEMPLO 5.

10. Se mezcló con 2% de alofanato de p-hidroxifenilo



287660

un polioximetileno modificado, obtenido por copolimerización de formaldehído con dimetilceteno según el procedimiento descrito en la solicitud de patente española núm. 286.117 de la peticionaria.

5. La mezcla se efectuó en una mezcladora para plvó.

La viscosidad inherente del polímero, antes y después del tratamiento en la mezcladora, fue de 0,7.

Los resultados de la degradación térmica a 200°C figuran en la Tabla siguiente:

	K ₂₀₀ %
Polímero tal cual es	90
Polímero + alofanato	8

= . =

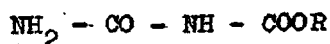


287660

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana núm. 8963/62 del 4 de mayo de 1.962.

5. 1. Procedimiento para la preparación de una composición térmicamente estable, caracterizado porque se constituye a base de: (I) un polímero o copolímero sólido, de peso molecular elevado y con unidades $-CH_2O-$ periódicas en la cadena polimérica, y (II) una cantidad de 0,001 a 10. 15% en peso de un estabilizador de la fórmula general



donde R puede ser un radical alquílico, arílico, arílico sustituido, bis-fenólico o bis-fenólico sustituido en el que los substituyentes pueden ser grupos $-OH$, alquílicos o alquilénicos.

15. 2. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación precedente, caracterizado porque el polímero es



287660

un polioximetileno, siempre que se prepare con una viscosidad inherente de 0,3 o más determinada en dimetilformamida a 150°C con una concentración de 0,5% en peso.

5. 3. Procedimiento según se ha definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polioximetileno, siempre que se prepare, tiene los terminales de la cadena bloqueados por grupos acílicos o etéreos.
10. 4. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación precedente, caracterizado porque además de los aditivos reivindicados, se añade también al polímero un antioxidante del tipo amínico o fenólico, en cantidad de 0,01% a 5% en peso.
15. 5. Procedimiento según se ha definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el estabilizador térmico es el alofanato de butilo, fenilo o p-hidroxifenilo.
20. 6. Procedimiento según se ha definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el estabilizador térmico es el alofanato de dimetil-bis-fenol o el alofanato de 4,4'-butiliden-bis--(6-tercibutil-3-metil-fenol).
7. Procedimiento para la preparación de una composición térmicamente estable.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diecisiete hojas foliadas

287660



y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 MAY. 1963

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JAMME ISEPN MIRALLES
R.P.