

CASE D. 206.



JUN. 1933

288825

288825

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 MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO (ITALIA), Largo Guido Donegani, 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

- Se sabe que los polioximetilenos se caracterizan por gran degeneración térmica; a sus puntos de fusión, o a temperaturas superiores, se despolimerizan volviendo a dar el monómero.
- 5.



288825

Los procedimientos de demolición de las cadenas polioximetilénicas se producen en virtud de tres mecanismos diferentes:

5. 1) despolimerización a partir del OH terminal de la cadena, lo que da por resultado la eliminación de CH_2O ;
- 2) ataque de los grupos metilénicos del polímero por el O_2 , con formación de grupos peroxídicos, seguido 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 según el mecanismo degenerativo 1) y 2) y oxidado, en presencia de aire, a HCOOH .

15. Para mejorar la estabilidad térmica de los polioximetilénos y permitir su utilización práctica, es necesario por consiguiente estabilizar el -OH terminal de la cadena que está bloqueado, por medio de reacciones con grupos químicos menos lábiles.

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

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



288825

reducción de los pesos medios moleculares.

Por la literatura se conoce el empleo de varias sustancias orgánicas para la ulterior estabilización de los polioximetilenos que tienen grupos terminales esterificados e eterificados.

5.

En general se usan por lo menos dos tipos de aditivos, cada uno de los cuales es un inhibidor específico para uno de los procesos posibles de degeneración del 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 poliuretanos, la urea, etc.

15.

Ahora bien, hemos descubierto sorprendentemente que se mejoran notablemente las características de estabilidad de los polioximetilenos a temperaturas elevadas y se impide la disminución de los pesos moleculares, si se mezcla íntimamente polioximetileno con un estabilizador tomado del grupo constituido por los compuestos siguientes:

20.

I) imidazoles y tiazoles, sustituidos o no,

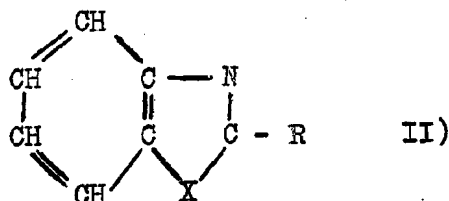
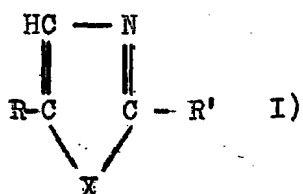
II) benzimidazoles y benzotiazoles, sustituidos, o no.

Estos compuestos pueden representarse por las fórmulas generales I y II, respectivamente:

25.



288825



Compuestos preferidos entre los representados por la fórmula general I) son aquellos en los que:

- X es un átomo de azufre o de oxígeno o -NH o -NR" (donde R" es un alquilo, isoalquilo, arilo o arilo substituido con grupos NH₂ o OH),

5.

- R es un átomo de hidrógeno o un grupo NH₂ o SH,

- R' es un átomo de hidrógeno o un -SH, -NH₂, -SO₂NH₂, -NHR", o -SO₂NHR" (donde R" es un alquilo, isoalquilo, arilo o arilo substituido con grupos

10.

-NH₂ o -OH).

Como ejemplos apropiados de dichos compuestos cabe mencionar.:

- el imidazol,

- el 2-mercaptoimidazol

15.

- el 5-aminoimidazol,

- el 1-p-amino-fenil-2-mercaptoimidazol,



288825

- el tiazol,
- el 2-aminotiazol,
- el 2-mercaptotiazol,
- el 5-aminotiazol,
- 5. - el 2-sulfamidotiazol,
- el 2-metilsulfamidotiazol,
- el 2-p-aminofenilsulfamido-tiazol,
- el oxazol,
- el 2-amino-oxazol,
- 10. - el 5-amino-oxazol y
- el 5-metil-amino-oxazol.

Compuestos preferidos entre los representados por la fórmula general II) son aquellos en los que:

- X es un átomo de azufre o de oxígeno, o un grupo -NH o NR' (donde R' es un alquilo, isoalquilo, arilo, o un arilo substituido en el que los substituyentes pueden ser grupos -NH₂ o OH),
- 15. - R es un átomo de hidrógeno o un -SH, NH₂, SO₂NH₂, NHR" o SO₂NHR" (donde R" es un alquilo, isoalquilo, arilo o arilo substituido en el que los substituyentes pueden ser grupos -NH₂ o OH), y -S-S-R"', (donde
- 20. R"' es un radical benzoimidazénico o benzotiazénico).

Como ejemplos apropiados de dichos compuestos cabe mencionar:



288825

- el benzimidazol,
- el 2-mercaptobenzimidazol,
- el 2-aminobenzimidazol,
- el 2-fenilamino-benzimidazol,
- 5.. - el 1-metil-2-(p-amino-fenil)-aminobenzimidazol,
- el 2-etilsulfamidobenzimidazol,
- el di-mercaptobenzimidazol,
- el benzotiazol,
- el 2-mercaptobenzotiazol,
- 10. - el 2-metilaminobenzotiazol,
- el 2-(p-amino-fenil)-sulfamidobenzotiazol,
- el dimercaptobenzotiazol,
- el benzoxazol,
- el 5-amino-benzoxazol,
- 15. - el 5-etilamino-benzoxazol y
- el 5-fenilamino-benzoxazol.

20. En presencia de uno o más de los compuestos estabilizadores reivindicados en este invento y de pequeñas cantidades de un antioxidante común, la resistencia de los polímeros a la degeneración térmica es superior a la obtenida con el sistema estabilizador corriente.

25. Estos tipos de compuestos tienen una acción protectora eficaz sobre los polioximetilenos, porque inhiben tanto las degeneraciones causadas por los diversos tipos de ruptura de cadena como los mecanismos de demolición, que deben atribuirse más particularmente a la acción del oxígeno.

288825



Por lo tanto, se los puede emplear en lugar de las mezclas de estabilizador y antioxidante usadas normalmente para la estabilización de los polioximetilenos.

- En algunos casos, no obstante, puede ser útil,
5. combinar cantidades reducidas de uno de los aditivos objeto de este invento con un antioxidante fenólico o amínico normal; resulta evidente, de los ejemplos que siguen, que empleando pequeñas cantidades de aditivos se obtiene una buena estabilidad térmica de los polímeros así tratados.
 10. Por otra parte, se sabe que los sistemas estabilizadores corrientes, no protegen por completo al polioximetileno contra la disminución del peso molecular medio durante los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas. No impiden, por lo general, que la ruptura de los puentes acetálicos a lo largo de las cadenas poliméricas conduzca a una
 15. disminución de la viscosidad inherente de los productos.
- Los polioximetilenos estabilizados según el invento aquí expuesto conservan, por el contrario, prácticamente inalterada su viscosidad inherente después de tratamientos
20. térmicos prolongados en presencia de aire a temperaturas elevadas.
- Otra ventaja que ofrecen los aditivos objeto de este invento consiste en que protegen a los polímeros contra los cambios de color y los mantienen perfectamente blancos
25. aún después de calentamiento prolongado en presencia de oxígeno.
- El aditivo según este invento puede incorporarse al polímero con cualquiera de las técnicas conocidas aptas



288825

para obtener una dispersión uniforme de un sólido pulverulento en un polímero.

5. La operación puede efectuarse a temperatura ambiente, en una mezcladora de polvo, o bien a temperatura superior al punto de fusión del polímero, en una mezcladora de rodillos o una extrusora helicoidal.

10. 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.

15. 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 el 10% y el 0,01%, en peso.

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

20. La degeneración térmica de los polímeros estabilizados según este invento se determinó depositando alrededor de 0,1 g del producto en una estufa mantenida a 200°C, en presencia de aire, y midiendo la pérdida de peso de la muestra al cabo de 30 minutos.

25. Los resultados de las pruebas se expresaron indicando por K_{200} la pérdida porcentual de peso del polímero al cabo de 30 minutos.

Los datos de viscosidad se refieren a soluciones del polímero en dimetilformamida, a la concentración

288825



de 0,5 g/100 cc y a la temperatura de 150° C, en presencia de difenilamina (1 g/100 cc).

Los resultados de las determinaciones se expresan por medio de la viscosidad inherente, definida así:

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

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

Los polímeros formaldehídicos usados son los que se caracterizan por sucesiones largas de unidades $-(CH_2O)-$ y por una viscosidad inherente de 0,3 por lo menos, obtenidos según los métodos conocidos a partir de solución acuosa de CH_2O o a partir de CH_2O anhidro o a partir de trioxano.

10.

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

15.

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

20.

Los porcentajes señalados se entienden en peso, a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1.

Se acetiló en presencia de anhídrido acético y



288825

de un disolvente hidrocarburo, un dihidróxido de polioximetileno preparado por polimerización de CH_2O anhidro en un disolvente hidrocarburo anhidro, según métodos conocidos.

5. Alas muestras de diacetato de polioximetileno así obtenidas se añadieron los estabilizadores reseñados en la Tabla 1.

10. La operación se efectuó mezclando los dos polvos en un molino durante 30 minutos. La viscosidad inherente del polímero antes y después del tratamiento en el molino fue de 0,69.

Luego se sometió la muestra, según las modalidades antes descritas, a un tratamiento térmico a $200^{\circ}C$.

15. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 1. Como resulta evidente de los casos 4 y 5, con los compuestos de este invento es posible obtener una estabilización considerable de los polioximetilenos, aún sin adición de los anti-oxidantes normales.

TABLA 1.

20. Diacetato de polioximetileno: viscosidad inherente, 0,69.
Pérdidas porcentuales de peso a $200^{\circ}C$ y viscosidad inherente al cabo de 30 minutos

Estabilizador	K 200 %	viscosidad inherente.
---------------	---------------	--------------------------

288825



1963

	1 - Ninguno (prueba testigo)	40	0.25
	2 - 2,0% de DFA (1)	9	0.37
	3 - 2,0% de BB (2)	10	0.30
	4 - 1% de dimercaptobenzotiazol	1,9	0.55
5.	5 - 1% de 2-mercaptobenzimidazol	1,8	0.63
	6 - 0,5% de 2-sulfamidotiazol + 1% de DFA	0,5	0.62
	7 - 0,5% de 2-aminotiazol + 2,0% de DFA	1,0	0.64
	8 - 0,5% de 2-mercaptobenzimidazol + 2% de DFA	1,9	0.68
	9 - 0,5% de 5-aminooxazol + 2% de DFA.	1,5	0.60

10.

(1) DFA = difenilamida

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

E J E M P L O 2.

15.

Se acetiló, en presencia de anhídrido acético, un dihidróxido de polioximetileno preparado tal como se ha expuesto en el Ejemplo 1.

El diacetato de polioximetileno así obtenido se añadió 1% de 2-mercaptobenzotiazol.

La mezcla se efectuó por medio de un agitador. La viscosidad inherente del polímero tal cual es fue de 0,70.

20.

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



288825

TABLA 2.

Estabilizador	K ₂₀₀	viscosidad inherente después de 30 minutos a 200°C
Ninguno	39	0.23
1% de 2-mercapto-benzotiazol	2.7	0.61

EJEMPLO 3.

5. Por polimerización de CH_2O en una solución acuosa y en presencia de polímero preformado como fase sólida, se obtuvo una muestra de dihidróxido de polioximetileno.

10. Las condiciones de síntesis consistieron en poner en contacto a 20°C una solución acuosa de pH 10 que contenía 10% en peso de CH_2O y 40% de formiato sódico con un polioximetileno, con proporciones de sólido a líquido de 1-2 aproximadamente, alimentar en forma continua una solución acuosa de CH_2O al 51% y formiato sódico, de modo que se mantuviera constante la concentración del CH_2O y del formiato en la fase líquida, y en descargar continuamente una cantidad de

288825



sólido + líquido en la proporción existente en la fase reaccional, igual a la de las sustancias alimentadas.

El polioximetileno producido se secó y acetiló como en el Ejemplo 2.

5. El diacetato de polioximetileno así obtenido se trató con una solución de dimercaptobenzotiazol en disulfuro de carbono.

La cantidad de solución empleada contenía 1% de estabilizador, en relación al peso del polímero tratado.

10. Luego se evaporó el disulfuro de carbono manteniendo la muestra a 50°C y en vacío durante 4 horas. El polímero presentó una viscosidad inherente de 0,50.

Los resultados del tratamiento térmico a 200°C figuran en la tabla 3.

TABLA 3.

Estabilizador	K ₂₀₀ %	viscosidad inherente al cabo de 30 minutos a 200°C
15. Ninguno	43	0.20
1% de dimercaptobenzotiazol	1.8	0.48



288825

EJEMPLO 4.

A muestras de diacetato de polioximetileno preparadas del modo descrito en el Ejemplo 3, se añadieron los estabilizadores reseñados en la Tabla 4. La mezcla se efectuó en una mezcladora de polvo. La viscosidad inherente del polímero, antes y después del tratamiento en la mezcladora, fue de 0,65.

Los resultados del tratamiento térmico a 200° C figuran en la tabla 4.

TABLA 4.

Estabilizador	K ₂₀₀ %	viscosidad inherente al cabo de 30 minutos a 200° C
10. ninguno		
.1% de 2-mercaptobenzimidazol		
0,5% de 2-mercaptobenzimidazol + 2% de DFA		
0,5% de 2-mercaptobenzimidazol + 2% de BB		
0,5% de 2-mercaptobenzotiazol + 0,5% de DFA		
15. 0,5% de 2-sulfamidotiazol + 2% de BB		

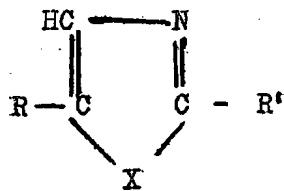


288825

NOTA

Descrito el objeto de la invención, declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda italiana núm. 11.592/62 del 8 de Junio de 1.962.

5. 1. Procedimiento para la preparación de una composición térmicamente estable, caracterizado porque se constituye a partir de un polímero o copolímero sólido y de peso molecular elevado, que contiene unidades $-CH_2O-$ recurrentes en la cadena polimérica y de una cantidad, comprendida entre 0,001 y 15% en peso del polímero, de un estabilizador tomado del grupo constituido por los compuestos de la fórmula general 1
- 10.



15. donde X es un átomo de azufre o de oxígeno o $-NH$ o NR'' (donde R'' es un alquilo, isoalquilo, arilo, o arilo substituido con grupos NH_2 o OH),

288825

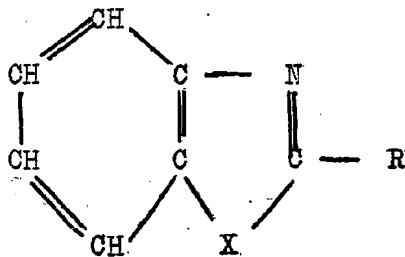


R es un átomo de hidrógeno o un grupo NH_2 o SH y

R' es un átomo de hidrógeno o un $-\text{SH}$, NH_2 , $-\text{SO}_2\text{NH}_2$,
 NHR'' o $-\text{SO}_2\text{NHR}''$ (donde R'' es un alquilo,
isocalquilo, arilo o arilo substituido con grupos

5.. NH_2 o $-\text{OH}$),

o de compuestos de la fórmula general II



donde

10. X es un átomo de azufre o de oxígeno, o un grupo
 $-\text{NH}$ o NR' (donde R' es un alquilo, isocalquilo,
arilo o un arilo substituido en el que los substitu-
tuyentes pueden ser grupos $-\text{NH}_2$ o $-\text{OH}$),

15. R es un átomo de hidrógeno o $-\text{SH}$, NH_2 , SO_2NH_2 ,
 NHR'' o $\text{SO}_2\text{NHR}''$ (donde R'' es un alquilo,
isocalquilo, arilo o arilo substituido en el que
los substituyentes pueden ser grupos $-\text{NH}_2$ o
 OH) o $-\text{S}-\text{S}-\text{R}'''$ (donde R''' es un radical benzoimi-
dazénico o benzotiazénico.)



280825

2. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, en la que el polímero es 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.
3. Procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el polioximetileno, siempre que se prepare, tiene los terminales de la cadena bloqueados por grupos acílicos o etéreos.
4. Procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que además de los estabilizadores definidos en la reivindicación 1, se añade también al polímero un antioxidante común, en cantidad de 0,01% a 5% en peso del polímero.
5. Procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el estabilizador térmico es el 2-aminotiazol o el 2-sulfamidotiazol.
6. Procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el estabilizador térmico es un 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptobenzotiazol o dimercaptobenzotiazol.
7. Procedimiento para la preparación de una composición térmicamente estable.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria

288825



descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Junio de 1963.

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

p.a.

JAIIE ISERN MIRALLES
P.P.