

22 OCT



292 779

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

que se acompaña a la solicitud de un

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

por, mejoras en el objeto de la patente principal número 267.183, por: "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIO XIMETILENO"

a favor de

CELANESE CORPORATION OF AMERICA

domiciliado en: 522 Fifth Avenue, New York 36, New York,  
EE. UU.

PRICRIDAD : de la solicitud de patente estadounidense nº. 233.143 del 25 de octubre de 1962.

INVENTORES: Frank Michael Berardinelli y Thomas Joseph -  
Dolce, ambos de nacionalidad norteamericana.

.....



Esta invención se relaciona con polímeros oximetilénicos termoplásticos normalmente sólidos y constituye una mejora o modificación de la invención descrita en la patente española nº. 267.183.

Los polímeros oximetilénicos termoplásticos normalmente sólidos pueden producirse mediante la polimerización de formaldehído o de trioxano, siendo posibles unas elevadas producciones y rápidas velocidades de reacción cuando se polimeriza trioxano usando catalizadores que contengan fluoruro de boro ácido, tales como el propio fluoruro de boro y complejos coordinados del mismo con compuestos orgánicos en los que el exigene o azufre es el átomo donador. Los polímeros oximetilénicos de superior estabilidad térmica a la de los homopolímeros oximetilénicos son aquéllos que tienen enlaces de carbono o carbono en la principal cadena polímera, tales como los que pueden producirse por copolimerización de trioxano con el 0,5 al 25% molar de un éter cíclico dotado de átomos de carbono adyacentes, por ejemplo polímeros formados por grupos oximetilénicos y oxietilénicos, tales como los que puedan obtenerse por copolimerización de trioxano con dioxolano o con óxido etilénico.

La patente nº 267.183 describe la incorporación de compuestos amidinos, incluyendo compuestos amidinos cíclicos, en polímeros oximetilénicos para mejorar su estabilidad térmica. Se ha descubierto ahora que incorporando en los polímeros los compuestos amidinos cíclicos junto con compuestos que contengan grupos aminos y amidos, pueden mejorarse tanto la estabilidad térmica como la resistencia a la decoloración de los polímeros oximetilénicos.

Por consiguiente, de acuerdo con la invención, se incorpora en el polímero oximetilénico un compuesto amidino cíclico, dotado por ejemplo de un carbono anular doblemente ligado a un átomo de nitrógeno anular y simplemente ligado a otro átomo de nitrógeno anular, y un compuesto que contenga grupos aminos y amidos, Para simplificar, los últimos compuestos serán designados en adelante "amino-amidas". Prefe-

2200

2927



riblemente, ambos compuestos estabilizadores estarán exentos de insaturación etilénica de carbono a carbono.

Los preferidos compuestos amidinos cíclicos contienen por lo menos un grupo amidino por 22 átomos de carbono, con la valencia residual del grupo amidino ligada a nitrógeno, carbono, oxígeno o hidrógeno. -

Compuestos particularmente adecuados son las triazinas amino-sustituídas, por ejemplo derivados amino-sustituídos de triazinas simétricas.

Los grupos aminos pueden ser primarios, secundarios o terciarios, pudiendo hallarse presentes otros sustitutivos tales como hidroxilos. Entre -

los compuestos específicos que resultan adecuados figuran la triazina - simétrica 2,4,6-triamina (melamina), la melamina N,N-dietilica, la me-

lamina fenilica, melamina butilica, melamina N,N-difenilica, melamina N,N',N''-trifenilica, melamina N,N',N''-trimetilólica, triazina simétrica

2,4-diamino-6-metilica, triazina simétrica 2,4-diamino-6-butilica, tria- zina simétrica 2,4-diamino-6-benciloxilica, triazina simétrica 2,4-dia-

mino-6-butoxilica, triazina simétrica 2,4-diamino-6-benciloxilica, tria- zina simétrica 2,4-diamino-6-butoxilica, triazina simétrica 2,4-diamino

6-ciclo-exiloxilica, triazina simétrica 2,4-diamino-6-clórica, triazina simétrica 2,4-diamino-6-mercáptica, triazina 2,4-dihidroxi-6-amínica -

simétrica (ammelida), triazina simétrica 2-hidroxi-4,6-diamínica (amme- lina) y benzoguanamina N,N,N',N''-tetracianoetilica.

El compuesto amidino cíclico puede usarse, por ejemplo, en una proporción del 0,01 al 5% y preferiblemente del 0,05 al 0,15%, basado en el peso del polímero oximetilénico. El compuesto amidino cíclico - particularmente preferido es la melamina.

Las preferidas "amino-amidas" son compuestos en los que los gru- pos aminos son terciarios y en los que hay de uno a tres grupos amidos por cada átomo de nitrógeno amino. Adecuadas "amino-amidas" incluyen compuestos que contienen la estructura  $>N-R_1-Z-R_2$ , en la que  $R_1$  es un - radical orgánico divalente dotado de enlaces carbónicos terminales, -

22 OCT



292

$R_2$  es hidrógeno o un radical orgánico monovalente dotado de un enlace carbónico terminal, por ejemplo un grupo alquilo o arilo, y Z es un grupo amido del cual el átomo de nitrógeno puede estar ligado a  $R_1$  o  $R_2$ .

Los compuestos preferidos de la anterior fórmula son aquéllos en los que

5  $R_2$  es hidrógeno y los enlaces libres del nitrógeno están simplemente ligados a átomos de carbono de, por ejemplo, grupos alquilos o grupos arilos o mediante los cuales están ligados a átomos de un anillo heterocíclico. Los enlaces libres del nitrógeno pueden estar ligados a radicales adicionales dotados de grupos amidos. Si se desea, los radicales  
10 ligados a los enlaces libres del nitrógeno pueden tener uno o más átomos adicionales de nitrógeno amino terciario y sus estructuras pueden comprender incluso una polímera repetida.

El radical divalente  $R_1$  puede ser adecuadamente un radical alquileo, tal como metileno, etileno, o butileno, o un radical arileno, tal como fenileno. Los radicales divalentes pueden tener también, si se desea, uno más átomos adicionales de nitrógeno terciario en sus estructuras.

Entre las específicas amino-amidas terciarias adecuadas, figuran la nitrilo-tris-beta-propionamida, beta (4-morfolinil) propionamida, N, N-di-metil-p-carbamil-anilina, 4-dietilamino-2-metil-acetanilida y p-dietilamino-acetanilina, siendo preferible entre ellas la nitrilo-tris-beta-propionamida  $N(-CH_2CH_2CONH_2)_3$ . El compuesto amino-amido puede usarse en una proporción, por ejemplo, del 0,01 al 5% y preferiblemente del 0,1 al 0,5%, basada en el peso del polímero oximetilénico.

25 Las composiciones dotadas de una estabilidad térmica particularmente satisfactoria, además de una buena resistencia a la decoloración por exposición al calor, se preparan incluyendo en la composición, como estabilizador térmico, un compuesto fenólico. El compuesto fenólico es preferiblemente un bisfenol alquilénico que incluye bisfenoles alquilénicos con sustitutivos alquílicos en los anillos bencénicos. Una cla  
30



292779

se adecuada de bisfenoles alquilénicos incluye compuestos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilénico y no tienen más de 2 susti  
tutivos alquílicos en cada anillo bencénico, teniendo cada sustitutivo -  
alquílico de 1 a 4 átomos de carbono. El preferido bisfenol alquilénico  
5 es el 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terciario butil-fenol), que ha resulta  
do ser sustancialmente más eficaz que incluso su homólogo 2,2'-metileno-  
bis(4-etil-6-terciario butil-fenol). Otros compuestos fenólicos que pue  
den usarse son los fenoles alquílicos que contienen de 1 a 3 grupos al-  
quílicos, cada uno de los cuales tiene hasta ocho átomos de carbono, por  
10 ejemplo el 2,6-diterciario butil-4-metil-fenol, y el fenol octílico, así  
como fenoles arilos tales como los fenoles p-fenílicos. El compuesto -  
fenólico puede usarse, por ejemplo, en una proporción del 0,01 al 10%,  
basada en el peso del polímero. Preferiblemente, se usará una proporción  
comprendida entre el 0,1 y el 1%, aproximadamente, en peso.

15 La mezcla de polímero oximetilénico y compuestos estabilizadores  
puede efectuarse mezclando el polímero oximetilénico finamente dividi-  
do y estabilizadores finamente divididos o moliendo los estabilizadores  
en el polímero mientras éste es trabajado en un molino para caucho o so-  
metido a extrusión. Como variante, los compuestos pueden mezclarse ín-  
20 timamente con el polímero oximetilénico aplicándose en solución en un -  
adecuado disolvente al polímero oximetilénico sólido y finamente dividi-  
do, seguido de la evaporación del disolvente. Algunos de los disolven-  
tes que pueden emplearse para disolver los compuestos estabilizadores -  
son, por ejemplo, agua, formamida dimetílica, glicol etilénico y alcohol  
25 etílico.

Las composiciones de la invención pueden incluir también, si se  
desean, plastificadores, rellenos, pigmentos y otros estabilizadores.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención con una combinación  
particularmente preferida de estabilizadores, que produce resultados es-  
30 pecialmente buenos en cuanto a estabilidad térmica, resistencia a la

22007



292779

decoloración bajo condiciones variables y falta de exudación.

EJEMPLO 1

5 El polímero oximetilénico empleado fue un copolímero de trioxano y un 2% del peso del monómero de óxido etilénico preparado con ayuda de un catalizador de trifluoruro de boro. El polímero fue sometido a una degradación térmica preliminar para efectuar una pérdida de peso del 5 al 10%, y tenía una viscosidad inherente de 1,3 (medida a 60°C, de una solución que contenía un 0,1% en peso de polímero en p-clorofenol conteniendo un 2% en peso de alfa-pineno). Se mezcló el polímero con un 0,1% en peso de melamina, un 0,3% en peso de nitrilo-tris-beta-propionamida y un 0,5% en peso de 2,2'-metileno bis (4-metil-6-terciario butil-fenol), basado en el peso del copolímero. Se mezclaron los componentes a 200°C. durante 7 minutos en un molino "Plastograph" de doble rodillo, con superficies de tornillo marginales de poca profundidad.

10 Una muestra de la composición obtenida fue moldeada por compresión a 190°C. y a una presión de 1700 libras por pulgada cuadrada durante 5 minutos para producir un disco de 11 gramos de un diámetro de 2-1/4 pulgadas y un espesor de 42 a 47 milésimas de pulgada.

15 Se cargó otra muestra de la composición en un Indicador de Fusiones, donde se mantuvo a 230°C. durante 30 minutos. Esta composición fue luego moldeada por compresión en un disco como se describe anteriormente.

20 Se midió el color de los discos en un Medidor de Diferencias Cromaticas Hunter standard. Se observó que el disco preparado a partir de la composición polímera estabilizada original tenía un valor "L" (medida de iluminación) de 87,9 y un valor "b" (medida del grado de amarillez) de 7,7, en tanto que el disco preparado a partir de la composición que fue sometida a una temperatura de 230°C. durante 30 minutos en el Indicador de Fusiones tenía un valor "L" de 86,3 y un valor "b" de 12,9 indicando un cambio relativamente ligero de color como resultado de haber sido sometido a condiciones de moldeo.

25

30

22 OCT



292779

Además, la composición polímera estabilizada de este Ejemplo presentó un nivel de degradación térmica medio del 0,014% por minuto, a 230°C. y del 0,22% por minuto a 270°C., al calentarse en un horno de aire en circulación a la temperatura indicada, mientras se encontraba en un recipiente cubierto con una tapa ventilada que permitía un limitado acceso al aire.

Después de calentarse a 230°C. durante 5-1/2 horas en un horno de aire en circulación, la composición estabilizada de la invención había perdido solamente el 9,6% de su peso.

EJEMPLO 2

Se mezcló el polímero descrito en el Ejemplo 1 con un 0,15% de melamina, un 0,10% de nitrilo-tris-beta-propionamida y un 0,50% de 2,2'-metileno bis(4metil-6-terciario butil-fenol), basado en el peso del copolímero, mezclando los materiales durante 2 horas a la temperatura ambiente en un mezclador de doble cono Patterson-Kelly. Esto fue seguido de extrusión del polímero en un extrusor de tornillo de 1 x 20 pulgadas. La temperatura de la muestra a medio tornillo fue de 215°C y al final del tornillo de 196°C, siendo la velocidad del tornillo de 40 rpm. Se recogió el polímero en forma de pastillas.

Un disco preparado con estas pastillas, antes de su ulterior tratamiento, tenía un valor "L" Hunter de 87,8 y un valor "b" de 5,4. La composición polímera presentó niveles medios de degradación del 0,013% por minuto a 230°C. y del 0,22% por minuto a 270°C., perdiendo solamente del 8,9 al 12,2% de su peso después de mantenerse durante 5-1/2 horas a 230°C., en un recipiente cubierto con una tapa ventilada que permitía un limitado acceso al aire.

Después de que la composición de este Ejemplo se mantuvo en el Indicador de Fusiones durante 30 minutos a 230°C., un disco preparado a partir de ella tenía un valor "L" de 83,6 y un valor "b" de 11,6.

Un disco preparado con la composición de este Ejemplo se mantuvo

22 OCT



252779

de 87,8 y un valor "b" de 9,1.

Además de las ventajas conseguidas que antes de indican, las composiciones de los anteriores Ejemplos no mostraron signos visibles de exudación después de mantenerse a 120°C. durante 5 a 7 días.

En resumen, el Primer Certificado de Adición que se solicita, - recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº. 267.183 por "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIOXIMETILENO", caracterizadas por que comprenden una composición que comprende un polímero oximetilénico termoplástico normalmente sólido, un compuesto amidino cíclico y un compuesto que contiene tantos grupos aminos como amidos.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha composición comprende un compuesto amino terciario conteniendo de 1 a 3 grupos amidos terminales por cada átomo de nitrógeno amino terciario.

3. Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque dicha composición comprende nitrilo-trisbeta-propionamida.

4. Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque dicha composición comprende melamina.

5. Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque dicha composición comprende del 0,05 al 0,15% - del peso del polímero del compuesto amidino cíclico y del 0,1 al 0,5% del peso del polímero del compuesto que contiene grupos aminos y amidos.

6. Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque dicha composición comprende un polímero oximetilénico dotado de enlaces de carbono a carbono repetidos en la principal cadena polímera.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se solicita: por mejoras en

220



292779

el objeto de la patente principal nº. 267.183, por: "PROCESO PARA LA -  
PRODUCCION DE UN POLIOXIMETILENO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memo  
ria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 de Octubre de 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30