

Int. Cl. 008J 3/20, 008G 18/56

15 E



347447

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE POLIACETALES MACROMO-
LECULARES".

Memoria descriptiva

Como es sabido, pueden obtenerse poliacetales
macromoleculares con los más distintos catalizadores, por
polimerización de formaldehído monómero o de oligómeros
del formaldehído, por ejemplo trioxano. Los polímeros así
5 obtenidos poseen grupos finales hidroxí inestables, y al



15

ser calentados por encima de su punto de fusión, se despolimerizan por completo en corto tiempo, con nueva formación del formaldehído monómero. Bloqueando los grupos finales, puede impedirse hasta cierto punto esta reacción de desintegración.

10

Se conocen, además, los copolímeros del formaldehído o de los oligómeros del formaldehído con acetales cíclicos y éteres cíclicos. Tales copolímeros poseen, además de enlaces de acetal, enlaces de éter en la cadena del polímero, por lo cual se obtienen productos más termoestables.

15

También los homopoliacetales de grupos finales estabilizados y los copolímeros que contienen en la cadena algunos enlaces de éter estables son, sin embargo, más o menos inestables a la acción del calor, como por ejemplo se presenta en las máquinas corrientes para la elaboración de los productos.

20

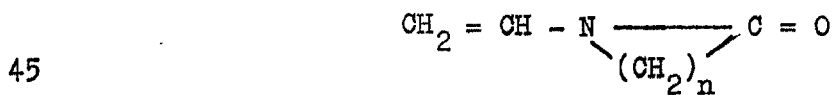
Por esta razón, se mezclan los polímeros con los más distintos estabilizadores, como fenoles, aminas, hidracinas, úreas, tioureas poliamidas y otros. El efecto estabilizador de estas materias es debido a su capacidad de captar los aldehídos que se forman en la escisión térmica de la cadena y sus productos sucesivos, de bloquear los centros activos que se forman en el polímero y de impedir así una despolimerización. Su eficacia es muy dis -

25

30

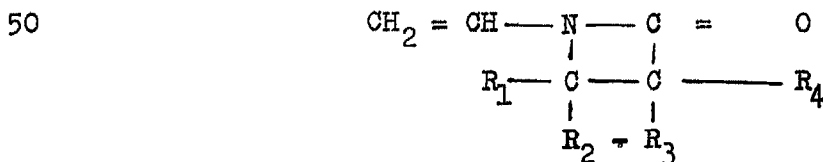


tinta. Los derivados de hidracina, de urea o de tiourea po
 seen sólo un efecto estabilizador incompleto al calor y al
 oxígeno, mientras que los fenoles y las aminas conducen a
 cambios de color de los poliacetales y, en muchos casos,
 35 se propagan fuera del polímero o se disuelven y salen del
 mismo. Debido a las desventajosas propiedades de estas sus
 tancias, son particularmente interesantes unos estabiliza
 dores polímeros que sean en general difícilmente volátiles
 y que no puedan ser extraídos por disolución de los póli -
 40 acetales con los disolventes corrientes. Es sabido, además,
 que los poliacetales macromoleculares pueden ser estabili
 zados por polímeros de N-vinil-lactamas de la fórmula gene
 ral



donde n representa una cifra de 3 a 7.

Ahora bien, se ha comprobado que, de manera sor
 prendente, los polímeros de N-vinil-acetidionas de la fór
 mula general



son apreciablemente superiores a las conocidas poli-N-vi
 nil-lactamas mencionadas en su efecto estabilizador contra
 55 la desintegración térmica y por oxidación de los poliaceta



les y que les comunican a los poliacetales macromolecula
res una mejor estabilidad al envejecimiento.

60 R_1 a R_4 pueden representar independientemente
entre sí, átomos de hidrógeno, restos alifáticos, con 1
a 12 átomos de carbono, restos alicíclicos y/o aromáti-
cos, preferiblemente grupos alquilo con 1 a 4 átomos de
carbono. Los grupos alquilo pueden ser de cadena recta o
ramificada. Los restos R_1 a R_4 pueden ser iguales o dis-
tintos.

65 De las poli-N-vinil-lactamas conocidas,
las poli-N-vinil-acetidionas anteriormente menciona-
das se distinguen, desde el punto de vista estructural, en
que el número de los grupos $C \begin{matrix} \swarrow R \\ \searrow R \end{matrix}$ en el anillo heterocíclico
70 que está enlazado como grupo lateral a través del átomo
de nitrógeno, a la cadena del polímero, es inferior a
3 y de que los átomos de hidrógeno enlazados con los áto-
mos de carbono del anillo pueden estar sustituidos parcial
o totalmente por estos alifáticos, alicíclicos y/o aromáti-
cos.

75 También pueden emplearse copolímeros de N-vinil-
acetidionas con ésteres de ácido acrílico, acrilamidas
sustituidas o sin sustituir, N-vinil-lactamas de 5 a 7
miembros y/o N-vinilamidas con una parte predominante de
N-vinilacetidionas, para la estabilización de poliaceta-
80 les. Son compuestos adecuados, por ejemplo, la poli-N-vi-



85 nil-4-metil-acetidinona, poli-N-vinil-4,4-dimetil-acetidinona, poli-N-vinil-3,4-dimetil-acetidinona, poli-N-vinil-4-fenil-acetidinona y copolímeros de N-vinil-4,4-dimetil-acetidinona y N-vinil-N-metil-formamida en la relación ponderal de 85:15 y respectivamente de 68:32 partes en peso. Las sustancias utilizables según la invención pueden ser empleadas en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, y preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso, referidas al poliacetal macromolecular.

90 La eficacia de los estabilizadores según la invención puede ser aumentada todavía notablemente mediante la adición de un 0,01 a 10 % en peso, y preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, referido al poliacetal, de conocidos antioxidantes, como por ejemplo fenoles. Particularmente
95 eficaces son los bisfenoles, por ejemplo el 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-terciobutil-fenol) y el 4,4'-butilideno-bis-(6-terciobutil-3-metil-fenol). La combinación de estos antioxidantes produce un efecto fuertemente sinérgico. A consecuencia de ello, no se necesitan sino cantidades mínimas
100 de estas sustancias para una suficiente estabilización. Además, los poliacetales estabilizados según la invención pueden ser elaborados en productos de elevado valor práctico mediante una adición de conocidos estabilizadores a la luz, por ejemplo derivados de benzofenona, de acetofenona y de
105 triacina.



Los polímeros de derivados de N-vinil-acetidino
na pueden ser obtenidos y utilizados con gran facilidad.
Por polimerización de las N-vinil-acetidinonas monómeras
en un disolvente inerte, por ejemplo, se obtienen en for-
110 ma de finos polvos y pueden ser incorporados como tales
en el poliacetal con mezcladoras corrientes del comercio.
Sin embargo, la mezcla de los estabilizadores con el po-
liacetal puede verificarse también disolviéndolos en un
disolvente adecuado y fijándolos con agitación sobre el
115 polímero, volviendo a continuación a evaporarse el disol-
vente.

Los estabilizadores según la invención poseen
una excelente tolerancia con los poliacetales y no ejercen
influencia alguna sobre las propiedades mecánicas y tecno-
120 lógicas de los polímeros. Es particularmente ventajoso el
que, contrariamente a la mayoría de los estabilizadores
de bajo peso molecular, no se propagan fuera del polímero
y no pueden tampoco ser disueltos fuera del mismo por los
disolventes corrientes. Gracias a ello, se conserva la es-
125 tabilidad de los productos estabilizados con estas sustan-
cias incluso después de una prolongada sollicitación térmi-
ca y de un prolongado contacto con disolventes.

Los estabilizadores que son de considerar son en
sí mismos incoloros e impiden todo cambio de color de los
130 polímeros protegidos con ellos, incluso después de una pro-



longada influencia de calor, luz y oxígeno.

135 Por fin, las sustancias según la invención le comunican a los poliacetales macromoleculares una excelente protección contra una despolimerización térmica y por oxidación, y así como una mejor resistencia al envejecimiento, siendo notablemente superiores en estas propiedades a las poli-N-vinil-lactamas, análogas a ellas en su estructura, con 3 a 7 grupos CH_2 en el anillo.

140 Por poliacetales macromoleculares, se entienden los

- 1) homopolímeros del formaldehído, o de sus oligómeros cíclicos, por ejemplo trioxano, cuyos grupos terminales hidroxí están bloqueados por esterificación o eterificación;
- 145 2) copolímeros de trioxano y de éteres cíclicos o acetales cíclicos, que poseen en la cadena de valencia principal grupos de oxialquileno, con cuando menos 2 - y preferiblemente de 2 a 4 - átomos contiguos de carbono. La cantidad de grupos de oxialquileno puede ser de 0,1 a 50% en peso, y 150 preferiblemente del 0,1 al 15% en peso, del polímero total. Tales copolímeros son fácilmente accesibles, por ejemplo, por copolimerización catiónica del trioxano con éteres cíclicos y/o acetales cíclicos. Comonomeros particularmente adecuados pa 155



160 ra la obtención de los polímeros son el óxido de etileno y sus derivados, el oxaciclobutano, así como los formales cíclicos, por ejemplo del glicol, del 1,3- y del 1,4-butandiol, del glicoldietilénico o del 1,4-butendiol.

165 El examen de la estabilidad al calor y a la oxidación de los poliacetales se verificó determinando la pérdida de peso de una muestra de granulado en un plazo de 30 minutos, a 230° C. bajo oxígeno. La estabilidad al envejecimiento fue determinada en placas prensadas de un espesor de 0,5 mm. mediante temple a 120° C., en un armario secador de circulación de aire.

170 En las tablas se indican los resultados obtenidos en comparación con las muestras estabilizadas con poli-N-vinil-lactamas conocidas.

175 Para los ensayos, se emplearon poliacetales cuya viscosidad de solución medida en una solución al 0,5 % del polímero en butirolactona, con adición de un 2 % de difenilamina como estabilizador, era de 0,3 a 3 dl/g., y preferiblemente de 0,5 a 2 dl/g.

Ejemplo 1

180 Se mezclaron íntimamente en una mezcladora rápida 100 partes en peso de un copolímero de acetal, constituido por 98 partes en peso de trioxano y 2 partes en peso de óxido de etileno, con 2, 5 y 8 partes en peso de



los compuestos indicados en la tabla 1 y se granularon en un aparato de extrusión corriente del comercio. Previo se cado del granulado (2 horas en el armario de secado en vacío a 100° C.) se midió la estabilidad por determinación de la pérdida de peso de una muestra de granulado en un plazo de 30 minutos, a 230° C. al aire.

Además se fabricaron con el granulado placas prensadas de un espesor de 0,5 mm. y se determinó la estabilidad al envejecimiento al calor por templado en un armario de calentamiento a 120° C.

T A B L A 1

Estabilizador	Canti- dad % en peso	% de pérdida de peso a 230° C. en 30 min. en aire	Fragilización a 120° C. en arma- rio-estufa, días
Sin estabilizador (p. comparación)		80	después de 1 día completamente frágil
200 Poli-N-vinilpirrolidona (p. comparación)	2	7,9	1
Poli-N-vinilcaprolactama (p. comparación)	2	5,6	1
Poli-N-vinil-4-metilacetidinona	2	4,4	4
205 Poli-N-vinil-3,4-dimetilacetidinona	2	3,9	4
Poli-N-vinil-4-metilacetidinona	5	2,8	3
210 Poli-N-vinil-3,4-dimetilacetidinona	8	2,3	3



Ejemplo 2

Se mezclan íntimamente 100 partes en peso de un copolímero de acetal constituido por 98 partes en peso de trioxano y 2 partes en peso de óxido de etileno con distintas cantidades de las sustancias indicadas en la tabla 2, y cada vez, con 0,5 partes en peso de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terciobutil-fenol) y se granulan en un aparato de extrusión corriente del comercio. La estabilidad de las muestras fue determinada con granulado bajo oxígeno y la estabilidad al envejecimiento en placas prensadas de 0,5 mm. de espesor de la manera indicada en el ejemplo 1.

T A B L A 2

Estabilizador	Cantidad % en peso	Coestabi- lizador	Cantidad % en peso	Pérdida % en pe- so a	Fragili- zación a
				120° C. 230° C. en arma- en 30min.rio-estu en oxí- fa, días geno.	
230	0,1	2,2'-metilen -bis-(4-me- til-6-tercio butil-fenol)	0,5	3,2	1
	0,3	"	0,5	3,4	1
	0,5	"	0,5	2,6	1
235	0,1	"	0,5	3,5	2
	0,3	"	0,5	4,1	1
	0,5	"	0,5	3,6	1
240	0,1	"	0,5	2,4	8
	0,3	"	0,5	1,9	7
	0,5	"	0,5	1,8	7
	0,1	"	0,5	2,2	7
245	0,3	"	0,5	2,0	5
	0,5	"	0,5	2,0	4



Ejemplo 3

Se mezclaron íntimamente un copolímero de trioxano y de 4 % en peso de 1,3-dioxolano con cada vez 0,7 % en peso de 4,4'-butiliden-bis-(6-terciobutil-3-metil-fenol) y 0,2 % en peso de los estabilizadores indicados en la tabla 3. Previa granulación, se determinó la pérdida de peso de las muestras después de un calentamiento de 30 minutos al aire en 230^o C. Por la tabla, puede verse que los estabilizadores reivindicados son superiores en su efecto a la estabilización de comparación no reivindicada.

T A B L A 3

Estabilizador	Pérdida de peso en % a 230 ^o C. a los 30 minutos, en aire
260 Poli-N-vinilpirrolidona (comparación)	6,8
Poli-N-vinil-4-metil-acetidinona	3,2
Poli-N-vinil-3,4-dimetilacetidinona	4,1

Ejemplo 4

Un homopolímero de formaldehído acetilado, que había sido estabilizado con 0,7 % en peso de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terciobutil-fenol)- y 0,3 % en peso de poli-N-vinil-3,4-dimetil-acetidinona, no reveló prácticamente cambio alguno de color después de su elaboración en placas prensadas y el almacenamiento de las placas en armario de secado de circulación de aire a 120^o C. Un calentamiento a



275 230° C. de 30 minutos de una muestra estabilizada de la misma manera en un molde cerrado no produjo cambio alguno de color. La pérdida de peso de los polímeros con esta combinación de estabilizadores, era a los 30 minutos, a 230° C., en aire, del 2,8 %.

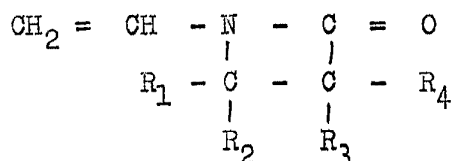
280 Los poliacetales macromoleculares estabilizados por el procedimiento de la invención son muy adecuados para la fabricación de masas termoplásticas de distintos tipos, moldeables, por ejemplo, en láminas, placas, cintas y recipientes, pudiendo ser elaborados por procedimientos corrientes, como por ejemplo por extrusión y moldeo por inyección.

285 Esta solicitud, que corresponde a la depositada en Alemania el día 25 de noviembre de 1966, con el número F 50 761 IVa/39 b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º. del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S
 = = = = =

290 1). Procedimiento de estabilización de poliacetales macromoleculares contra la simultánea acción de calor y de oxígeno mediante compuestos polímeros nitrogenados, caracterizado por el hecho de emplearse como compuestos polímeros nitrogenados un 0,05 a un 10 % en peso, referido al poliacetal, de polímeros y/o copolímeros de N-vinil-acetidinonas de la fórmula general

295



300 pudiendo ser R₁ a R₄ átomos de hidrógeno, restos alifáticos de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, restos alicíclicos y/o aromáticos.

305 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque los polímeros de derivados de N-vinil-acetidinona pueden ser obtenidos en forma de finos polvos por polimerización de las N-vinil-acetidinonas monómeras en un disolvente inerte, e incorporadas como tales en el poliacetal con mezcladoras corrientes del comercio.

310 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque la mezcla de los estabilizadores con el poliacetal puede verificarse disolviéndolos en un disolvente adecuado y fijándolos con agitación sobre el polímero, volviendo a continuación a evaporarse el disolvente.

315 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por emplearse mezclas de los compuestos polímeros nitrogenados con otros antioxidantes y/o estabilizadores a la luz.

5). "PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE POLIACETALES MACROMOLECULARES".

Esta Memoria consta de 14 hojas foliadas y mecano



320 grafiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 22 de noviembre de 1967.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'San', written below the date.