

382059

HOE 69/F 207

382059



382059

SECCION TECNICA
CLASIFICACION C
CLASE C-08
SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES ESTABILIZADOS DE MOLDEO, PARTIENDO DE POLIACETALES"

-----

Memoria descriptiva

Es conocido el procedimiento de estabilizar, mediante la adición de estabilizadores, contra la acción del calor y del oxígeno, poliacetales (polioximetilenos), es decir, homopolímeros o copolímeros del formaldehído o de oligómeros cíclicos del formaldehído, por ejemplo trioxano.

382059



10 Como estabilizadores, se emplearon por ejemplo fenoles, aminas, amidas, amidinas, hidracinas, ureas, tioureas y poliamidas. El efecto estabilizador de estas sustancias es debido a su capacidad de absorber los aldehidos y sus productos secundarios que se forman en la ruptura de cadena térmica, de bloquear los centros activos que se producen en el polímero y de impedir, así, una despolimerización.

15 La eficacia de dichas sustancias es muy distinta. Los derivados de hidracina, de urea o de tiourea no poseen sino un efecto estabilizador mínimo contra el calor y el oxígeno. Aún cuando, en sí, constituyen excelentes medios antioxidantes, los estabilizadores de amina provocan, sin embargo, una coloración parda o negra de los poliacetales. También los conocidos estabilizadores fenólicos conducen, en parte, a cambios de color, otros se difunden fácilmente fuera del polímero o se salen de éste por disolución, con lo cual la estabilidad de los productos estabilizados con dichos fenoles resulta empeorada en caso de solici-  
20 ción térmica y/o de contacto con disolventes.

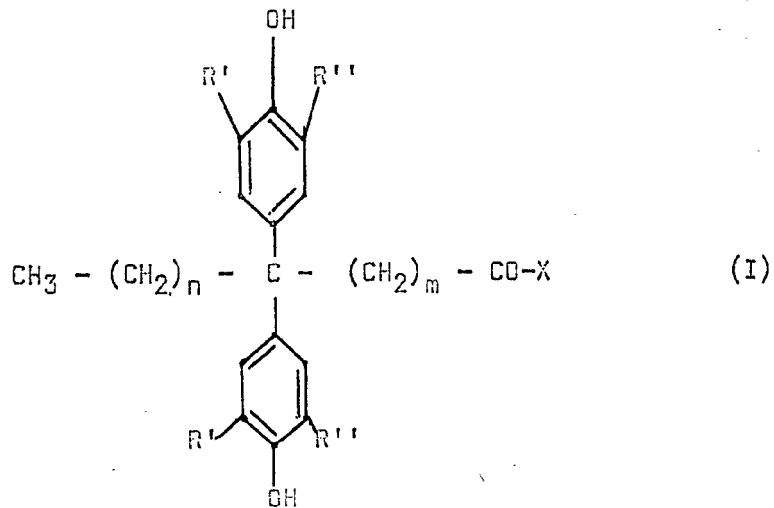
25 Ahora bien, se ha comprobado que los poliacetales pueden ser perfectamente estabilizados contra la oxidación y la desintegración térmica con ésteres de ácido bis(hidroxifenil)-alcánico o amidas de ácido bis(hidroxifenil)-alcánico.  
30

382059



El empleo, como estabilizadores de poliolefinas, de compuestos de ácido bis (hidroxifenil)-alcánico es ya conocido (véase la Memoria de la Patente alemana 1.163.017). Sin embargo, no era de esperar que estos estabilizadores fuesen particularmente adecuados para los poliacetales, ya que las poliolefinas y los poliacetales son químicamente muy distintos y se distinguen mucho entre sí, en general, en lo que concierne a la desintegración y a la estabilización.

El objeto de la presente invención constituye el procedimiento de obtención de materiales estabilizados de moldeo de poliacetales, caracterizado por formarse a base de un contenido del 0,05 a 5, y preferiblemente del 0,1 a 2 % en peso, referido al polímero, de compuestos de la fórmula (I) y/o de compuestos de la fórmula (II)

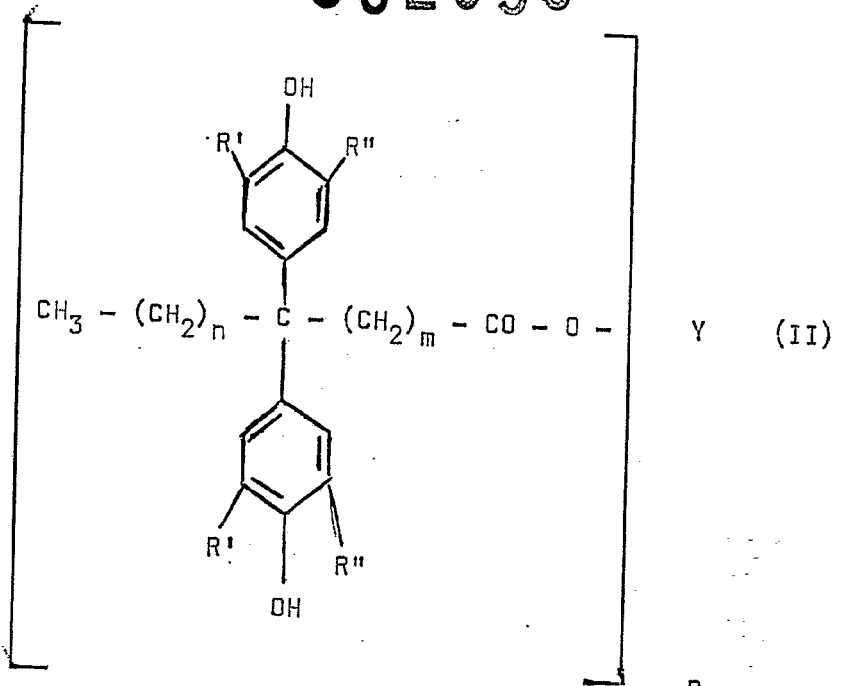


382059



60

65



donde R' y R'' son iguales o distintos y representan cada vez un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo alifático con 1 a 18, y preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, n y m son iguales o distintos y representan en cada caso cero o una cifra entera de 1 a 8, y preferiblemente 1 ó 2, X es un grupo alcoxi con 1 a 18, y preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono o un grupo amínico que puede estar sustituido con un resto monovalente de hidrocarburo con 1 a 18 y preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, Y representa un resto de hidrocarburo alifático bi- a hexavalente con 2 a 12, y preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, que puede contener además de 1 a 6, y preferiblemente de 1 a 3 grupos hidroxílicos, y p es una cifra entera de 2 a 6, y preferiblemente de 2 a 4.

80

382059



1970

Los compuestos de ácido bis(hidroxifenil)-alcá  
nico son superiores a los fenoles hasta aquí conocidos co  
mo estabilizadores de poliacetales, ya que ni se salen de  
los polímeros por difusión, en caso de carga térmica, ni  
85 pueden ser separados de los polímeros con los disolven-  
tes corrientes. Gracias a ello, los materiales de moldeo  
estabilizados según la invención son estables incluso en  
caso de prolongado empleo a elevadas temperaturas o de con  
tacto con disolventes, conservando sus buenas propiedades  
90 mecánicas.

Otra ventaja es que los compuestos de ácido bis  
(hidroxifenil)-alcánico empleados según la invención son  
compuestos incoloros que, contrariamente a la mayoría de  
los estabilizadores fenólicos conocidos, no cambian el co  
95 lor de los poliacetales, o lo cambian solo relativamente  
poco, incluso en caso de una prolongada influencia de ca-  
lor, luz, agua o medios alcalinos.

Son adecuados compuestos de ácido bis(hidroxife  
nil)-alcánico, por ejemplo, los ésteres metílico, etílico,  
100 isopropílico, butílico, octílico y dodecílico del  
ácido 3,3-bis(4'-hidroxifenil)-butánico,  
ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-metil-fenil)-butánico,  
ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico,  
ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3', 5'-dimetil-fenil)-butánico,  
105 ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3', 5'-diisopropil-fenil)-butáni

382059



co, y

ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-metil-5'-terciobutil-fenil)-butánico y, además, los ésteres metílico, butílico y octílico del

110 ácido 4,4,-bis(4'-hidroxi-fenil)-pentánico y

ácido 4,4-bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-pentánico, y además la

butilamida de ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico, anilida de ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terciobu

115 til-fenil)-butánico, y octilamida de ácido 4,4-bis(4'-hidroxi-fenil)-pentánico, así como el éster glicólico de ácido bis

$\sqrt{3,3}$ -bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico, éster butan-1,4-diólico de ácido bis  $\sqrt{3,3}$ -bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico,

120 éster decan-1,10-diólico de ácido bis  $\sqrt{3,3}$ -bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico,

éster 2,2-dimetilpropan-1,3-diólico de ácido bis  $\sqrt{3,3}$ -bis(4'-hidroxi-3', 5'-dimetil-fenil)-butánico,

125 éster glicólico de ácido bis  $\sqrt{4,4}$ -bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-pentánico y

éster pentaeritrílico de ácido tetrakis  $\sqrt{3,3}$ -bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico.

Son particularmente adecuados los ésteres y las amidas de ácidos 3,3-bis(hidroxifenil)-butánico y de ácidos 4,4-bis(hidroxifenil)-pentánico sustituidos por alquilo de

130

382059



manera simple o doble en el núcleo, debiéndose entender como sustituyentes de alquilo, preferiblemente, los restos alifáticos de alquilo con 1 - 4 átomos de carbono.

135 La eficacia de los derivados de ácido bis(hidro-  
xifenil)-alcánico empleados según la invención puede ser  
aumentada todavía más mediante adición de un 0,01 a 5 % en  
peso, y preferiblemente, 0,1 a 2 % en peso, referido al po-  
liacetil, de coestabilizadores conocidos, como óxidos o hi-  
140 dróxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo óxido o  
hidróxido de calcio, sales metálicas de ácidos grasos mono-  
o polivalentes, por ejemplo ricinoleato de calcio, aminas  
o amidas alifáticas, por ejemplo dicianidamida. En combina-  
ción con estos coestabilizadores, se produce un intenso  
efecto sinérgico. Los materiales de moldeo estabilizados  
145 según la invención pueden además, en caso de necesidad, ser  
mejorados mediante la adición de estabilizadores a la luz  
conocidos, por ejemplo derivados de benzofenona, acetofeno-  
na o derivados de triacina, empleados en una cantidad de  
0,01 a 2, y preferiblemente de 0,1 a 1 % en peso.

150 Los estabilizadores son mezclados en el poliace-  
tal en forma de polvo con mezcladoras corrientes, por ejem-  
plo mezcladoras en seco, o son disueltos en un disolvente  
apropiado, por ejemplo metanol, acetona, cloruro de metile-  
no, y aplicados mediante agitación sobre el polímero. A  
155 continuación, se vuelve a evaporar el disolvente.

382059



Los poliacetales que pueden ser estabilizados según la invención son homopolímeros del formaldehído o de oligómeros cíclicos del formaldehído, por ejemplo trioxano, cuyos grupos hidroxílicos terminales están bloqueados por esterificación o eterificación, y los copolímeros del formaldehído o de oligómeros cíclicos del formaldehído, preferiblemente trioxano, que poseen en la cadena de valencia principal grupos oxialquilénicos con cuando menos dos, y preferiblemente de dos a cuatro, átomos contiguos de carbono. La proporción del comonomero en los copolímeros es del 0,1 al 50 % en peso, y preferiblemente del 0,1 al 15 % en peso.

Como compuestos adecuados para la copolimerización catiónica con formaldehído u oligómeros cíclicos del formaldehído, preferiblemente trioxano, se emplean, ante todo, éteres cíclicos y/o acetales cíclicos y/o poliacetales lineales. Prevalentemente, son adecuados los éteres cíclicos con 3 a 5 miembros del anillo, preferiblemente epóxidos, por ejemplo óxido de etileno y epíclorhidrina, y además los acetales cíclicos con 5 a 11, y preferiblemente 5 a 8 miembros del anillo, especialmente los formales cíclicos de  $\alpha, \omega$ -dioles con 2 a 8, y preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono en la cadena, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por un átomo de oxígeno a intervalos de 2 átomos de carbono, por ejemplo 1,3-dioxolano,

382059



1,3-dioxepano y 1,3,6-trioxocano, así como los poliformales lineales, por ejemplo polidioxolano.

185 Como éteres cíclicos, se emplean, además, óxido de propileno; óxido de estireno, óxido de ciclohexano, oxaciclobutano, éter fenilglicidílico y éter diglicidílico de butandiol, mientras que, como formales cíclicos, se emplean el 4-clorometil-1,3-dioxolano, 1,3-dioxonano y 1,3-dioxaciclohepteno-(5).

190 Los poliacetales empleados según la invención son macromoleculares; los valores de su viscosidad específica reducida (valores VER  $\eta_{red}$ ), medida a 140° C. en una solución al 0,5 % en peso del polímero en  $\gamma$ -butirolactona con adición de un 2 % en peso de difenilamina como estabilizador, oscilan entre 0,3 y 3,0 dl/g, y preferiblemente entre 0,5 y 2 dl/g.

195 El examen de la estabilidad de los poliacetales contra el calor y la oxidación se verificó mediante determinación de la pérdida de peso de una muestra de granulado despues de 45 y respectivamente de 120 minutos a 230° C. al  
200 aire. Para determinar los valores de color y las estabilidades del color, se hicieron con los distintos granulados de las muestras unas plaquitas redondas de muestra de color de un espesor de 2,5 mm y de un diámetro de 4,5 cm, y se midieron sus valores amarillos en un colorímetro diferencial antes y despues de un almacenamiento de 10 días a 120° C. en  
205

382059



armario secador con circulación de aire, y respectivamente en agua hirviendo.

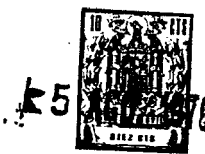
210 La estabilidad al envejecimiento fue determinada mediante la comprobación del cambio de algunas propiedades mecánicas de barras de muestra en forma de probeta normalizada, después de un almacenamiento de 3 meses a 120° C. en armario secador con circulación de aire.

215 Los materiales de moldeo según la invención pueden ser elaborados, como materias sintéticas termoplásticas, por inyección, extrusión, extrusión por soplado, hilado en estado de fusión o embutición profunda. Son adecuados para la fabricación de piezas semielaboradas y elaboradas, como cuerpos de forma, por ejemplo cintas, barras, cerdas, hilos, fibras, placas, películas, láminas, tubos o 220 tubos flexibles, así como artículos domésticos, por ejemplo tazas o copas, y piezas de máquinas, por ejemplo cajas o ruedas dentadas.

Ejemplo 1 a 7

225 Se mezcló íntimamente homopolímero de formaldehído acetilado (valor VER  $\eta$ : 0,9 dl/g) cada vez con un 1,0 % en peso de los compuestos indicados en la Tabla 1 en una mezcladora rápida (aprox. 1500 r.p.m.). Después de la granulación, se determinó la pérdida de peso de las muestras después de un calentamiento al aire a 230° C. durante 45 y 230 120 minutos. Por la Tabla, puede verse que los estabiliza-

382059



dores empleados según la invención son netamente superiores, en su efecto, a los estabilizadores conocidos (ejemplos 2 y 3).

T a b l a -1-

Ejemplo	Estabilizador	Cantidad (% en peso)	Pérdida de peso a 230°C. en aire después de 45 min. (%)   120 min. (%)	
235	1 sin estabilizador	-	60	80
240	2 2-n-octilmercapto 4,6-bis(4'-hidroxi- -3',5'-diterciobu- tilfenoxi)-1,3,5- triazina	1,0	14,9	37,3
	3 bis(2-hidroxi-3- terciobutil-5-me- til-fenil)-metano	1,0	19,2	27,6
245	4 butilamida de áci- do 3,3-bis(4'-hi- droxi-3'-terciobu- til-fenil)-butáni- co	1,0	3,4	10,9
	5 octilamida de áci- do 3,3-bis(4'-hi- droxi-3'-terciobu- til-fenil)-butáni- co	1,0	4,2	13,2
250	6 anilida de ácido 3, 3-bis(4'-hidroxi- 3'-terciobutil-fenil- -butánico	1,0	7,2	16
	7 amida de ácido 4,4- bis(4'-hidroxi-3'- metil-5'-isopropil)- -pentánico	1,0	3,6	11,2

Ejemplo 8 a 17

255

Se mezclaron íntimamente 100 partes en peso de

382059



260 un copolímero de 98 % en peso de trioxano y 2 % en peso  
de óxido de etileno (valor VER : 0,78 dl/g) con los com  
puestos indicados en la Tabla 2, en las concentraciones  
indicadas en cada caso, en una mezcladora rápida (aprox.  
1500 r.p.m.), y se granularon en una máquina de extrusión  
corriente del comercio. Después del secado, se prepara  
ron con el granulado placas prensadas redondas de un es  
pesor de 2,5 mm y de un diámetro de 4,5 cm.; a continua  
ción, se determinó el cambio de color de dichas placas  
265 después de un almacenamiento de 10 días en armario seca  
dor de circulación de aire a 120° C. y en agua hirviendo  
con un aparato "Colormaster" de la Firma Manufacturing  
Engineering and Equipment Corp., Hatboro, Pennsylvania  
(USA). Las muestras de los materiales de moldeo según la  
270 invención revelaron valores amarillos notablemente infe  
riores a los de las muestras de comparación (Ejemplos 8  
a 11).



382059

25



T a b l a -2-

Ejem plo	Estabilizadores	Cantidad		Valor de amarillo	
		(% en peso)	antes	despues de un alma cenamiento de 10 días	en agua hir viendo
275	Bis(2-hidroxi-3-terciobutil-5-metil-fenil)-metano	0,5	1,0	78	86
	Ricinoleato de calcio	0,1			
	4,4-bis(2'-hidroxi-3'-terciobutil-6'-metil-fenil)-butano	1,0	-1,0	124	78
	Ricinoleato de calcio	0,1			
280	Bis-(3- $\alpha$ -metil-ciclohexil-5-metil-2-hidroxifenil)-metano	1,0	17,0	173	120
	Ricinoleato de calcio	0,1			
	Bis(2-hidroxi-3-terciobutil-5-metil-fenil)-metano	0,5	3,0	99,2	78
	Hidróxido de calcio	0,1			
285	Ester isopropílico de ácido 3,3-bis(4'-hidroxil-3'-terciobutil-fenil)-butánico	1,0	-1,0	30	25
	Hidróxido de calcio	0,1			
	Ester isopropílico de ácido 3,3-bis(4'-hidroxil-3'-terciobutil-fenil)-butánico	0,7	-1,6	31	28
	Diciandiamida	0,1			
290	Ester glicólico de ácido bis(3,3-bis(4'-hidroxil-3'-terciobutil-fenil)-butánico)	1,0	1,0	7,5	17
	Ricinoleato de calcio	0,1			

382059



T a b l a -2-

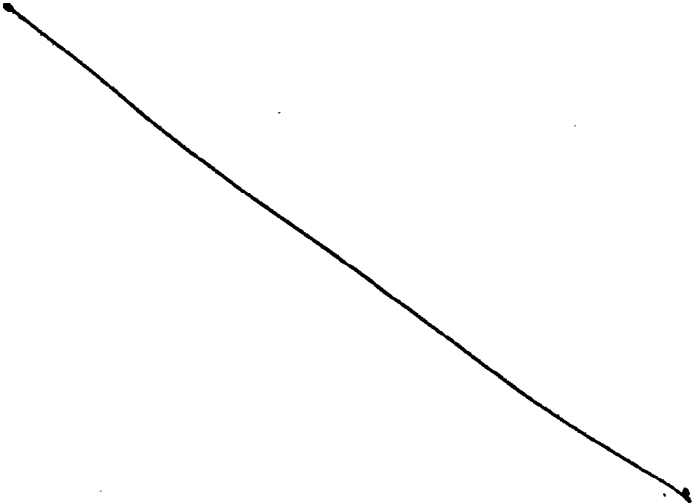
295	Ejemplo	Estabilizadores	Cantidad (% en peso) antes	Valor de amarillo después de un alma cenamiento de 10 días en aire en agua hir a 120°C viendo		
300	15	Ester 2,2-dimetilpropan-1,3-diolico de ácido bis /3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terciobutilfenil)-butánico	1,0	0,5	12,5	32
		Hidróxido de calcio	0,1			
	16	Ester pentaeritrítico de ácido tetrakis /3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico	1,0	0,2	6,6	10
305		Oxido de calcio	0,1			
	17	Ester metílico de ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-terciobutil-fenil)-butánico	0,5	0,3	25,5	20
		Diciandiamida	0,1			

382059<sup>#5</sup>



Ejemplos 18 y 19

310                    Se mezcló íntimamente con las combinaciones de  
estabilizador indicadas en la Tabla 3 un copolímero del  
98 % en peso de trioxano y 2 % en peso de óxido de eti-  
leno (valor VER : 0,85 dl/g) y se granuló en una prensa  
de extrusión corriente del comercio. Con los granulados,  
315                    se hicieron en una máquina de moldeo por inyección, de  
émbolo en forma de tornillo sin fin, barras de tracción y  
placas de 70 x 70 x 4 mm. De las placas, se obtuvieron  
las barras normalizadas necesarias para el examen de la  
resistencia al choque, las cuales, juntamente con las ba-  
320                    rras de tracción, fueron almacenadas durante 3 meses en  
armario de secado a 120°C. Los valores medidos antes y  
después de la sollicitación térmica están recogidos en la  
Tabla 3; mostrando claramente la superioridad de los es-  
tabilizadores empleados según la invención sobre los fe-  
325                    noles conocidos. La determinación de la resistencia a la  
rotura y del alargamiento de rotura se verificó según  
DIN 45 455; la resistencia al choque fue determinada se-  
gún DIN 53 453.



T a b l a 3

Ejemplo	Estabilizador	Cantidad (% en peso)	Cambio de propiedades por envejecimiento termico a 120 <sup>o</sup> C. Resistencia a la rotura antes de 90 d	Alargamiento de rotura, % antes de 90 d	Resistencia al choque (cmkp/cm <sup>2</sup> ) antes de 90 d	sin rotura	sin rotura
330							
335	18 Ester glicólico de ácido bis(3,3-bis(4'-hidroxibutánil)-fenil)-butánico/ Poli(N-vinil-N-metil-formamida)	0,5	633	23	638	15	sin rotura
340	19 (comparativo) Bis(2-hidroxi-3-terciobutil-5-metil-fenil)-metano Poli(N-vinil-N-metil-formamida)	0,5 0,1	630	24	350	4	sin rotura

382059



1970



345

Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 37 661.5, y tiene prioridad de 24 de julio de 1.969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

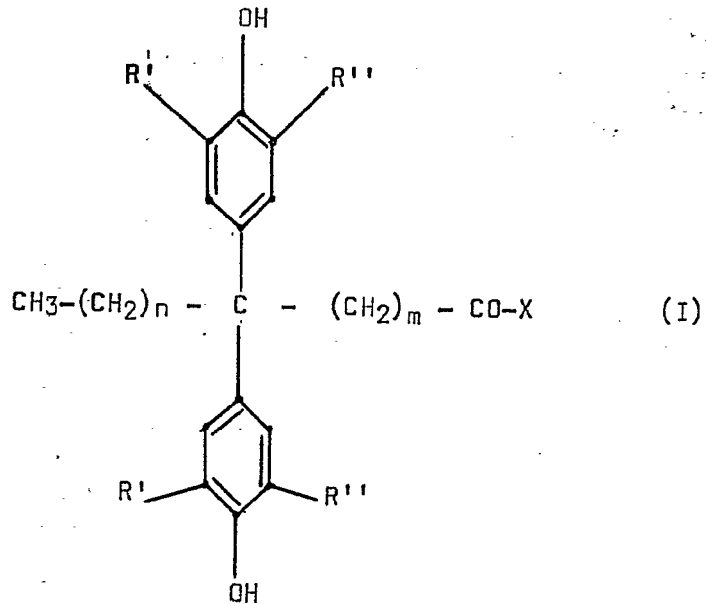
350

REIVINDICACIONES

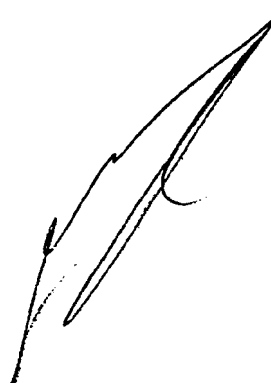
355

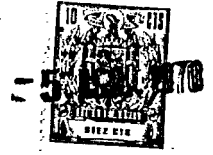
1). Procedimiento de obtención de materiales estabilizados de moldeo partiendo de poliacetales, caracterizado por constituirse a base de un 0,05 a 5 % en peso, referido al polímero, de compuestos de la fórmula (I) y/o compuestos de la fórmula (II)

360



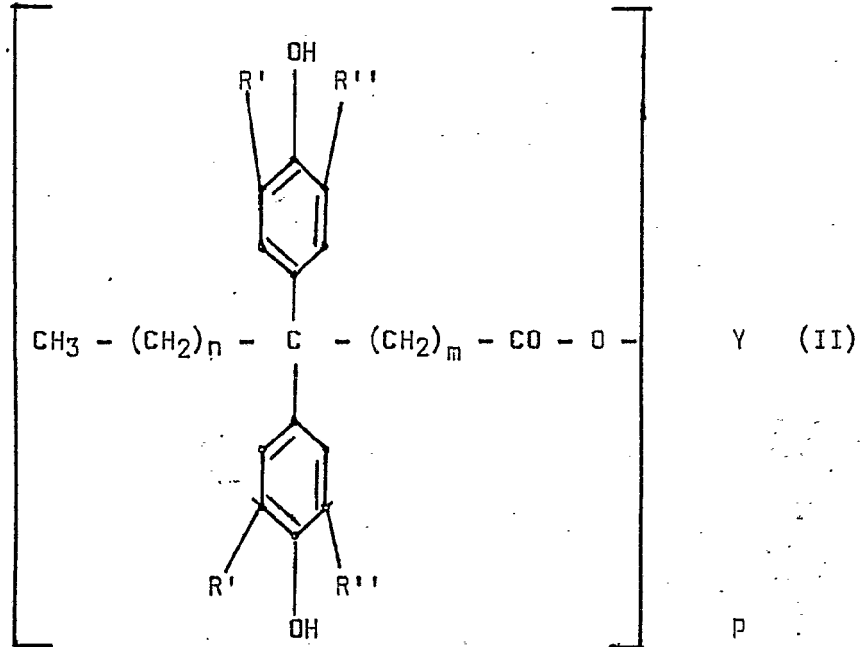
365





370

375



380

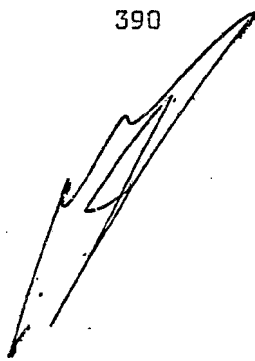
385

390

donde R' y R'' son iguales o distintos y representan cada vez un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo alifático con 1 a 18 átomos de carbono, n y m son iguales o distintos y representan cada vez cero o una cifra entera de 1 a 8, X es un grupo alcofílico con 1 a 18 átomos de carbono o un grupo amínico que puede estar sustituido con un resto monovalente de hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono, Y representa un resto de hidrocarburo alifático bivalente a hexavalente con 2 a 12 átomos de carbono, que puede contener de 1 a 6 grupos hidroxílicos libres, y p es una cifra entera de 2 a 6.

2). Procedimiento según la reivindicación

1), caracterizado por que, como poliacetales se emplean





copolímeros de trioxano y de éteres cíclicos y/o acetales cíclicos, y/o poliacetales lineales.

395 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por que como poliacetales se emplean copolímeros de trioxano y de óxido de etileno.

400 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque como compuestos de la fórmula (I) o (II), se emplean ésteres o amidas de ácidos 3,3-bis (hidroxifenil)-butánico o ácidos 4,4-bis(hidroxifenil)-pentánicos sustituidos por alquilo en el núcleo.

405 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizados por entrar en su constitución además de compuestos de la fórmula (I) y/o compuestos de la fórmula (II), 0,01 a 5 % en peso, referido al polímero, de uno o varios estabilizadores conocidos contra el calor y/o la oxidación.

410 6). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES ESTABILIZADOS DE MOLDEO, PARTIENDO DE POLIACETALES"

Esta Memoria consta de 19 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de julio de 1.970

bo