

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51212

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11. XII. 1962 r. (P 100 271)

Pierwszeństwo: 14. XII. 1961 r. Włochy

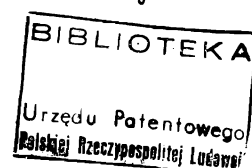
Opublikowano: 20. VII. 1966

Kl. ~~39b, 22/10~~

39 b⁵, 51/60

MKP C 0819 51/60

UKD



Współtwórcy wynalazku: Ibrahim Dakli, Dario Grazioli, Nino Oddo

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Trwała termicznie kompozycja składająca się z polioksymetylenu i związku stabilizującego

1

Wynalazek dotyczy termicznie stabilizowanych kompozycji opartych na wielkocząsteczkowych polioksymetylenach, to znaczy polimerach formaldehydu.

Polioksymetyleny ulegają w wysokim stopniu termicznemu rozpadowi; w temperaturze topnienia lub wyższej następuje depolimeryzacja do monomeru. Procesy zniszczenia łańcuchów polioksymetylenowych zachodzą według różnych mechanizmów:

1) Depolimeryzacja zaczyna się od końcowych grup wodorotlenowych łańcucha, prowadząc w rezultacie do oderwania cząsteczek formaldehydu.

2) Zaatakowanie grup metylenowych polimeru przez tlen z utworzeniem grup nadtlenkowych, po czym następuje przerwanie wiązań acetalowych łańcucha;

3) Hydroliza kwasowa grup C-O-C łańcucha za pomocą jonów wodoru. To działanie może być również spowodowane przez formaldehyd uwolniony za pomocą mechanizmu 1) i 2), utleniony powietrzem do kwasu mrówkowego.

W celu polepszenia termicznej trwałości polioksymetylenów i umożliwienia przez to ich praktycznego wykorzystania należy stabilizować końcowe grupy wodorotlenowe w łańcuchu, które blokuje się za pomocą reakcji z mniej ruchliwymi grupami. Do tego celu stosuje się różne metody, takie jak estyfikacja lub eteryfikacja. Otrzymywane polimery jednakże nie posiadają odpowied-

2

nio wysokiej trwałości termicznej, ponieważ mechanizm rozpadu 2) i 3) jest jeszcze możliwy. Stosuje się również różne organiczne substancje do stabilizacji polioksymetylenów.

5 Dobrze wyniki na ogół otrzymuje się stosując zwykle przeciwutleniacze (aromatyczne aminy, fenole itd) wraz z substancjami zdolnymi do blokowania innego mechanizmu rozpadu. Z substancji tych są znane na przykład poliamidy, poliuretany, mocznik itd.

15 Stwierdzono nieoczekiwanie, że przez dokładne zmieszanie polioksymetylenu ze związkiem takim jak biuret, poliuret, tiobiuret, politiuuret lub ich podstawione pochodne, w znacznym stopniu zwiększa się trwałość polimeru w wysokich temperaturach. W obecności jednego z tych stabilizujących związków i małej ilości zwykłego aminowego lub fenolowego przeciwutleniacza, odporność polimerów na termiczny rozpad jest wyższa od utrzymywanej za pomocą mocznika lub zwykłego układu stabilizującego w takim samym stężeniu. Ponadto substancje stabilizujące są skuteczne nawet w bardzo niskich stężeniach.

25 Poliurety można otrzymywać z mocznika przez usunięcie amoniaku w obecności chlorku tionylu (COCl_2). W porównaniu z mocznikiem, którego rozpad rozpoczyna się w temperaturze 132°C wykazują one zaletę trwałości w wyższych temperaturach ($\geq 186^\circ\text{C}$).

Stabilizujące związki według wynalazku można wprowadzać do polimeru każdą ze znanych metod odpowiednich do otrzymywania jednolitej dyspersji sproszkowanego produktu w polimerze. Proces można prowadzić w temperaturze pokojowej w mieszalniku do proszków lub w temperaturze wyższej od temperatury topnienia polimeru w mieszalniku walcowym lub w wyciśnarce śrubowej. Inna metoda polega na rozpuszczeniu stabilizatorów według wynalazku, w odpowiednim rozpuszczalniku i nasycaniu polimeru otrzymanym roztworem i wysuszeniu polimeru.

Związek stabilizujący można dodawać w ilości nie wyższej od 10% wagowych polimeru i nie mniejszej od 0,01% wagowego.

Kompozycje polioksymetylenowe według wynalazku mogą zawierać zwykły przeciwutleniacz typu aminy lub fenolu w ilości 0,01 — 5% wagowych w stosunku do polimeru.

Kompozycje te, jeżeli to jest pożądane, mogą zawierać również inne dodatki, takie jak plastyfikatory, pigmenty i inne stabilizatory takie jak np. stabilizatory przeciw rozpadowi wywołanemu promieniami UV.

Termiczny rozpad polimerów stabilizowanych związkami stabilizującymi według wynalazku oznaczono przez umieszczenie około 0,1 g produktu w piecu o temperaturze 200°C w obecności powietrza i pomiar utraty ciężaru próbki po 30 minutach i po 60 minutach. Wyniki prób wyrażono oznaczając przez K'_{200} procentowy ubytek ciężaru polimeru po 30 minutach i przez K''_{200} odpowiedni ubytek ciężaru po 60 minutach. Dane dotyczące lepkości odnoszą się do roztworów polimeru w dwumetyloformamidzie o stężeniu 0,5 g/100 cm³ w temperaturze 150°C w obecności dwufenyloaminy (1 g/100 cm³).

Wyniki oznaczenia wyrażone przez lepkość właściwą określa się następującym wzorem:

$$\text{lepkość właściwa} = \frac{\ln \text{lepkości względnej}}{C}$$

w którym lepkość względna jest stosunkiem lepkości roztworu do lepkości rozpuszczalnika, a C oznacza stężenie roztworu w g/100 cm³.

Stosowane polimery formaldehydowe są stałymi wielkocząsteczkowymi polimerami o długich sekwencjach jednostek $-(CH_2O)-$ w łańcuchu polimeru, o lepkości właściwej co najmniej 0,3, otrzymanym w znany sposób z wodnego roztworu formaldehydu, z bezwodnego formaldehydu lub z trioksanu.

Stabilizowane kompozycje według wynalazku są szczególnie odpowiednie do produkcji błon, włókien, przedmiotów formowanych metodą wytłaczania, wtrysku lub innymi znanymi metodami.

Następujące przykłady, w których skróty DFA i BB odpowiednio oznaczają dwufenyloaminę i 4,4-butyldieno-bis-(6-III-rzędowy butylo-3-metylofenol) wyjaśniają wynalazek bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. Dwuwodorotlenek polioksymetyleny, wytworzony przez polimeryzację bezwodnego formaldehydu w bezwodnym rozpuszczalniku węglowodorowym w znany sposób, acetylo-

wano w obecności bezwodnika octowego i rozpuszczalnika węglowodorowego. Próbkę otrzymanego dwuocanu polioksymetyleny traktowano stabilizatorami wymienionymi w tablicy I przez wymieszanie proszków w młynie w ciągu 30 minut. Lepkość właściwa polimeru przed i po traktowaniu w młynie wynosiła 0,69.

Następnie próbkę poddano w sposób wyżej opisany, obróbce cieplnej w temperaturze 200°C. Wyższa trwałość próbek zawierających biuret jest oczywista.

Tablica 1

Dwuocan polioksymetyleny: lepkość właściwa 0,69. Straty ciężaru w procentach w temperaturze 200 C po 30 i 60 minutach.

Próbka	K'_{200} %	K''_{200} %
1. polimer bez dodatków	41	77
2. polimer + 0,5% DFA	9	26
3. polimer + 0,5% BB	10	38
4. polimer + 1% mocznika + + 0,5% BB	9,5	12
5. polimer + 1% biuretu + + 0,5% BB	1,2	3,4
6. polimer + 1% biuretu + + 0,25% DFA	1,4	2,8
7. polimer + 0,5% biuretu + + 0,5% DFA	1,7	3,3

Przykład II. Dwuwodorotlenek polioksymetyleny otrzymany sposobem z przykładu I, acetylowano w obecności bezwodnika octowego. Otrzymany dwuocan polioksymetyleny zmieszano z 2% stałego czterouretu i 0,5% stałego DFA. Drugą próbkę zmieszano z 3% stałego czterouretu i 0,5% stałego BB. Mieszanie obu kompozycji prowadzono za pomocą mieszałki. Lepkość właściwa każdego polimeru wynosiła 0,65.

Wyniki termicznego rozkładu w temperaturze 200°C podane w tablicy 2.

Tablica 2

	K'_{200} %	K''_{200} %
Próbka bez dodatku	39	70
próbka + 2% czterouretu + + 0,5% DFA	3,2	3,7
próbka + 3% czterouretu + + 0,5% BB	2,3	3,0

Przykład III. Próbkę dwuwodorotlenku polioksymetyleny otrzymano przez polimeryzację formaldehydu w wodnym roztworze w obecności wstępnie uformowanego polimeru jako fazy stałej. W temperaturze 20°C wodny roztwór o wartości pH 10, zawierający 10% wagowych formaldehydu i 40% mrówczanu sodowego wprowadzono w zetknięcie z polioksymetylenem, przy czym stosunek produktu stałego do cieczy wynosił 1:2. Doprowadzano w sposób ciągły 51%-owy roztwór wodny formaldehydu i mrówczanu sodowego, ażeby utrzymać stałe stężenie formaldehydu i mrówcza-

nu w fazie ciekłej. Stężony roztwór wodorotlenku sodowego dodawano w sposób ciągły, ażeby utrzymać stałą wartość pH w fazie ciekłej. Pewną ilość produktu stałego i cieczy w stosunku jaki występuje w fazie reakcyjnej, równą ilość substancji doprowadzanych, usuwa się metodą ciągłą. Otrzymany polioksymetylen wysuszono i acetylowano jak w przykładzie II.

Otrzymany dwuocian polioksymetylenu traktowano roztworem biuretu i BB w etanolu. Zastosowano taką ilość roztworu, żeby zawierał 1% biuretu i 0,5% wagowo BB w stosunku do polimeru. Następnie alkohol odparowano utrzymując próbkę w temperaturze 65°C w próżni, w ciągu 4 godzin. Sam polimer ma lepkość właściwą 0,69. Wyniki termicznego rozkładu w temperaturze 200°C podane są w tablicy 3.

Tablica 3

	K' 200 %	K'' 200 %
Próbka bez dodatku	25	50
próbka + 1% biuretu + 0,5% BB	1,8	2,0

Przykład IV. Do dwuocianu polioksymetylenu — wytworzonego jak w przykładzie III — dodano 1% fenylomonotiobiuretu o wzorze $C_6H_5-NH-CO-NH-CS-NH_2$ i 0,25% DFA. Mieszanie prowadzono w mieszalniku do proszków. Lepkość właściwa polimeru wynosiła 0,65. Wyniki termicznego rozkładu w temperaturze 200°C są podane w tablicy 4.

Tablica 4

	K' 200 %	K'' 200 %
Próbka bez dodatku	30	56
próbka + 1% fenylomonotiobiuretu + 0,25% DFA	1,5	3,0

Zastrzeżenie patentowe

1. Trwała termicznie kompozycja, składająca się z polioksymetylenu i związku stabilizującego, **znamienna tym**, że jako związek stabilizujący zawiera związek wybrany z grupy obejmującej biuret, poliurety, tiobiuret, politiourety i ich N-podstawione pochodne, w ilości 0,01—10% wagowych w stosunku do polimeru.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że oprócz biuretu i poliuretów lub tiobiuretu i politiouretów zawiera również przeciwutleniacz typu aminy lub fenolu, w ilości 0,01—5% wagowych w stosunku do polimeru.
3. Kompozycja według zastrz. 1 i 2, **znamienna tym**, że zawiera polioksymetylen o lepkości właściwej 0,3 lub wyższej, oznaczonej w dwumetyloformamidzie w temperaturze 150°C, przy stężeniu 0,5% wagowego.
4. Kompozycja według zastrz. 1—3, **znamienna tym**, że zawiera polioksymetylen, w którym końce łańcucha są blokowane grupami acylową lub eterową.
5. Kompozycja według zastrz. 1—4, **znamienna tym**, że zawiera plastyfikatory, pigmenty oraz znane stabilizatory.