

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. 15713/15867.
=====

282547

10 NOV. 1926



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de composiciones
" de polioximetileno ".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en:
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a composiciones que contengan polímeros de óximetileno de peso molecular elevado.

Los polímeros de oximetileno de peso molecular elevado, son polímeros sólidos en los que

5.

16 NOV.



.. 2 ..

282547

- de cada 100 unidades de la cadena polímera más de 50 tienen la estructura $\text{-OCH}_2\text{-}$. Los polímeros preferidos contienen, como mínimo 85 y en general por lo menos 95 de estas unidades por cada 100 unidades de
5. la cadena polímera. Estos polímeros se preparan normalmente por la polimerización o copolimerización de formaldehído/^ode uno de sus polímeros inferiores, tal como trioxano (que es el trímero cíclico de formaldehído o un α -polioximetileno.
10. La preparación de homo-poliximetileno se describe, por ejemplo, en las patentes inglesas 748.836 y 753.299, y la preparación de polímeros de oximetileno de peso molecular elevado que contengan otras unidades en la cadena polímera, se describe en
15. las patentes inglesas 807.589 (en la que el formaldehído se polimeriza en presencia de polímeros previamente formados para proporcionar copolímeros bloque) y 903.668 que describe la copolimerización de trioxano con determinados éteres cíclicos. Los polímeros de
20. óximetileno de peso molecular elevado, que contienen otras unidades en la cadena polímera, se describen también en las solicitudes de patente, pendientes de resolución, de los mismos solicitantes, n^o 44006, 44818, 44819, 44822 y 44997 de 1.961, y 474, 5573,
25. 6045, 6.184, 7.370, 9.124 y 20.173 de 1.962.
- Los polímeros de oximetileno tal como se producen, terminan generalmente en un grupo hidroxilo por lo menos en uno de los extremos de la cadena polímera y, algunas veces, en ambos, en cuyo caso pueden denominarse glicoles polímeros de oximetileno.
- 30.

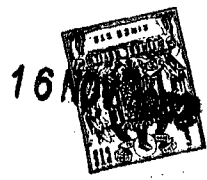


282547

- Estos polímeros terminados en hidroxilo, son inestables ante el calor y al calentarlos se presenta la despolimerización, empezando a partir del extremo de la cadena, por lo que puede denominarse acción de "desabrochado".
5. En el caso de homopolioximetilenos, el polímero se descompone finalmente por completo. En el caso de los copolímeros de óximetileno, el desabrochado se detendrá generalmente al llegar a la primera unidad extraña de la cadena. Tanto en los
10. homopolímeros como en los copolímeros, este desabrochado puede impedirse en alto grado sustituyendo los grupos finales vulnerables de hidroxilo de las cadenas por grupos extremos más estables, por ejemplo, carboxilato, éter o uretano, como grupos finales. Estos
15. pueden obtenerse haciendo reaccionar los polímeros terminados en hidroxilo, con por ejemplo anhídridos de ácidos alcoholes, acetales, éteres, isocianatos o epóxidos, o formando el polímero en presencia de un compuesto tal como un anhídrido de ácido o un acetal
20. que actúan, a la vez, como agente de transferencia de cadenas y dejen grupos extremos adecuados para la terminación de las cadenas polímeras. Los polímeros de oximetileno que contengan estos grupos extremos formados y los que se forman por degradación parcial de
25. los copolímeros, están también comprendidos en la denominación de "polímeros de oximetileno de peso molecular elevado".

Los polímeros de oximetileno del tipo descrito, pueden degradarse por fisión auto-oxidativa en la que las cadenas polímeras se rompen en uno o más

30.



282547

puntos intermedios de su longitud.

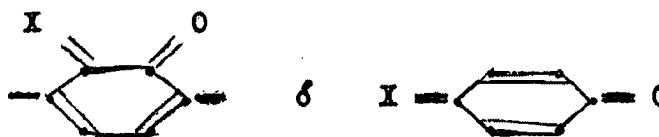
Esto puede ocurrir, por ejemplo, a temperaturas elevadas en una atmósfera oxidante.

Estas condiciones pueden encontrarse durante el tratamiento del polímero o mientras se utiliza en aplicaciones en las que se utiliza su elevado punto de reblandecimiento. Un objeto de este invento es proporcionar composiciones de polímeros de oximetileno que tengan una tendencia reducida a degradarse por fisión autooxidativa.

Se ha comprobado que si un polímero de oximetileno se mezcla con un compuesto quinonoide como estabilizador, su tendencia a degradarse (demostrada por su tendencia a convertirse en frágil a elevada temperatura) se reduce apreciablemente.

De acuerdo con este invento, se proporciona una nueva composición polímera que comprende un polímero de oximetileno de peso molecular elevado, como acaba de definirse, junto con una cantidad estabilizadora de compuesto aromático quinonoide.

Por compuesto aromático quinonoide, se indica un compuesto que contenga la estructura



en la que X es un átomo de oxígeno, nitrógeno o carbono, doblemente enlazado, o un tautómero de un compuesto de esa naturaleza, en la que están comprendi-

16 NOV. 1946



282547

don los sistemas de anillos fundidos que contengan dichas estructuras quinonoides.

Como ejemplos de estos compuestos en los que X es un átomo de oxígeno doblemente enlazado y

5. las otras valencias libres de las estructuras son átomos de hidrógeno o están unidos para formar sistemas de anillos fundidos, pueden citarse las quinonas, tales como 1,2- benzoquinona; 1,4-benzoquinona; 1,2-naftoquinona; 1,4-naftoquinona; quinolina-5,8-quinona; antraquinona; fenantreno-quinona; 1,2-crisenoquinona; naftacenoquinona; pireno-quinona e indenoquinona.
- 10.

Son ejemplos de los compuestos quinonoides citados en los que X es un átomo de nitrógeno de doble enlace las monoximas y monosemicarbacidas o sus tautómeros de las quinonas anteriores.

15.

Por ejemplo, el nitroso - β -naftol es un tautómero de la 1,2-naftoquinona-1-monoxima. Otros ejemplos son los productos p-diazotizados de fenoles, que tengan la estructura

20.

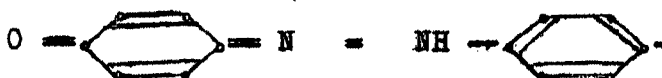


dado que son formas tautómeras de compuestos que tienen la estructura

16 NOV



282547



5. Son ejemplos de los compuestos quinonoides en los que X es un átomo de carbono de enlace doble, las quinonas de compuestos aromáticos que tengan dos sistemas de anillos unidos directamente, o por una cadena de 2 átomos de carbono enlazados por insaturación etilénica; pueden citarse como ejemplos de dife-noquinona y la 4,4'-estilbeno-quinona.

10. Los compuestos dotados de más de un núcleo quinonoide, están también previstos en las composicio-nes de este invento, y son ejemplos de los mismos la difenil-diquinona y la spirobis-(indan)-tetrona.

15. Los átomos de hidrógeno nuclearmente enla-zados de los compuestos quinonoides pueden sustituir-se, si se desea, y como ejemplos de sustituyentes fi-guran los átomos halógenos y los grupos de las estruc-turas -R, -OH, -OR, -SR, -NHR, -NH₂, -NRR', -COOR, -COOH y -NO₂ en los que R y R' son, ambos, radicales hidrocarburoados monovalentes o sus derivados halógeno-sustituídos y pueden ser iguales o distintos, o bien
20. R y R' juntos forman un grupo divalente.

25. Se ha comprobado que la actividad del com-puesto quinonoide sustituido depende en cierto grado tanto de la naturaleza del sustituyente como de su po-sición relativa con respecto a los átomos de carbono quinonoide.



282547

5. En la p-benzoquinona, sin embargo, existe solamente una posición para el primer sustituyente aunque la colocación del segundo o del último sustituyentes, afecta la actividad del compuesto. A causa de la estructura de un compuesto ortoquinonoide, incluso la posición del primer sustituyente, puede afectar la actividad del compuesto.

10. En general, se ha observado que la presencia en el núcleo quinonoide, de grupos hidroxilo- o grupos amino insustituídos, tiende a reducir la efectividad del compuesto quinonoide, y en general se prefiere que dichos sustituyentes no se hallen presentes. Sin embargo, en casos en los que se hallan presentes en el núcleo quinonoide, grupos energicamente efectivos, tales como antes se citan, la presencia de estos grupos puede tolerarse en cierto grado. Los grupos amino en los que uno de los átomos de nitrógeno enlazado con nitrógeno, se ha sustituido por un grupo electrófilo (tal como un grupo arilo o carbonilo), son sin embargo sustituyentes muy útiles, y los compuestos quinonoides que los contienen, especialmente los compuestos anilino-sustituídos, son componentes muy útiles de estas composiciones.

25. Los grupos nitro son también sustituyentes beneficiosos en los compuestos quinonoides, y los compuestos quinonoides que tienen a la vez un sustituyente anilino y un sustituyente nitro son estabilizadores excelentes.

30. Los grupos amino en los que los dos átomos de hidrógeno enlazados por nitrógeno se han sus-

16 NOV. 1963



282547

tituido, pueden también ser sustituyentes eficaces.

Por ejemplo, se ha observado que las benzoquinonas morfolino-sustituídas, son mejores que sus derivados insustituídos.

5. Cuando los sustituyentes son grupos hidrocarburos, el efecto de la presencia de los sustituyentes depende en cierto grado de su peso molecular y también de su posición relativa con respecto a los átomos de carbono quinonoides. El aumento en el peso molecular de los sustituyentes en total, aumenta la efectividad del compuesto quinonoide, pero este aumento puede ocultarse por la tendencia de algunos de los compuestos quinonoides sustituídos a resultar incompatibles con el polímero. La posición de los sustituyentes con respecto a los átomos de carbono quinonoides, del compuesto quinonoide, tiene en algunos casos un acusado efecto sobre la eficiencia del compuesto en las composiciones de este invento.
- 10.
- 15.

20. Se ha observado que, en general, las posiciones óptimas para la di-sustitución son las posiciones 2,6 en un compuesto paraquinonoide. Se ha observado también que en general los sustituyentes aromáticos son más eficaces que los alifáticos.

25. Los ensayos realizados acusan que la efectividad de las quinonas insustituídas, pasa por un máximo con las naftoquinonas, que son las preferidas sobre todas las quinonas no-sustituídas.

30. Las monoximas y las monosemicarbacidas de las quinonas insustituídas, son en general más eficaces que las quinonas generatrices, pero cuando las qu-

16 NOV.



282547

nonas están sustituidas en el núcleo quinonoida, los ensayos realizados muestran que el efecto se invierte. Así pues, se prefiere usar la monoxima o la mono-semicarbacida de quinonas insustituidas, mejor que las quinonas generatrices, pero cuando la quinona generatriz se sustituye, se la prefiere al derivado monoxima o mono-semicarbacida.

- Son ejemplos de compuestos de uso posible en el procedimiento de este invento :
5. p-benzoquinona;
 10. o-benzoquinona; toluquinona; o-xiloquinona; m-xiloquinona; p-xiloquinona; tetrametil-benzoquinona; 3-metil-6-(2,2,4-trimetilpentil)-benzoquinona; 3-metil-6-(3,3,5-trimetilpentil)-benzoquinona; 2,6-diterciario-butyl-benzoquinona; 3,5-diterciario-butyl-benzoquinona; 2,5-diterciario-butyl-benzoquinona; 2-hidroxi-6-metil-1,4-benzoquinona; 2-fenil-benzoquinona; 2,5-dibencil-benzoquinona; 2,6-difenil-benzoquinona; 2-aminobenzoquinona; 2-(N-metilamino)-benzoquinona; 2-(N-dimetilamino)-benzoquinona; 2,5-dianilino-p-benzoquinona;
 20. 2,5dianilino-3,6-dicloro-p-benzoquinona; 2,5-difenoxi-3,6-dicloro-benzoquinona; 2-hidroxi-3-metoxi-6-metil-1,4-benzoquinona; 2,5-dimorfolino-benzoquinona; 4,5-dimorfolino-1,2-benzoquinona; p-benzoquinona monosemicarbacida; 2,6-diterciario-butyl-benzoquinona monoxima; el producto de adición de 4-oetil fenol y 4-dodecilanilina diazotizada; 1,2-naftoquinona; 1,4-naftoquinona; 2-metil-1,4-naftoquinona; 2,6-dimetil-1,4-naftoquinona; 2,3-dimetil-1,4-naftoquinona; 1,2,3,4-tetrahidro-9,10-antraquinona; 2-hidroxi-1,4-naftoquinona;
 30. 8-hidroxi-1,4-naftoquinona; 2-fenil-1,4-naftoquinona;

16 NOV.



282547

- 2-metoxi-1,4-naftoquinona; 4-metoxi-1,2-naftoquinona; 2-amino-1,4-naftoquinona; 2-(N-metilamino)-1,4-naftoquinona; 2-oloro-1,4-naftoquinona; 2-bromo-3-metil-1,4-naftoquinona; 6-bromo-1,4-naftoquinona; nitroso-
5. β -naftol; α -lapachona; β lapachona; 2-metil-5-hidroxi-1,4-naftoquinona; 2-metil-3-hidroxi-1,4-naftoquinona; 2-metil-3-(2,6,10,14-tetrametil-hexadeo-14-enil)-1,4-naftoquinona; 4-morfolino-1,2-naftoquinona; linnaftindazol-4,9-quinona; 1-metil-lin-naftotriazol-4,9-quinona; fenantraquinona; 2-isopropil-8-metil-9,10-fenantraquinona (denominada retenequinona); antraquinona; 2-metil-antraquinona; 1,4-dimetil-antraquinona; 2,3-dimetil-antraquinona; 1-amino-antraquinona; 1-anilino-antraquinona; 2-amino-antraquinona;
10. 2-anilino-antraquinona; 1-cloro-antraquinona; bencil-1-nitro-antraquinona-2-carboxilato; 1,2-benzantraquinona; 1,4-difenil-6,11-naftacenoquinona; 4,5-pirenoquinona; 1,6-pirenoquinona; 3,3'-dimetil-5,5'-diterciario-butyl-difenoquinona; 3,3', 5,5'-tetrametil-difenoquinona; 3,3', 5,5'-tetra-terciario-butyl-estilbeno-4,4'-quinona; 3,3,3', 3'-tetrametil-1,1'-spirobis (indan) 5,5', 6,6'-tetrona y bis(2-hidroxi-4-metil-3,6-benzofenona).
15. 20.

25. La mayor parte de los compuestos quinonoides están coloreados en cierto grado, y algunos están muy coloreados, y pueden preferirse para el uso solamente en las composiciones pigmentadas. En determinados casos, pueden utilizarse como verdaderos colorantes.

30. La cantidad de compuesto quinonoide usado en las composiciones, no excederá normalmente del 5 %



282547

en peso del polioximetileno, y se prefiere utilizar entre 0,5 y 1 %. El empleo de menos del 0,05 % es generalmente insuficiente en su efecto, aunque el empleo de más del 1 % es antieconómico.

5. Las composiciones pueden prepararse por cualquier método conveniente en el que se realice la mezcla íntima. Por ejemplo, el polímero sólido puede mezclarse con la quinona o puede disolverse, dispersándose o disolviéndose el compuesto quinonoide en la solución. Los disolventes adecuados comprenden el p-
10. clorofenol, el alcohol bencílico y la dimetil formamida. El polímero puede también fundirse en vacío o en una atmósfera de gas inerte, agitándose enérgicamente en el material fundido el compuesto quinonoide.
15. A las composiciones de este invento, que pueden moldearse, fundirse en películas y planchas o hilarse en forma de fibras, pueden añadirse otros aditivos comunes tales como pigmentos, cargas (por ejemplo fibra de vidrio), plastificadores, agentes de soltura
20. del molde, lubricantes, agentes de tamizado de rayos ultravioleta y otros estabilizadores (tal como fenoles, ureas, tioureas, hidrazidas, hidrazinas, y similares).

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes expresadas son
25. ponderales.

En cada uno de los ejemplos siguientes, se preparó una muestra moliendo 100 partes de un copolímero que contenía 98,5 mol, por 100 de unidades de oximetileno, y 1,5 mol por 100 unidades de oxietileno, con
30. 0,5 parte del compuesto quinonoide elegido, a 165-



282547

16 NOV 1962

170° C.

Las composiciones se comprimieron a 170° C en forma de planchas de alrededor de 0,5 mm. de espesor.

5. Pedazos de 2,54 x 2,54 cm. obtenidos de estas planchas, se colocaron en un horno de circulación a 140° C, y se registraron los períodos a los que las muestras acusaron por primera vez fragilidad o se mostraron quebradizas, por medición mediante un ensayo de flexión.
- 10.

Los seis ejemplos siguientes muestran el empleo de quinonas no-sustituídas, y revelan la existencia de un máximo de eficiencia en las naftoquinonas.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
ensayo	Nada	<4
1	1-benzoquinona	56
2	1,2-naftoquinona	260
3	1,4-naftoquinona	240
4	Antraquinona	65
5	Fenantraquinona	100
6	1,2-Criseno quinona	95

15. Los ejemplos, 8 en cantidad, siguientes se refieren al empleo de quinonas hidrocarburo-sustituí-



282547

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
Ensayo	Nada	<4
7	3-metil-6-(3,5,5-trimetil) pentil-p-benzoquinona	75
8	3,3'-dimetil-5,5'-diterciario-butil difenoquinona	95
9	3,3', 5,5'-tetra-t-butyl-estilbano quinona	100
10	3,3 , 3',3'-tetrametil-1,1'-spirobis (indan)-5,5',6,6'-tetrona	100
11	fenil-p-benzoquinona	115
12	3,3',5,5'-tetrametil-difenoquinona	118
13	2-metil-3-(2,6,10,14-tetrametil-hexadec-14-enil)-1,4-naftoquinona.	265

Los ejemplos siguientes indican el efecto de la colocación de un hidrocarburo sustituyentes en la eficiencia del compuesto quinonoide.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
Ensayo	Nada	<4
1	p-benzoquinona	56
14	2,5-di-t-butyl-p-benzoquinona	50
15	3,5-di-t-butyl-o-benzoquinona	50
16	2,6-di-t-butyl-p-benzoquinona	215

16 NOV 1954



282547

Los ejemplos 17 y 18 muestran el efecto de algunos sustituyentes de nitrógeno en la eficiencia de las benzoquinonas

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
Ensayo	Nada	<4
1	p-benzoquinona	56
17	2,5-dimorfolino-p-benzoquinona	190
18	4,5-dimorfolino-o-benzoquinona	380

Ejemplo 19.

5. El Ejemplo 2 se repitió empleando derivado 4-morfolino de la 1,2-naftoquinona, y el período para acusar la fragilidad o mostrarse quebradiza, la composición, se comprobó que se había reducido a 95 horas.

10. Los ejemplos siguientes demuestran el efecto de sustituir uno de los átomos de hidrógeno enlazado por nitrógeno, en una quinona amino-sustituída con un grupo electrofilo.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
Ensayo	Nada	<4
4	antraquinona	65
20	2-aminoantraquinona	40
21	2-anilino-antraquinona	>500



16NO

- 15 -

282547

Los ejemplos siguientes demuestran la eficiencia de otros anilino-derivados.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
Ensayo	Nada	< 4
1	p-benzoquinona	56
22	2,5-dianilino-p-benzoquinona	1390
23	2,5-dianilino-3,6-dicloro-p-benzoquinona	1010

Ejemplo 24.

5. Para la comparación se repitió el ejemplo 23 usando 2,5-difenoxi-3,6-dicloro-p-benzofenona y el período para mostrar fragilidad el compuesto, fué de 120 horas solamente.

Los ejemplos 25 y 26 muestran el efecto de los nitro-sustituyentes en las quinonas.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
Ensayo	Nada	< 4
4	Antraquinona	65
25	Carboxilato de 2-bencil-1-nitro-antraquinona	815
26	1-anilino-4,8-dihidroxi-5-nitro-antraquinona	1960

16 NOV.



282547

Los seis ejemplos siguientes representan el empleo de compuestos quinonoides distintos de las quinonas.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo en horas para fisuración
27	Nitroso- β -naftol	310
28	8-hidroxi-5-fenilazoquinolina	265
29	p-benzoquinona monosemicarbazida	335
30	N-(p-dimetil-amino-fenil)-1,4-naftoquinona imina	695
31	Producto de adición de p-oetil fenol y p-dodecil anilina diazotizada.	
32	2,6-diterciario butil-p-benzoquinona monoxima	

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra, n.ºs. 41.039/61 con fecha de 16 de Noviembre de 1.961 y 3474/62 del 30 de Enero de 1.962, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios in-



282547

ternacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España : "PROCEDI- MIENTO DE OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES DE POLIOXIMETILENO";

5. caracterizándose por lo siguiente:

1*.- Procedimiento de obtención de composiciones de polioximetileno, caracterizado porque ésta, contiene un polímero de oximetileno de peso molecular elevada, junto con una proposición de estabilización de un compuesto quinonoide, aromático.

10.

2*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1*, caracterizado porque el compuesto quinonoide aromático está libre de grupos hidroxilo o de grupos amino.

15.

3*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2*, caracterizado porque el compuesto quinonoide aromático es una quinona.

20.

4*.- Procedimiento, según reivindicación 3*, caracterizado porque la quinona es una naftoquinona.

25.

5*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2*, caracterizado porque el compuesto quinonoide aromático es un derivado sustituido de una quinona.

30.

6*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5*, caracterizado porque el compuesto quinonoide es una quinona hidrocarburo-sustituída.

7*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6*, caracterizado porque el

282547

16 NOV 1968



hidrocarburo sustituyente es un grupo arilo.

8*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7*, caracterizado porque el grupo arilo es un grupo fenilo.

5. 9*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8*, caracterizado porque el compuesto quinonoide es fenil-p-benzoquinona.

10. 10*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9*, caracterizado porque la quinona es una para-quinona di-sustituída.

11*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10*, caracterizado porque el compuesto quinonoide es 2-metil-3-(2,6,10,14-tetrametilhexadec-14-enil)-1,4-naftoquinona.

15. 12*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10*, caracterizado porque los dos sustituyentes están en las posiciones 2 y 6 de una para-benzoquinona.

20. 13*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12*, caracterizado porque el compuesto quinonoide es 2,6-di-t-butil-p-benzoquinona.

25. 14*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5*, caracterizado porque el sustituyente es un grupo nitrogenado que no tiene átomos de hidrógeno libres enlazados al átomo de nitrógeno.

30. 15*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 14*, caracterizado porque la quinona sustituida es una benzoquinona morfolino-



282547

sustituída.

5. 16^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15^a, caracterizado porque la quinona sustituida es la 2,5-dimorfolino-p-benzoquinona.
10. 17^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15^a, caracterizado porque la quinona sustituida es 4,5-dimorfolino-o-benzoquinona.
15. 18^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide es una quinona sustituida por un grupo amino en el que uno de los átomos de hidrógeno enlazados por nitrógeno, se ha sustituido por un grupo electrofílico.
20. 19^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 18^a, caracterizado porque el grupo electrofílico es un grupo arilo.
20. 20^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 19^a, caracterizado porque el grupo arilo es un grupo fenilo.
25. 21^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 20^a, caracterizado porque la quinona sustituida es una anilino-benzoquinona.
25. 22^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21^a, caracterizado porque la quinona sustituida es 2,5-dianilino-p-benzoquinona.
30. 23^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21^a, caracterizado porque la



quinona sustituida es 2,5-dianilino-3,6-dicloro-p-benzoquinona.

5. 24*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 20*, caracterizado porque la quinona sustituida es una anilino-antraquinona.

25*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 24*, caracterizado porque la quinona sustituida es 2-anilino-antraquinona.

10. 26*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1*, caracterizado porque el compuesto quinonoide es una quinona sustituida por un grupo nitro.

15. 27*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 26*, caracterizado porque la quinona sustituida, es una nitro-antraquinona.

28*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 27*, caracterizado porque la quinona sustituida es el carboxilato de 2-bencil-1-nitro-antraquinona.

20. 29*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1*, caracterizado porque el compuesto quinonoide es una quinona que contiene a la vez, un sustituyente anilino y un sustituyente nitro.

25. 30*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 29*, caracterizado porque la quinona es una antraquinona.

30. 31*.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 30, caracterizado porque la quinona sustituida es la 1-anilino-4,8-dihidroxi-5-nitro-antraquinona.



282547

5. 32^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide, es una quinona monoxima, una quinona mono-semicarbácida o una quinona hidrazona o un tautómero de cualquiera de estos compuestos.
- 33^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide es un nitroso- β -naftol.
10. 34^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 32^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide es la 8-hidroxi-5-fenilazoquinolina.
15. 35^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 32^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide es p-benzoquinona monosemicarbácida.
20. 36^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 32^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide es N-(p-dimetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona imina.
25. 37^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 32^a, caracterizado porque el compuesto quinonoide es el compuesto de adición de p-octil fenol y p-dodecilanilana diazotizada.
30. 38^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación anterior, caracterizado porque el compuesto quinonoide se halla presente en una cantidad no superior al 5 % en peso del polímero de oximetileno.
- 39^a.-- Procedimiento, según lo especificado

282547



cado en la reivindicación 38ª, caracterizado porque el compuesto quinonoide se halla presente en una proporción comprendida entre 0,05 y 1 % en peso.

5. 40ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 39ª, caracterizado porque el compuesto quinonoide se halla presente en una proporción de 0,5 % en peso.

10. 41ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores caracterizado, porque el polímero de oximetileno contiene por lo menos 85 unidades de la estructura $\text{-OCH}_2\text{-}$ por cada 100 unidades de la cadena polímera.

15. 42ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de oximetileno contiene unidades oximetileno en la cadena polímera.

20. 43ª.- " Procedimiento de obtención de composiciones de polioximetileno "; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 NOV. 1962

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODESTO