

PATENTE DE INVENCION

284553

I.C.I. Case N<sup>o</sup>. P. 15866

284553

26 DE



*Memoria Descriptiva*

sobre:

"Procedimiento de obtención de composiciones de polímero de oximetileno de elevado peso molecular".

-----

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

-----

Este invento se refiere a composiciones que contienen polímeros de oximetileno de peso molecular elevado.

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

5.

284553 -2-



- más de la mitad de las unidades de la cadena polimé-  
ra tienen la estructura  $-OCH_2-$ . Los polímeros pre-  
feridos contienen, como mínimo el 85% y en general  
por lo menos el 95% de estas unidades en la cadena  
5. polimera. Estos polímeros se preparan normalmente  
por la polimerización o copolimerización de formaldehí-  
do o de uno de sus polímeros inferiores, tal como el  
trioxano (que es el trímero cíclico de formaldehído),  
para formaldehído o  $\alpha$ -polioximetileno. La prepara-  
10. ción de homo-polioximetileno, se describe, por ejem-  
plo, en las patentes británicas nº 748.836, y 753.299,  
y la preparación de polímeros de oximetileno de peso  
molecular elevado que contienen otras unidades en la  
cadena polimera, está descrita en la patente británi-  
ca nº 807.589 (en la que el formaldehído se polimeri-  
za en presencia de polímeros preferidos, para dar co-  
15. polímeros de adición), y 903.668 que describe la co-  
polimerización de trioxano con ciertos éteres cíclic-  
cos. Los polímeros de oximetileno de elevado peso mo-  
20. lecular que contienen otras unidades en la cadena po-  
límica, se describen también en las solicitudes de Pa-  
tente Británica, pendientes, de la misma Sociedad So-  
licitante, nº 44006/61, 44818/61, 44819/61, 44822/61,  
44997/61, 474/62, 5573/62, 6045/62, 6184/62, 7370/62,  
25. 9124/62 y 20173/62.

Los polímeros de oximetileno, tal como se  
producen, están generalmente terminados por un grupo  
hidroxilo, por lo menos en un extremo de la cadena po-  
límica, y algunas veces en ambos, y en este caso pue-  
den denominarse glicoles de polímero de oximetileno.  
30.

284553

-3-



- Estos polímeros hidroxil-terminados, son inestables para el calor, y al calentar, se presente la despolimerización, iniciándose desde el extremo de la cadena, por lo cual puede denominarse "descordado". En el
5. caso de homopolioximetileno, el polímero se descompone finalmente por completo. En el caso de los copolímeros de oximetileno, el "descordado" se interrumpirá generalmente al llegar a la primera unidad extraña de la cadena. En los homopolímeros, y en los copolímeros,
  10. este "descordado" puede evitarse en alto grado sustituyendo los grupos finales y vulnerables de hidroxilo de las cadenas, por grupos finales más estables, tales como grupos carboxilato, éter o uretano finales. Estos pueden formarse haciendo reaccionar los polímeros hidroxil-terminados, con por ejemplo, anhídridos
  15. de ácido, alcoholes, acetales, éteres, isocianatos o epóxidos, o formando el polímero en presencia de un compuesto tal como un anhídrido de ácido o un acetal que, a la vez, actúe como agente de transferencia de
  20. cadena y deje grupos finales adecuados de terminación de las cadenas polímeras. Los polímeros de oximetileno que contienen estos grupos finales preparados, y constituidos por la degradación parcial de copolímeros, quedan también comprendidos en la denominación de "polímeros de oximetileno de peso molecular elevado".
  - 25.

Los polímeros de oximetileno de la naturaleza descrita, pueden degradarse por fisión auto-oxidativa, en la que las cadenas polímeras se rompen en uno

30. o más puntos intermedios de su longitud. Esto puede

234553

-4-



- ocurrir, por ejemplo, a temperaturas elevadas en una atmosfera oscilante. Estas condiciones pueden encontrarse durante el tratamiento del polímero o cuando se utiliza en aplicaciones en las que se utiliza su elevado punto de reblandecimiento. Constituye un objeto de este invento el proporcionar composiciones de polímeros de oximetileno que tengan una tendencia reducida a degradarse por fisión auto-oxidativa.
- 5.
10. Se ha comprobado que si un polímero de oximetileno se mezcla con uno de los nitro-compuestos de cierta clase, como estabilizador, su tendencia a degradarse (indicada por su tendencia a transformarse en quebradiza a elevada temperatura), se reduce en alto grado .
15. De acuerdo con este invento, se proporciona nuevas composiciones polímeras que contienen polímeros de oximetileno de peso molecular elevado, junto con una cantidad de estabilización de un nitro-compuesto aromático y estable de peso molecular superior a 220 aproximadamente.
20. Por nitro-compuesto aromático, se indica cualquier compuesto aromático en el que existe por lo menos un nitro-grupo  $-NO_2$  directamente unido a un átomo de carbono aromático. Muchos nitro compuestos aromáticos de peso molecular superior a 220, son explosivos (como ejemplo pueden citarse el trinitrotolueno y el tetril). No se ha previsto el empleo de estos compuestos inestables en este invento.
- 25.
30. Los nitro-compuestos aromáticos de bajo

284553

-5-



5. peso molecular, tienden a ser volátiles y, por tanto, son inadecuados como aditivos para los polímeros de oximetileno con objeto de la estabilización, pero se ha observado que nitrocompuestos aromáticos estables, de un peso molecular superior a 220, son aditivos adecuados, y que las composiciones de polímeros de oximetileno que contienen estos compuestos, muestran un aumento sorprendente en la resistencia a convertirse en frágiles a temperatura elevada en una atmósfera oxidante.
- 10.

- El efecto de la presencia de nitro-grupos, puede demostrarse por el hecho de que una composición que contenga un polioximetileno junto con 0,5% de N,N'-difenil urea se convierte en quebradiza después de solamente 20 horas a 140°C, mientras que una composición que contiene el mismo polioximetileno con 0,5% de N-2,4-dinitrofenil-N'-fenil urea, resistirá 70 horas a esta temperatura antes de hacerse frágil.
15. El efecto de la presencia de nitro-grupos es en general acumulativo. Por ejemplo, una composición que contiene polioximetileno y 0,5% de éter p-nitrofenil fenílico, se vuelve quebradizo después de 90 horas a 140°C, mientras que una composición análoga que contiene 0,5% de éter di(p-nitrofenílico) resiste 360 horas antes de hacerse quebradiza.
- 20.
- 25.

- Debe observarse que la cifra 220 para el peso molecular es arbitraria en alto grado y que existen uno o dos nitro-compuestos aromáticos con un peso molecular de 220 o inferior, que son suficientemente involátiles para poderse utilizar en las composicio-
- 30.

281557

-6-



nes de este invento. Por ejemplo, la 2,4-dinitrofe-  
nilhidrazona de formaldehído (que tiene un peso mole-  
cular de 210), es un componente útil en nuestras com-  
posiciones. Sin embargo, se ha comprobado que en gene-  
ral, 220 representa un límite inferior razonable para  
5. el peso molecular de los compuestos.

En las composiciones a que este invento  
se refiere puede utilizarse cualquier nitro-compuesto  
aromático estable con un peso molecular superior a  
10. 220 aproximadamente. Como ejemplos figuran: nitroben-  
ceno sustituido, nitronaftalenos sustituidos, nitro-  
piridinas sustituidas, nitroquinolinas sustituidas,  
nitroantracenos, nitrofenantrenos, nitrocrisenos, los  
compuestos aromáticos elevados nitro-sustituidos y  
15. sus derivados sustituidos. Sin embargo, los compuestos  
aromáticos que contienen estructuras en forma de ani-  
llos soldadas, núcleos tales como naftaleno, antraceno  
o criseno, tienden a ser incompatibles con los po-  
límeros de oximetileno, y por tanto se prefiere uti-  
lizar compuestos que contengan anillos benceno nitro-  
20. sustituidos.

En los anillos nitro-aromáticos puede uti-  
lizarse cualquier sustituyente adecuado, siendo ejem-  
plos los siguientes:

25. (1) Radicales hidrocarbureados que pueden ser  
saturados o insaturados, y del tipo alkilo,  
alkenilo, arilo, aralkilo, alkarilo, o ci-  
cloalkilo;

(2) Radicales hidrocarbureados sustituidos;

30. (3) Grupos que tengan la estructura -XR en

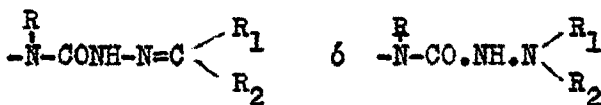


284553-7-

41

- la que X es un grupo carbonilo, sulfóxido o sulfona, o un átomo de oxígeno o de azufre, y R es hidrógeno, un radical hidrocarburo monovalente, o un radical hidrocarburo monovalente, sustituido;
5. (4) Grupos que tengan la estructura  $-CO.OR$ , ó  $-O.CO.R$  en la que R tiene el significado indicado en (3);
- (5) Grupos que tengan la estructura  $-NR-N=C$   $\begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$
10. en la que R,  $R_1$  y  $R_2$  son, cada uno, hidrógeno, radicales hidrocarburos monovalentes o radicales hidrocarburos monovalentes sustituidos, y pueden ser iguales o distintos, o en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden juntos, formar un radical orgánico divalente;
15. (6) Grupos que tengan la estructura  $-C=N-N$   $\begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$  en la que R,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado indicado en (5);
- (7) Grupos que tengan la estructura  $-NR.CO.N$   $\begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$
20. en la que R,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado indicado en (5);
- (8) Grupos que tengan la estructura  $-N$   $\begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$  en la que  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado en (5);
25. (9) Grupos que tengan la estructura  $-C=N-NHCON$   $\begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$  en la que R,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado en (5) y
- (10) Grupos que tengan la estructura

284553 -8-



en las que R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado en (5).

Como ejemplos de sustituyentes de la clase

5. se (1) anterior, pueden citarse: radicales alquilo tales como metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, t-butilo, los radicales amilo isómeros y los radicales alquilo elevados, tales como hexilo, heptilo, decilo, laurilo, estearilo y sus isómeros y homólogos más elevados; radicales alqueno, tales como vinilo, propenilo, butenilo, isobutenilo, hexenilo, heptenilo, 2-metil-but-1-enilo, 3-metil-but-1-enilo, decenilo y sus isómeros, y homólogos elevados; radicales arilo tales como los radicales fenilo y los derivados de naftaleno, antraceno, criseno, pireno, y sus homólogos más elevados; radicales aralkilo tales como bencilo y xililo; radicales alcarilo tales como toliilo, o-etilfenilo, p-etilfenilo, m-etilfenilo, butilfenilo y otros radicales alquilfenilo y los homólogos
10. antraceno y naftaleno, y radicales cicloalquilo tales como ciclobutilo 1,1,3,3-tetrametilciclobutilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, 2-fenilciclohexilo y ciclooctilo.

25. Los sustituyentes para estos radicales hidrocarburos monovalentes, comprenden, por ejemplo, átomos halógenos, grupos éter, grupos carboxilato, grupos amida, grupos keto, grupos amina y amina sustituida (tal como grupos hidrazina y urea) y los homólo-

284553 -9-



gos de azufre de los grupos antes citados que contienen oxígeno.

Los radicales de la estructura R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden elegirse de los radicales hidrocarbureados antes indicados, y sus derivados sustituidos e hidrógeno.

5.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, juntos, pueden también formar radicales orgánicos divalentes tales como un grupo polimetileno o

un grupo de la estructura  $-(CH_2)_n-Z-(CH_2)_m-$  en la que n y m son números enteros y positivos, y Z es un átomo

10.

de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un grupo ketona, sulfona o sulfóxido. Por ejemplo en los grupos 6 a 10

anteriores, la agrupación  $-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  puede formar un

grupo piperidina,  $\gamma$ -piridona o piperazina.

15.

De los compuestos nitro-aromáticos, se ha observado que los que además del grupo nitro contienen solamente átomos de carbono e hidrógeno son estabilizadores solo moderadamente buenos. Por el contrario,

se ha comprobado que se obtiene un efecto estabilizador aumentado si el nitro-compuesto aromático tiene

20.

por lo menos un sustituyente dotado de la estructura -OR unida a un átomo de carbono del núcleo aromático

nitrado. El compuesto puede también tener otros sustituyentes, si se desea. De los sustituyentes éter, se

25.

ha comprobado que los que contienen un radical hidroxilo, o un radical carboxilato en el grupo unido al

grupo nitroaromático por el enlace éter, son especialmente buenos. Son ejemplos de éteres, los éteres etil-,

propil-, butil-, fenil-, nitrofenil- y alquilfenil

ésteres, de 2,4-dinitro benceno, los éteres hidroxil-



- alkílicos de 2,4-dinitrobenceno y los ésteres de estos ésteres hidroxí-alkílicos, tales como el acetato y el benzoato de éster  $\beta$ -hidroxietil 2,4-dinitrofenílico. Pueden usarse también los derivados sustituidos de estos nitro-compuestos aromáticos, en los que los sustituyentes se encuentran en el núcleo nitrado aromático, o en el grupo éter. Pueden usarse así mismo, los ésteres de nitrobenceno y trinitrobenceno que tengan un peso molecular elevado.
- 5.
- 10e Se ha comprobado además que la presencia de un grupo de la estructura  $\text{-N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  acoplado al átomo de carbono de un núcleo aromático nitrado de los compuestos aromáticos de este invento, mejora su efecto como estabilizadores, especialmente cuando el núcleo aromático nitrado contiene otro grupo con un átomo de hidrógeno activo (por ejemplo un grupo ácido carboxílico). Son ejemplos de las aminas de este invento, los compuestos nitro-aromáticos sustituidos en el núcleo aromático, por aminas primarias tales como anilina, butilamina, o ciclohexilamina, o aminas secundarias, tales como piperazina y piperidina, o los derivados sustituidos de estas aminas. El núcleo nitro-aromático puede también sustituirse por otro grupo, si se desea. Constituyen aminas especialmente útiles, la 2-carboxi-4-nitro-4'-cloro-difenilamina y la N-2,4-dinitrofenil  $\sqrt$ -piridona.
- 15.
- 20.
- 25.

El efecto del grupo amino, se aumenta más aún si el átomo de nitrógeno amínico se une a otro nitrógeno para formar un grupo de la estructura

284577



$$-NR.N \begin{cases} R_1 \\ R_2 \end{cases}$$
 se obtienen compuestos muy útiles cuando R es hidrógeno y especialmente cuando R es hidrógeno y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales aromáticos. Como ejemplos pueden citarse: N,N-difenil-N'-nitrofenil-hidrazinas y sus derivados sustituidos, especialmente N,N-difenil-N'-2,4,6-trinitrofenil-hidrazina.

5.

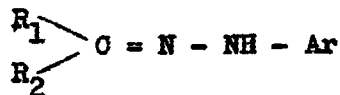
Otros nitro compuestos aromáticos que tienen dos nitrógenos enlazados juntos, que se ha comprobado proporcionan buenos resultados como estabilizadores en las composiciones de este invento, son los que contienen los grupos de las estructuras (5) y (6) antes indicadas. Los grupos de compuestos preferidos son las hidrazonas, especialmente las fenilhidrazonas que pueden ser fenilhidrazonas de aldehídos aromáticos nitro-sustituidos, y ketonas o fenil hidrazonas nitro-sustituidas de cualesquiera aldehídos y ketonas. En este último caso, el aldehído o ketona puede también contener un residuo nitro-aromático, si se desea.

10.

15.

20.

Las fenil-hidrazonas puede decirse que tienen la estructura general



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se eligen, cada uno, de un grupo constituido por hidrógeno, radicales hidrocarburos monovalentes y radicales hidrocarburos monovalentes, sustituidos, o pueden, juntos, formar un radical orgánico divalente, y Ar es un radical fenilo o fenilo

25.



- sustituído. En las fenilhidrazonas especificadas, el grupo nitro puede hallarse en el radical fenilo o fenilo sustituido, o en un anillo benceñico que puede estar representado por  $R_1$  o  $R_2$ , o formar parte de
5. él.
- Cuando el nitro-grupo está en el radical -Ar, se ha comprobado que los compuestos preferidos son aquellos en los que  $R_1$  y  $R_2$  son ambos radicales fenilo o fenilo sustituido. En general, en las nitro-
10. fenilhidrazonas especificadas, un radical de esta naturaleza es mejor que un átomo de hidrógeno que a su vez es mejor que un radical alkilo. Así, la 2,4-nitrofenilhidrazona de benzofenona, en las composiciones de polímeros de oximetileno a que este invento
15. se refiere, es un estabilizador mejor que la del benzaldehído, que a su vez es mejor que la del formaldehído o acetona.
- Como en el caso de los éteres, se ha comprobado que la sustitución en la hidrazona, tiene un
20. efecto acusado en su utilidad en las composiciones de este invento. Constituyen compuestos particularmente útiles, aquellos en los que los aldehídos o las ketonas de que se derivan las nitrofenilhidrazonas, contienen anillos benceñicos, alcoxi-sustituídos.
25. Otro grupo de nitrofenilhidrazona especialmente útiles, son las derivadas de aldehídos y ketonas con insaturación alfa. Estas fenilhidrazonas, contienen el enlace conjugado insaturado
30.  $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\text{NH}-$ .
- Son ejemplos de fenilhidrazonas suscepti-

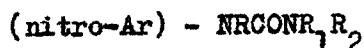
284533

-13-



- bles de utilizarse; las nitrofenilhidrazonas, (por ejemplo las 2,4-dinitrofenilhidrazonas) derivadas de aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, hexaldehído, heptaldehído, hexahidrobenzaldehído, 2-fenilhexahidrobenzaldehído, 2-clorohexahidrobenzaldehído, isovaleraldehído, n-octilaldehído, benzaldehído, vanillina, anisaldehído, y aldehído verátrico; ketonas tales como ciclopentanona, ciclohexanona, acetona, metil-etil-ketona, metil n-amil ketona, acetofenona, benzofenona y p,p'-dimetoxi-benzofenona; aldehídos insaturados tales como cinaldehído y crotonaldehído y ketonas insaturadas, tales como óxido de mesitilo y  $\alpha$ -metil- $\beta$ -etil-acroleína y fenilhidrazonas de los nitrobenzaldehídos isómeros, benzofenonas nitro-sustituidas y fenil-alkil-ketonas nitro sustituidas, tales como m-nitrofenilmetilketona. Las m-nitrobenzaldehído fenilhidrazona y p-nitrobenzaldehído fenilhidrazona son estabilizadores muy útiles en las composiciones de este invento. Pueden usarse también derivados sustituidos de todos estos compuestos.

- Las ureas nitroaril sustituidas, son asimismo muy útiles en las composiciones de este invento. Estos compuestos puede decirse que tienen la estructura general



- en la que (nitro-Ar) es un grupo aromático nitro-sustituido, opcionalmente con otros sustituyentes, preferentemente un grupo nitrofenilo o nitrofenilo sustituido, y R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno o derivados

26 ENF

284553 -14-

de hidrocarburo monovalente o hidrocarburo monovalente sustituido que pueden ser iguales o distintos, o  $R_1$  y  $R_2$  pueden formar, juntos, un radical orgánico divalente.

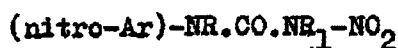
5. De las ureas nitro-aromáticas, se prefieren las ureas nitrofenilo o nitrofenilo sustituido, que pueden prepararse partiendo de materiales fácilmente asequibles. Se prefiere especialmente aquellas en las que R es hidrógeno. El radical nitrofenilo, puede contener 1, 2 o más grupos nitro, así como otros sustituyentes, si se desea.

10. A diferencia de las fenilhidrazonas, se ha comprobado que la efectividad de las ureas como estabilizadores en las composiciones de este invento, es mayor cuando  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquilo, o  $R_1$  y  $R_2$  juntas, forman un radical polimetileno divalente. Estas ureas son generalmente mejores que sus equivalentes en las que  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno, o grupos arilo. Sin embargo, la presencia de grupos arilo que contengan ácido carboxílico, nitro, acilo o halógeno como sustituyentes, tiene un efecto muy beneficioso sobre el efecto estabilizador de los compuestos.

20. Se obtienen composiciones sorprendentemente útiles, cuando la nitrofenil urea tiene la estructura



Otras ureas muy eficaces, son las que tienen la estructura



284553

20 ENE



tales como N-2,4-dinitrofenil-N'-nitrourea.

- Son ejemplos de nitrofenil ureas: las nitrofenil-, dinitrofenil- y trinitrofenil- ureas en las que R y R<sub>1</sub> son hidrógeno y R<sub>2</sub> es un radical propilo, isopropilo, butilo, amilo, hexilo, ciclohexilo, fenilo, p-tolilo, morfolino, nitro, p-carboxialkil fenilo, acetilo, p-acetilaminofenilo, o-nitrofenilo, m-nitrofenilo, p-nitrofenilo o fenil halógeno-sustituido; R es hidrógeno, R<sub>1</sub> es un radical fenilo y R<sub>2</sub> es un radical alkilo, o R es hidrógeno y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son ambas radicales fenilo o alkilo, o sus derivados sustituidos. Los nitro compuestos aromáticos que contienen dos o más grupos urea sustituidos son muy eficaces, especialmente los que tienen la estructura (nitro-Ar)-NH.CO.NH.R'NH.CO.NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en la que R' es un radical hidrocarburado divalente; un ejemplo es la 2,4-dinitrofenil-(1,2 etileno di-urea).

- Las ureas en las que el grupo nitroaromático no está directamente enlazado con un átomo de nitrógeno del grupo urea, pueden utilizarse también, y se ha comprobado que son muy eficaces aquellas en las que se halla enlazado con el átomo de nitrógeno a través de un grupo éster de la estructura -COOQ-, en la que Q es un radical hidrocarburado alifático divalente. Los compuestos en los que Q es un radical alkileno pueden obtenerse facilmente, y un ejemplo es la N,N'-bis(β-nitrobenzoiloxi-etil)urea.

- Son también especialmente eficaces los derivados de las ureas de este invento, en las que uno de los átomos de nitrógeno de la urea está enla-

zado a otro átomo de nitrógeno, y son ejemplos de ellas las semicarbazonas y semicarbazidas, que contienen los grupos (9) o (10) anteriores.

- Son ejemplos de compuestos que tienen la estructura (10): nitrofenil semicarbazonas de aldehídos y ketonas tales como acetona, metil etil ketona, metil-butyl-ketona, metil n-hexil ketona, ciclo-pentanona, ciclohexanona, benzofenona, acetofenona, formaldehído, acetaldehído, valeraldehído, hexahidro-benzaldehído, n-heptaldehído, benzaldehído, anisal-dehído, aldehído verátrico, vanillina y cinamaldehído y nitrofenil semicarbazidas. Se prefiere las nitro-fenil semicarbazidas derivadas de ketonas aromáticas o aldehídos aromáticos, a causa de su actividad muy útil como estabilizadores. Son ejemplos de compues-tos que tienen la estructura (9) y susceptibles de usarse, aquellos en los que el grupo nitroaromático se encuentra en la ketona o el aldehído de que se de-rivan las semicarbazonas. Son ejemplos típicos las semicarbazonas de nitrobenzaldehído, que contienen uno o más grupos nitro; la m-nitrobenzaldehído semi-carbazona, y la p-nitrobenzaldehído semicarbazona, son muy buenas.
5. estructura (10): nitrofenil semicarbazonas de aldehídos y ketonas tales como acetona, metil etil ketona, metil-butyl-ketona, metil n-hexil ketona, ciclo-pentanona, ciclohexanona, benzofenona, acetofenona, formaldehído, acetaldehído, valeraldehído, hexahidro-benzaldehído, n-heptaldehído, benzaldehído, anisal-dehído, aldehído verátrico, vanillina y cinamaldehído y nitrofenil semicarbazidas. Se prefiere las nitro-fenil semicarbazidas derivadas de ketonas aromáticas o aldehídos aromáticos, a causa de su actividad muy útil como estabilizadores. Son ejemplos de compues-tos que tienen la estructura (9) y susceptibles de usarse, aquellos en los que el grupo nitroaromático se encuentra en la ketona o el aldehído de que se de-rivan las semicarbazonas. Son ejemplos típicos las semicarbazonas de nitrobenzaldehído, que contienen uno o más grupos nitro; la m-nitrobenzaldehído semi-carbazona, y la p-nitrobenzaldehído semicarbazona, son muy buenas.
10. estructura (10): nitrofenil semicarbazonas de aldehídos y ketonas tales como acetona, metil etil ketona, metil-butyl-ketona, metil n-hexil ketona, ciclo-pentanona, ciclohexanona, benzofenona, acetofenona, formaldehído, acetaldehído, valeraldehído, hexahidro-benzaldehído, n-heptaldehído, benzaldehído, anisal-dehído, aldehído verátrico, vanillina y cinamaldehído y nitrofenil semicarbazidas. Se prefiere las nitro-fenil semicarbazidas derivadas de ketonas aromáticas o aldehídos aromáticos, a causa de su actividad muy útil como estabilizadores. Son ejemplos de compues-tos que tienen la estructura (9) y susceptibles de usarse, aquellos en los que el grupo nitroaromático se encuentra en la ketona o el aldehído de que se de-rivan las semicarbazonas. Son ejemplos típicos las semicarbazonas de nitrobenzaldehído, que contienen uno o más grupos nitro; la m-nitrobenzaldehído semi-carbazona, y la p-nitrobenzaldehído semicarbazona, son muy buenas.
15. estructura (9) y susceptibles de usarse, aquellos en los que el grupo nitroaromático se encuentra en la ketona o el aldehído de que se de-rivan las semicarbazonas. Son ejemplos típicos las semicarbazonas de nitrobenzaldehído, que contienen uno o más grupos nitro; la m-nitrobenzaldehído semi-carbazona, y la p-nitrobenzaldehído semicarbazona, son muy buenas.
20. estructura (9) y susceptibles de usarse, aquellos en los que el grupo nitroaromático se encuentra en la ketona o el aldehído de que se de-rivan las semicarbazonas. Son ejemplos típicos las semicarbazonas de nitrobenzaldehído, que contienen uno o más grupos nitro; la m-nitrobenzaldehído semi-carbazona, y la p-nitrobenzaldehído semicarbazona, son muy buenas.

- Otro grupo muy útil de estabilizadores nitro-aromáticos, son los nitrobenzoatos. Estos se prefieren especialmente a causa de su fácil asequibi-lidad y por la efectividad combinada con su coste mo-derado. Se ha comprobado que el aumento en el número de radicales nitrobenzoato presentes en los estabili-zadores, aumenta su efectividad y, por tanto, se pre-
25. nitro-aromáticos, son los nitrobenzoatos. Estos se prefieren especialmente a causa de su fácil asequibi-lidad y por la efectividad combinada con su coste mo-derado. Se ha comprobado que el aumento en el número de radicales nitrobenzoato presentes en los estabili-zadores, aumenta su efectividad y, por tanto, se pre-
30. aumenta su efectividad y, por tanto, se pre-

284553

-17-



- fieren los poli(nitrobenzoatos) de compuestos poli-hidroxicos, tales como por ejemplo glicol, glicoles polimetilénicos, glicerol, eritritol, pentaeritritol, arabitol, manitol y los productos de la reacción de dos o más moles de un fenol o fenol sustituido, con una mol de un dialdehído, aldehído insaturado, aldehído o fenol-sustituido, diketona, ketona insaturada o ketona fenol-sustituida. Un ejemplo de un producto de esta naturaleza es el "Topanol CA" que es el producto de la reacción de 3 moles de butil fenol 3-metil-6-terciario con una mol de crotonaldehído. Los derivados sustituidos de estos nitrobenzoatos, pueden usarse también en los que los sustituyentes se hallan en el radical nitrobenzoato o en el compuesto hidroxílico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Todavía otro grupo útil de compuestos, son los productos de reacción de aldehídos con anilinas nitro-sustituidas, o sus derivados sustituidos; un ejemplo es el producto de condensación de furfural y p-nitro-anilina, que se cree que tiene la estructura 2-p-nitroanilino-3-keto-N-(p-nitrofenil)-1,2,3,6-tetrahidropiridina.
- 20.

- De un estudio de los efectos tóxicos sobre células vivas de un gran número de compuestos que pueden considerarse como dotados solamente de un efecto físicamente tóxico y no químicamente tóxico, se ha comprobado que la presencia de cada grupo de átomos en la molécula de cualquier compuesto, tiene un efecto definido y prácticamente inalterado sobre la toxicidad del compuesto (ver por ejemplo Journal of Applied
- 25.
- 30.

284553

-18-



- Chemistry, 1, 1.951, pag. S120-S126 y el artículo "Los productos químicos físicamente tóxicos y la higiene industrial", American Medical Association, Archives of industrial Health, Vol. 11, nº 4, abril 1.955, pag. 315-323. Así, una medida de la toxicidad del compuesto, puede deducirse del conocimiento de su estructura molecular; cada grupo de átomos en la molécula, está asociado con un efecto especial en la toxicidad del compuesto.
- 5.
10. El efecto se mide totalizando las funciones "f" completas asociadas con cada grupo de átomos de la molécula.
- Existen dos expresiones para calcular la toxicidad física de un compuesto orgánico. Una expresión relaciona la toxicidad  $\Sigma f$  (la suma de todas las funciones f asociadas con las agrupaciones atómicas de la molécula); la otra relaciona la toxicidad con el valor "p" de la presión del vapor del compuesto. Combinando las dos expresiones y eliminando la función de la toxicidad, puede obtenerse una expresión que relacione la presión del vapor del compuesto con  $\Sigma f$ .
- 15.
20. La expresión puede simplificarse a  $\text{Log. } p = \Sigma (f - 0,0014P)$  en una primera aproximación, en la que p es la presión del vapor,  $\Sigma f$  es la suma de las funciones de las agrupaciones atómicas, y  $\Sigma P$  es el parámetro del compuesto.
- 25.
30. Se ha comprobado que existe una relación entre la efectividad de cualquier nitro-compuesto aromático como estabilizador, en una composición de polímero de oximetileno, y la función:  $\Sigma (f - 0,0014P)$

234553

-19-



que es una medida de la presión del vapor de este compuesto.

- Cualquiera de los nitro compuestos especificados, puede considerarse como derivado de una molécula sencilla tal como etano o benceno, y puede considerarse también como formado por la sustitución del átomo de hidrógeno de estas moléculas sencillas, por otros grupos, la sustitución se realiza gradualmente hasta lograr el compuesto deseado. Así, el compuesto N-n-propil-2,4-dinitro anilina puede considerarse como derivado del benceno, por las etapas siguientes:
- (I) Benceno con la sustitución de un grupo C-H por un grupo C-CH<sub>3</sub>, para dar tolueno.
  - (II) Tolueno con la sustitución de un grupo C-H en el radical -CH<sub>3</sub> por un grupo -C-CH<sub>3</sub> para dar etil-benceno.
  - (III) Etil benceno con la sustitución de un grupo C-H del radical -CH<sub>3</sub> por un grupo -C-CH<sub>3</sub> para dar propil-benceno, y repetir el procedimiento para dar n-butyl benceno.
  - (IV) n-butyl benceno con la sustitución de un grupo -C-H en el radical n-butilo por un átomo de nitrógeno para dar N-n-propil anilina.
  - (V) N-n-propil anilina con la sustitución de 2 grupos nucleares -C-H por grupos -C-NO<sub>2</sub> para dar N-n-propil-2,4-dinitroanilina.
- De la tabla final de los ejemplos, puede calcularse la función  $\sum (f - 0,0014P)$  para la N-n-pro

284553

26



-20-

pil-2,4-dinitroanilina, como  $3,86 - (4 \times 0,4) - 0,73 - (2 \times 2,5) = -3,47$ .

- Aunque parece existir poca correlación entre esta función y la utilidad de los compuestos como estabilizadores por debajo de un valor de  $-10$  para la función aproximadamente, se ha comprobado que los nitro compuestos aromáticos estables que tienen una función, tal como se ha definido anteriormente inferior a  $-10$  aproximadamente son siempre estabilizadores muy útiles en las composiciones polímeras de oximetileno de este invento y, por tanto, como modelo preferido de este invento se proporcionan composiciones de polímero de oximetileno de estabilidad perfeccionada contra la degradación a la temperatura elevada en una atmósfera oxidante, que contienen un polímero de oximetileno de elevado peso molecular y un nitro compuesto aromático estable de un peso molecular de 220 por lo menos, y un valor de la función  $\leq (f - 0,0014P)$  tal como se ha definido, inferior a  $-10$ .
5. La cantidad de nitro compuesto aromático usada en las composiciones no excederá normalmente del 5% en peso del polímero de oximetileno y se prefiere emplear entre 0,5 y 1%. Aunque pueden usarse, si se desea, cantidades inferiores a 0,05%, menos de esta cifra es corrientemente insuficiente a este respecto. El empleo de más del 1%, es antieconómico.
10. Las composiciones pueden formarse por cualquier método conveniente en el que se lleve a cabo la mezcla íntima. Por ejemplo, el polímero sólido puede mezclarse con el estabilizador o puede disolverse, y el
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

284553

-21-



estabilizador dispersarse o disolverse en la solución. Los disolventes adecuados, comprenden el p-clorofenol, el alcohol, bencílico y la dimetil formamida. El polímero puede también fundirse en vacío o en una atmósfera de gas inerte, y el estabilizador agitarse energicamente en el producto fundido.

A las composiciones de este invento, que pueden moldearse, fundirse en forma de películas y láminas, o hilarse para constituir fibras, pueden añadirse otros aditivos corrientes, tales como pigmentos, cargas (por ejemplo fibras de vidrio), plastificadores, agentes para la separación de los moldes, lubricantes, agentes para la interrupción de la luz ultravioleta y otros estabilizadores (tal como fenoles, ureas, tioureas, hidrazinas, hidrazidas y análogos).

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

En cada uno de los ejemplos, se preparó una muestra moliendo 100 partes de un copolímero que contenía 98,5 mol por ciento de unidades de oximetileno y 1,5 mol por ciento de unidades de oxietileno, con 0,5 parte del nitro-compuesto aromático elegido, a 165-170°C. Las composiciones se transformaron por presión, a 170°C, en láminas de 0,02" de espesor aproximadamente.

De estas láminas se cortaron secciones de 1 x 1", que se colocaron en un horno de circulación de aire a 140°C, y se registró el período que las muestras tardaban en hacerse quebradizas, medido por

284553

-22-



un ensayo manual de flexión.

En todos los ejemplos, se calculó mediante la tabla que figura, después de los ejemplos, la función de toxicidad de los microcompuestos aromáticos.

5.

Los tres ejemplos siguientes demuestran el empleo de compuestos nitroaromáticos constituidos solamente de átomos de carbono e hidrógeno (distintos de los del grupo nitro).

Ejemplo	Aditivo	Función $\leq(f-0.0014P)$	Tiempo para la fragilidad (horas)
Testigo	Nada	-	<4
1	p-nitro n-dodecibenceno(1)	-3.4	20
2	9-nitroantraceno (2)	-2.9	20
3	trinitro-p-xileno (3)	-4.4	45

10.

(1) preparado de modo análogo al descrito en "Síntesis Orgánicas" Volumen Colectivo 3, pag.653.

(2) preparado por el método descrito en "Síntesis Orgánicas Vol. 31 pag. 77.

15.

(3) preparado por el método descrito por Fittig y Glinzer (Liebig's Annalen 136, 308, 1865).

Los seis ejemplos siguientes indican el empleo de éteres nitroaromáticos.

284553

-23-



Ejemplo	Aditivo	Función Z (f-0,0014)	Tiempo para la fragili- dad (horas)
Testigo	Nada	-	4
4	2,4-dinitrofenetol (4)	-2.2	50
5	éter 2,4-dinitro-4'-( $\alpha, \alpha, \nu, \nu$ - tetrametil butil)difenílico(4)	-7.5	65
6	éter 2,4-dinitro-difenílico(4)	-4.25	90
7	éter 2,4-dinitrofenil $\beta$ -hidro xiéfílico (5)	-3.6	115
8	Acetato de 7 (5)	-4.1	265
9	Benzoato de 7 (5)	-6.5	430

(4) Estos compuestos se preparan por el método descrito por Radford y Colbert en el Journal of the American Chemical Society 48, 2652, 1926.

5.

(5) Preparado por el procedimiento descrito por Blankema and Fahr (Rec. trav. chim. des Pays-Bas, 65, 719, 1946).

EJEMPLO 10 -

10. El efecto de un grupo nitro adicional, se demuestra repitiendo el Ejemplo 6, utilizando éter 2,4,4'-trinitrodifenílico (función de toxicidad -6,75). El período para la fragilidad de la muestra fué de 360 horas. El compuesto nitro se preparó por el método des-

284553 -24-



crito por Radford and Colbert in the Journal of the American Chemical Society, 48, 2.652, 1926.

Los ejemplos 11 a 19 demuestran el empleo de compuestos amino-nitroaromáticos, estabilizadores, en composiciones de óxido etileno.

5.

Ejemplo	Aditivo	Función Σ(f-00014P)	Tiempo para la fragilidad. (horas)
Testigo	Nada	-	<4
11	2,4-dinitrodifenilamina	-5.0	40
12	N-(2,4-dinitrofenil)-n-nonilamina (7)	-5.9	45
13	1-nitro-2-acetilamino naftaleno	-4.1	50
14	N-metil-2,4-dinitrodifenilamina (7)	-5.5	65
15	2,4-dinitrofenil uretano	-4.5	70
16	Producto de condensación de p-nitroanilina y furfuraldehído (6)	-	530
17	N,N'-di(2,4-dinitrofenil)-2,5-dimetilpiperazina (7)	-13.7	575
18	N-(2,4-dinitrofenil)-γ-piridona		>1200
19	2-carboxi-4-nitro-4'-cloro-difenilamina		1415

(6) El producto de condensación de p-nitroanilina y furfuraldehído, se preparó de acuerdo con J. Rombank y G. Smets (Bull Soc. Chim. Belg. Vol. 58, nº 427, 1949) y se comprobó que tenía un punto de fusión de 207°C en lugar de 260°C indicado en la literatura. La estructura no es segura, pero probablemente es

5.

284553 -25-



2-p-nitroanilino-3-keto-N-(p-nitrofenil)-  
1,2,3,6-tetrahidropiridina.

5. (7) Preparado por el procedimiento descrito por Radford and Colbert, Journal of the American Chemical Society, 48, 2652, 1926.

Los ejemplos 20 a 29 indican el empleo de compuestos amino-nitroaromáticos, en los que el átomo de nitrógeno amínico está unido a otro átomo de nitrógeno. Las fenilhidrazonas, p-nitrofenilhidrazonas y

10. 2,4-dinitrofenil hidrazonas, se prepararon como se describe en "A Textbook of Organic Chemistry" por A.I. Vogel, 3rd Edition, 1956 pag. 721, 722 y 344 respectivamente.

Ejemplo	Aditivo	Función (f-00014P)	Tiempo para la fragilidad (horas)
Pestigo	Nada	-	<4
20	$\alpha, \alpha$ -difenil- $\beta$ -picril hidrazina (8)	-11.5	1130
21	benzaldehído p-nitrofenil-hidrazona	-4.0	890
22	m-nitrobenzaldehído fenil-hidrazona	-4.0	505
23	p-nitrobenzaldehído fenil-hidrazona	-4.0	890
24	metil n-amil cetona 2,4-dinitrofenil hidrazona	-6.1	45
25	n-heptaldehído 2,4-dinitrofenil hidrazona	-6.1	45
26	ciclopentanona 2,4-dinitrofenil hidrazona	-	50
27	isobutiraldehído 2,4-dinitrofenil hidrazona	-4.9	100



Ejemplo	Aditivo	Función (f-0.0014P)	Tiempo para la fragilidad (horas)
28	hexahidrobenzaldehído 2,4- dinitrofenilhidrazona	-6.2	170
29	2-fenilciclohexanona-2,4- dinitrofenilhidrazona	-8.6	360

(8) Preparada por el método descrito por Poirier, Koller y Benington (J. Org. Chem. 17, 1437, 1.952).

5. Los ejemplos 30 a 34 demuestran el efecto de la presencia de hidrógeno y de los grupos alkilo y arilo en el aldehído o ketona con respecto a la utilidad de las 2,4-dinitrofenil hidrazonas, como estabilizadores.

Ejemplo	Aditivo	Función (f-0.0014P)	Tiempo para la fragilidad (horas)
30	acetona 2,4-dinitro-fenil- hidrazona	-4.5	30
31	formaldehído 2,4-dinitro- fenilhidrazona	-3.7	145
32	acetofenona 2,4-dinitro-fenil hidrazona	-6.9	145
33	benzaldehído 2,4-dinitro-fenil hidrazona	-6.5	190
34	benzofenona 2,4-dinitrofenilhi drazona	-9.3	260



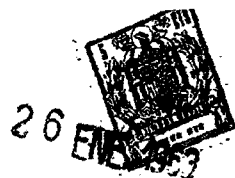
2845533

-27-284553

Los ejemplos siguientes demuestran el efecto acusado de un éter sustituyente en el empleo de la fenilhidrazona del benzaldehído como estabilizador.

Ejemplo	Aditivo	Función (f-O.OIAP)	Tiempo para la fragilidad (horas)
33	2,4-dinitrofenilhidrazona de benzaldehído	-6.5	190
35	2,4-dinitrofenil hidrazona de anisaldehído	-7.2	840
36	2,4-dinitrofenilhidrazona de aldehído varátrico	-7.9	>865
37	2,4-dinitrofenilhidrazona de vanillina	-8.6	>865

5. EJEMPLO 38 -  
 Se repitió el Ejemplo 34 utilizando p,p'-dimetoxi benzofenona-2,4-dinitrofenilhidrazona (función -10,7) en lugar de benzofenona-2,4-dinitrofenilhidrazona. El tiempo para la fragilidad de la muestra fué de 1325 horas, mostrando así el efecto acusado del empleo de una ketona alcoxifenílica.
10. Los Ejemplos 39 a 41 demuestran el notable efecto del empleo de fenilhidrazonas derivadas de aldehídos o ketonas que contengan < -insaturación.
- 15.



Ejemplo	Aditivo	Función $\Sigma(f-0.0014P)$	Tiempo para la fragilidad (horas)
39	2,4-dinitrofenilhidrazona del óxido de mesitilo	-5.7	335
40	2,4-dinitrofenilhidrazona de la $\alpha$ -metil- $\beta$ -etil-acroleína	-5.7	335
41	2,4-dinitro-fenilhidrazona del cinamaldehído	-7.1	815

Los ejemplos siguientes revelan el empleo de nitroaril-ureas como estabilizadores en estas composiciones.

Ejemplo	Aditivo	Función $\Sigma(f-0.0014P)$	Tiempo para la fragilidad (horas)
42	N-fenil-N-metil-N'-p-nitro- fenil urea (9)	-5.9	65
43	N-acetil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-4.9	95
44	N-p-tolil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-5.9	95
45	N,N-difenil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-8.3	140
46	N-p-acetilaminofenil-N'-p- nitrofenil urea (9)	-7.7	145
47	N-p-carboxietilfenil-N'-p- nitrofenil urea (9)	-7.8	240



Ejemplo	Aditivo	Función Δ(f-0.0014P)	Tiempo para la Fragilidad (horas)
48	N-(2-nitro-4-clorofenil-carbamoil)-N'-isopropil guanidina		360
49	N,N'-di(p-nitrofenil)-urea (9)	-8.0	360
50	N-2,4-diclorofenil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-7.1	360
51	N-m-nitrofenil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-8.0	385
52	N-p-acetilfenil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-7.7	480
53	N-fenil-N-nonil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-9.5	505
54	N-p-carboxifenil-N'-p-nitrofenil urea (9)	-	625

(9) Estos compuestos se prepararon por el procedimiento descrito por E. Wild en "Caracterización de Compuestos Orgánicos", Cambridge, 1.958, en la pag. 223.

5.

Los 7 ejemplos siguientes muestran el empleo de dinitrofenil-ureas como estabilizadores en las composiciones de este invento.

284553 -30-

26 FEB



Ejemplo	Aditivo	Función (f-0.0014P)	Tiempo para la fragilidad (horas)
55	N-fenil-N'-2,4-dinitrofenil urea (10)	-7.6	70
56	N-ciclohexil-N'-2,4-dinitro fenil urea(10)	-7.3	170
57	N-isopropil-N'-2,4-dinitrofenil urea (10)	-6.0	220
58	N-(2,4-dinitrofenil-carbamoil)- morfolina (10)	-	220
59	2,4-dinitrofenil doble urea de etileno diamina	-	765
60	N-( $\alpha$ -etil-n-butil)-N'-2,4-di- nitrofenil urea	-	1250
61	N-nitro-N'-2,4-dinitrofenil urea	-	7865

(10) Preparadas por el procedimiento descrito por (Miss) J.L. McVeigh y J.D. Rose en el Journal of the Chemical Society, 621, 1.945.

5. Los ejemplos 62 a 66 demuestran el empleo de semicarbácidas y semicarbazonas como estabilizadores en las composiciones de este invento.

284553

-31-



Ejemplo	Aditivo	Función (f-0.0014P)	Tiempo para la fragili- dad (horas)
62	2,4-dinitrofenil semicarba- zida (11)	-6.4	95
63	metil-n-hexil ketona-2,4-dini- trofenil semicarbazona (11)	-9.5	170
64	2,4-dinitrofenil semicarbazona del benzaldehído (11)	-9.5	505
65	p-nitrobenzaldehído semicarba- zona (12)	-4.2	840
66	semicarbazona de m-nitrobenzal- dehído (12)	-4.2	910

(11) Preparada por el método descrito por (Miss) J.L. McVeigh y J.D. Rose en el Journal of the Chemical Society, 713, 1.945.

5. (12) Preparada por el método descrito en "A Textbook of Practical Organic Chemistry por A.I. Vogel, Third Edición 1.956, pg. 344.

Los cuatro ejemplos siguientes indican el empleo de nitrobenzoatos como estabilizadores en las composiciones de este invento. Los compuestos se prepararon por el procedimiento descrito en "A Textbook of Practical Organic Chemistry" por A.I. Vogel, Tercera Edición 1.956, pag. 263.



Ejemplo	Aditivo	Función $\leq(f-0.0014P)$	Tiempo para la fragilidad (horas)
67	2-fenoxietanol-p-nitrobenzoato (punto de fusión 63,5°C)	-4.0	20
68	o-fenil fenol p-nitrobenzoato (punto de fusión 132,5°C)	-5.7	70
69	p-nitrobenzoato de m-trifluorometilfenilo	-	145
70	Producto de condensación de "Topanol CA"/cloruro de p-nitrobenzoilo	-29.7	>525
71	N,N'-bis( $\beta$ -(p-nitrobenzoiloxi)etil urea)	-12.6	1950

Los ejemplos 72 a 80, muestran el empleo de 3,5-dinitrobenzoato, como estabilizadores en las composiciones de este invento. Los compuestos se prepararon por el procedimiento descrito en "A Textbook of Practical Organic Chemistry" por A.I. Vogel, 3ª Ed. 1.956, pg. 682.



284553

-33-

Ejemplo	Aditivo	Función (f-0.0014 P)	Tiempo para la fragilidad (horas)
72	3,5-dinitrobenzoato de n-butilo	-4.25	25
73	3,5-dinitrobenzoato de metilo	-3.05	50
74	3,5-dinitrobenzoato de n-dodecilo	-7.45	90
75	3,5-dinitrobenzoato de 2-fenoxietanol	-6.5	290
76	di(3,5-dinitrobenzoato) de glicol decametilénico (13)	-16.0	1010
77	tri(3,5-dinitrobenzoato) de "Topanol CA" (14)	-37,2	1460
78	Tetra(3,5-dinitrobenzoato) de eritritol (15)	-32.1	>1200
79	(3,5-dinitrobenzoato) de pentaeritritol (16)	-32.5	>1200
80	di(3,5-dinitrobenzoato) de resorcinol (17)	-14.7	>1200

(13) El análisis de este compuesto demostró una proporción de nitrógeno de 9,6%. El  $C_{24}H_{26}N_4O_{12}$  requiere un contenido teórico de nitrógeno de 10%. El punto de fusión del compuesto era de 114°C.

5.

(14) Se cree que es el tri(3,5-dinitrobenzoato) de 1,1,2(ó 3), tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, preparado por la condensación de 3 moles de 3-metil-6-t-butil fenol, con 1 mol de crotonaldehído. El análisis del compues

10.



284553 -34-

- to acusó una proporción de nitrógeno de 6,9%. El  $C_{58}H_{58}N_6O_{18}$  requiere una proporción teórica de nitrógeno del 7,5%. El punto de fusión del compuesto era de 160°C.
- 5.
- (15) El análisis acusó un contenido de nitrógeno de 12,3%. El  $C_{32}H_{18}N_8O_{24}$  requiere un contenido teórico de nitrógeno de 12,4%. El punto de fusión del compuesto fué de 263°C.
- 10.
- (16) El análisis dió una proporción de nitrógeno de 11,7%. El  $C_{33}H_{20}N_8O_{24}$  requiere un contenido teórico de nitrógeno de 12,3%. El punto de fusión del compuesto fué de 249°C.
- 15.
- (17) El análisis acusó una proporción de nitrógeno de 10,8%. El  $C_{20}H_{10}N_4O_{12}$  requiere un contenido teórico de nitrógeno de 11,2%. El punto de fusión del compuesto fué de 255°C.
- 20.

EJEMPLO 81 -

- Una composición que contenía 0,5% en peso del polímero de oximetileno de dinitrobenzilo, preparado por el método descrito por Chattaway y Coulson (J. Chem. Soc., 1926, 1070), se hizo frágil después de 140 horas a 140°C en un horno de aire en circulación. La misma composición sin el nitrocompuesto, adquirió la fragilidad después de menos de 4 horas.
- 25.

EJEMPLO 82 -

- Una composición que contenía 0,5% en peso
- 30.

284553 -35-



5. del polímero de oximetileno de nitroantrona, se hizo frágil después de 95 horas a 140°C en un horno de aire en circulación. La misma composición, sin el nitrocompuesto, adquirió la fragilidad después de menos de 4 horas.

EJEMPLO 83 -

10. Una composición que contenía 0,5% en peso del polímero de oximetileno de cloronicetina, se hizo frágil después de 265 horas a 140°C en un horno de aire en circulación. La misma composición sin el nitro-compuesto, adquirió la fragilidad después de menos de 4 horas.

284553

-36-



Tabla de funciones  $f - 0,0014P$  para calcular  $\Sigma (f-0,0014P)$

Compuesto	$f - 0,0014P$
Etano	5.87
Ciclohexano	4.14
Benceno	3.86
Naftaleno	1.73
Substitución de C=C por CH-CH	
C-C      C-O-C	-0.3
C-H      C-CH <sub>3</sub> }	-0.4
C-C      C-CH <sub>2</sub> -C    }	
C-H      C-Cl	-0.79
C-H      N(amina)	-0.73
C-C      C-S-C	-1.23
C-H      C-Br	-1.3
C-H      C-OH <sub>0</sub>	-1.4
C-C      C-O-C-C	-1.5
C-H      C-I	-1.8
C-H      CHO            }	-1.8
C-C      C-CO-C       }	
C-H      C-CN	-2.2
C-H      C-NO <sub>2</sub>	-2.5
C-H      C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-2.8
C-C      C-O-C NHC	-3.4
	# O
C-C      -C-NHC(ONHC)-	-4.1

284553

-37-

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
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 30 de Enero de 1.962, nº 3473/62
10. acogíendose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales 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: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES DE POLIMERO DE OXIMETILENO DE ELEVADO PESO MOLECULAR"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª - Procedimiento de obtención de composiciones de polímero de oximetileno de elevado peso molecular, caracterizado porque estas contienen una cantidad estabilizadora de un nitro-compuesto aromático
20. de un peso molecular superior a 220 aproximadamente.
25. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el nitro-compuesto aromático tiene un valor para la función  $\zeta (f - 0,0014P)$  como antes se ha definido, inferior a -10.
30. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, carac. porque el núcleo aromático nitrado es un anillo bencénico.
- 4ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el nitro-com



puesto aromático contiene un grupo unido, por un enlace éter, a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado.

5. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el grupo unido, por un enlace éter, a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, contiene un radical hidroxilo.
10. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque el grupo unido, por un enlace éter, a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, contiene un radical carboxilato.
15. 7ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 6ª, caracterizado porque el nitrocompuesto aromático es éter 2,4-dinitrofenílico o un derivado sustituido del mismo.
20. 8ª - Procedimiento, según reivindicación 6ª, caracterizado porque el nitro-compuesto aromático es un éster del éter 2-hidroxietil 2,4-dinitrofenílico.
25. 9ª - Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque el nitro-compuesto aromático, es el benzoato del éter 2-hidroxietil 2,4-dinitrofenílico.
- 10ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene un radical de la estructura  $-N \begin{matrix} / R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix}$ , unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado y en el que  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarburoados monova-

284553

-39-



lentes, o radicales hidrocarburos monovalentes sustituidos, y son iguales o distintos, o  $R_1$  y  $R_2$  juntos, forman un radical orgánico divalente.

5. 11<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es N,N'-di(2,4-dinitrofenil)-2,5-dimetil piperazina.
10. 12<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es N-(2,4-dinitrofenil)- $\gamma$ -piridona.
15. 13<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es 2-(p-nitroanilino)-3-keto-N-(p-nitrofenil)-1,2,3,6-tetrahidropiridina.
15. 14<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene también un grupo carboxilato unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado.
20. 15<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 14<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es 2-carboxi-4-nitro-4'-cloro-difenilamina.
25. 16<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitrocompuesto aromático contiene un radical de la estructura  $-NR.N \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$  unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, y en el que R,  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarburos monova-



lentes o radicales hidrocarburos monovalentes sustituidos, iguales o distintos,  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un radical orgánico divalente.

5. 17<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 16<sup>a</sup>, caracterizado porque R es hidrógeno.

18<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 16<sup>a</sup> o 17<sup>a</sup>, caracterizado porque  $R_1$  y  $R_2$  son radicales aromáticos monovalentes.

10. 19<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es N,N-difenil-N'-2,4,6-trinitrofenil hidrazina.

15. 20<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene un radical de la estructura  $-NR.N=O$   $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$  unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, y en el que R,  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarburos monovalentes o radicales hidrocarburos monovalentes sustituidos, iguales o distintos, o  $R_1$  y  $R_2$  juntos, forman un radical orgánico divalente.

20. 21<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 20<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto es una nitrofenilhidrazona o un derivado sustituido de la misma.

25. 22<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque  $R_1$  es un grupo fenilo o fenilo sustituido, y  $R_2$  es hidrógeno o un grupo fenilo o fenilo sustituido.

284553

-41-



- 23<sup>a</sup>- Procedimiento, según reivindicación 22<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es p-nitrofenilhidrazona de benzaldehído.
- 24<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 21<sup>a</sup>, caracterizado porque  $R_1$  es un radical alcoxi-fenilo o un derivado sustituido del mismo, y  $R_2$  es un átomo de hidrógeno.
5. 25<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 24<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es 2,4-dinitrofenilhidrazona de anisaldehído, 2,4-dinitrofenilhidrazona de vanillina, o 2,4-dinitrofenil hidrazona de aldehído verátrico.
10. 26<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 21<sup>a</sup>, caracterizado porque  $R_1$  es un grupo alcoxi-fenilo o un derivado sustituido del mismo, y  $R_2$  es un grupo fenilo, un grupo alcoxi fenilo o un derivado sustituido de cualquiera de estos grupos.
15. 27<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 26<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es p,p'-dimetoxi benzofenona 2,4-dinitrofenil hidrazona.
20. 28<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 21<sup>a</sup>, caracterizado porque por lo menos uno de los  $R_1$  y  $R_2$  contiene insaturación etilénica conjugada con el grupo C=N- de la nitrofenilhidrazona.
25. 29<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 28<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es 2,4-dinitrofenilhidrazona de cinamaldehído, 2,4-dinitrofenilhidrazona de óxido de mesitilo, o 2,4-dinitrofenilhidrazona de  $\alpha$ -metil- $\beta$ -etilacro-
- 30.



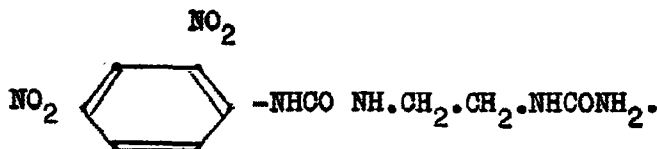
5. 30<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitrocompuesto aromático contiene la estructura
- $$\begin{array}{c} R \\ | \\ -C=N-N \\ / \quad \backslash \\ R_1 \quad R_2 \end{array}$$
- unida a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, y en la que R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarbурados monovalentes o radicales hidrocarbурados monovalentes sustituidos, iguales o distintos, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un radical orgánico divalente.
- 10.
15. 31<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 30<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro-compuesto aromático es una fenilhidrazona o un derivado sustituido de la misma.
20. 32<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 31<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es una fenilhidrazona de nitrobenzaldehído.
25. 33<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene la estructura
- $$\begin{array}{c} R \\ | \\ -NR.CO.N \\ / \quad \backslash \\ R_1 \quad R_2 \end{array}$$
- unida a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, y en la que R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarbурados monovalentes o radicales hidrocarbурados monovalentes sustituidos, iguales o distintos, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos, forman un radical orgánico divalente.
- 34<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 33<sup>a</sup>, caracterizado porque R es un átomo de hidrógeno.

284553

-43-



- 35<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 33<sup>a</sup>, o 34, caracterizado porque R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos, forman un radical polimetilénico.
5. 36<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 35<sup>a</sup>, caracterizado porque R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es un radical α-etil-n-butilo.
- 37<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 36<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es N-(α-etil-n-butil)-N'-2,4-dinitrofenil urea.
10. 38<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 33<sup>a</sup> o 34<sup>a</sup>, caracterizado porque R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es un radical nitrofenilo, carboxifenilo, halogenofenilo o acilfenilo, o un derivado sustituido del mismo.
15. 39<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 33<sup>a</sup> o 34<sup>a</sup>, caracterizado porque R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es un radical hidrocarburado monovalente urea-sustituido, o un derivado sustituido del mismo.
20. 40<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 39<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto aromático es 2,4-dinitrofenil (doble urea de etileno diamina) de la estructura





5. 41<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitrocompuesto aromático contiene un radical de la estructura  $-NR.CO.NR_1NO_2$  unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado y en el que  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarburados monovalentes, o radicales hidrocarburados monovalentes sustituidos, y puede ser iguales o distintos.
10. 42<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 41<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es N-2,4-dinitrofenil-N'-nitro urea.
15. 43<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto contiene un radical de la estructura  $-COOR$  unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado, y en el que R es hidrógeno, un radical monocarburado monovalente o un radical hidrocarburado monovalente sustituido.
20. 44<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 43<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto es un poli(nitrobenzoato o nitrobenzoato sustituido) de un compuesto que contiene varios grupos hidroxilo.
25. 45<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 44<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitrocompuesto aromático es un di(nitrobenzoato o nitrobenzoato sustituido) de un glicol polimetilénico o un derivado sustituido del mismo.
30. 46<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 45<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es di(3,5-dinitrobenzoato) de glicol deca-



26

284553 -45-

metilénico.

- 5. 47<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 44<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es un tetra(nitrobenzoato o nitrobenzoato sustituido) de eritritol o pentaeritritol.
- 10. 48<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 47<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es tetra(3,5-dinitrobenzoato) de eritritol, o tetra(3,5-dinitrobenzoato) de pentaeritritol.
- 15. 49<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 44<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es un poli(nitrobenzoato o nitrobenzoato sustituido) del producto de hacer reaccionar 2 o más moles de un fenol, o fenol sustituido, con una mol de un aldehído o ketona insaturado, o un dialdehído o diketona o un aldehído o ketona fenol-sustituido.
- 20. 50<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 49<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto es un tri(nitrobenzoato o nitrobenzoato sustituido) del producto de reacción de 3 moles de 3-metil-6-t-butil fenol con una mol de aldehído érotónico.
- 25. 51<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 50<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es tri(3,5-dinitrobenzoato) de Topanol CA 52.
- 30. 52<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene un radical de la estructura  $-COOQNR.CO.N$  unido a un átomo de carbono del núcleo aromático nitrado y en el que Q es un radical hidrocarburo divalente o hidrocarburo sustituido, y R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son



284553

hidrógenos, radicales hidrocarburoados monovalentes o radicales hidrocarburoados monovalentes sustituidos, iguales o distintos, o  $R_1$  y  $R_2$  juntos, forman un radical orgánico divalente.

5. 53<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 52, caracterizado porque Q es un radical alquileo.

54<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 53<sup>a</sup>, caracterizado porque Q es un radical etilénico.

10. 55<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 54<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto aromático es N,N'-bis(5-(p-nitrobenzoiloxi)-etil)urea.

15. 56<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene un radical de la estructura  $-CR=N.NH.CO.N$   $\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$  unido a un átomo de carbono del radical aromático nitrado y en el que R,  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarburoados monovalentes o radicales hidrocarburoados monovalentes sustituidos, iguales o distintos, o  $R_1$  y  $R_2$  juntos, forman un radical orgánico divalente.

20. 57<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 56<sup>a</sup>, caracterizado porque R,  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno.

25. 58<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 57<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es la semicarbazona de m-nitro-benzaldehído, o p-nitrobenzaldehído.

59<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación

284553

-47-



- ción 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene un radical de la estructura  $\text{-NRCONHN=C} \begin{cases} R_1 \\ R_2 \end{cases}$  unido a un átomo de carbono de un núcleo aromático<sup>2</sup> nitrado, y R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarbурados monovalentes, o radicales hidrocarbурados monovalentes sustituidos, y son iguales o distintos, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos, forman un radical orgánico divalente.
- 5.
- 60ª - Procedimiento, según reivindicación 59ª, caracterizado porque R es hidrógeno y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno átomos de hidrógeno o radicales aromáticos.
- 10.
- 61ª - Procedimiento, según reivindicación 60ª, caracterizado porque el nitro compuesto aromático es 2,4-dinitrofenil semicarbazona, de benzaldehído.
- 15.
- 62ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el nitro compuesto aromático contiene un radical de la estructura  $\text{-NR}_2\text{CO.NH.N} \begin{cases} R_1 \\ R_2 \end{cases}$  unido a un átomo de carbono del núcleo aromático<sup>2</sup> nitrado, R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son átomos de hidrógeno, radicales hidrocarbурados monovalentes o radicales hidrocarbурados monovalentes sustituidos, iguales o distintos, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos, forman un radical orgánico divalente.
- 20.
- 63ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el nitro compuesto aromático está presente en una proporción no superior al 5% en peso del poli-
- 25.



mero de oximetileno .

284553

5. 64<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 63<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático se halla presente en una proporción de 0,05% a 1% en peso del polímero de oximetileno.
10. 65<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 64<sup>a</sup>, caracterizado porque el nitro compuesto aromático se halla presente en una proporción de alrededor de 0,5% en peso del polímero de oximetileno.
15. 66<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el polímero de oximetileno contiene por lo menos 85 unidades de la estructura  $-OCH_2-$  por cada 100 unidades de cadena polímera.
20. 67<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de oximetileno contiene unidades de oxietileno en la cadenapolímera.
- 68<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de composiciones de polímero de oximetileno de elevado peso molecular, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. LÓPEZ ACEBO Y COLA