

P.- 36.060

Docket Nº n-3832A

344154

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 522 Fifth Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICIÓN DE COPOLIMERO DE OXIMETILENO" (Clase Internacional C08g)

11.11.67

- 1 -

**POOR
QUALITY**



Esta invención se refiere a composiciones perfeccionadas que comprenden un polímero de oximetileno.

5 Los polímeros de oximetileno de alto peso molecular pueden ser preparados con altos rendimientos y a rápidas velocidades de reacción empleando catalizadores ácidos que contienen fluoruro de boro, tales como el propio fluoruro de boro, y complejos coordinados de fluoruro de boro con compuestos orgánicos, en los que el oxígeno o el azufre son el átomo donador, como se explica en las patentes U.S. 10 Números 2.989.506 y 2989.507 de Hudgin y Berardinelli, cuyas exposiciones se incorporan en la presente Memoria como referencia.

15 Se han preparado polímeros de oximetileno de mayor estabilidad térmica copolimerizando trioxano con de 0,5 a 25 moles por ciento de un éter cíclico que tiene átomos de carbono adyacente. En la Patente número 3.027.352, de Walling y otros, se describen copolímeros de este tipo, y la exposición de esta patente se incorpora en la presente Memoria como referencia. Los copolímeros preferidos son 20 los constituidos por grupos de oximetileno y oxietileno, tales como los copolímeros de trioxano con dioxolano o con óxido de etileno.

25 Ha sido propuesto el incorporar varios tipos de materiales de carga fibrosos y granulares en los polímeros de oximetileno. No obstante, aunque muchos de estos materiales tienen frecuentemente el efecto de mejorar ciertas propiedades del polímero, por ejemplo su resistencia y espesor cuando son transformados en artículos moldeados, tienen poco o ningún efecto sobre otras propiedades, por 30 ejemplo la resistencia a la degradación causada por la ex-



posición a la intemperie cuando un artículo de polímero es situado en el ambiente exterior natural. Gran parte del efecto de dicha degradación por la intemperie es debida a la acción de la radiación ultravioleta.

5 Es un objeto de esta invención proporcionar composiciones perfeccionadas que comprenden un polímero de oximetileno. Es un objeto adicional de esta invención proporcionar composiciones que comprenden un polímero de oximetileno y un material finamente dividido, con lo que se obtienen mejores propiedades de la composición, particularmente resistencia a los efectos degradativos de la exposición a la intemperie. Otros objetos se deducirán de la siguiente Memoria descriptiva detallada y de las reivindicaciones.

10 Según un aspecto de la invención, un polímero de oximetileno es mezclado con un negro de humo que tiene un tamaño de partículas no superior a aproximadamente 30 milimicrones. Se ha comprobado que este tamaño muy fino de las partículas es esencial para conseguir la deseada pigmentación y aumenta de la resistencia a la acción de la intemperie. El negro de humo puede estar presente, por ejemplo, en una proporción de 0,05 a 50% en peso, preferiblemente 0,25 a 30% en peso, y más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, con respecto al peso de la composición total.

25 Se ha comprobado que la presencia de negro de humo mejora sustancialmente la resistencia del polímero a la degradación causada por los agentes atmosféricos exteriores, como resultado de la exposición a la radiación ultravioleta, cuando es utilizado en las proporciones anteriores.

30 Son negros de humo particularmente adecuados los negros

11.11.67



ácidos, por ejemplo los negros de canal (negros Channel) que comprenden partículas, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 30 milimicrones. También son adecuados los negros básicos, por ejemplo los negros de horno (negros furnace) que comprenden partículas de, por ejemplo, 20 a 30 milimicrones.

Son polímeros particularmente adecuados para su empleo en esta invención los que contienen unidades periódicas de oximetileno, separadas entre sí por grupos -OR-, donde R es un radical divalente que contiene al menos 2 átomos de carbono adyacentes en la cadena entre las valencias, siendo inerte cualquier sustituyente situado sobre dicho radical R, y en los que los grupos -OR- constituyen del 0,5 al 25 por ciento en moles del polímero; R puede ser por ejemplo, un grupo alcohileno o alcohileno sustituido que contiene al menos dos átomos de carbono. Ejemplos de polímeros de este tipo son los copolímeros de trioxano y un éter cíclico que contiene al menos dos átomos de carbono adyacentes, tales como los copolímeros expuestos en la Patente número 3.027.352. Estos polímeros tienen, deseablemente, una velocidad de degradación térmica a 225°C de menos de aproximadamente 0,33% en peso por minuto, y, cuando están estabilizados adecuadamente, preferiblemente menos de 0,10% en peso por minuto.

Generalmente es deseable incorporar uno o más estabilizadores térmicos en el polímero de oximetileno antes de moldear o termoconformar el polímero, para aumentar su estabilidad térmica.

La proporción de estabilizante incorporado en el polímero de oximetileno depende del estabilizante específico utilizado. Hasta ahora se ha comprobado que una porpor-



ción de entre aproximadamente 0,05 y 10% en peso (con respecto al peso de polímero) es adecuada para la mayoría de los estabilizantes.

5 Un sistema estabilizante adecuado es una combinación de un ingrediente antioxidante tal como un antioxidante fenólico, y del modo más adecuado, de 0,1 a 5% en peso, con respecto al polímero de oximetileno, de un bisfenol sustituido, y un ingrediente para inhibir la escisión de cadena, generalmente una proporción de 0,01 a 1% en peso, con respecto al polímero de oximetileno, de un compuesto de amidina o un compuesto o un polímero que contiene átomos de nitrógeno trivalente. Véase la Patente francesa 1.273.219.

15 Los inhibidores de escisión adecuados incluyen las poliamidas carboxílicas, poliuretanos, poliacrilamidas sustituidas, polivinil pirrolidona, hidrazinas, compuestos que tienen de 1 a 6 grupos de amida, proteínas, compuestos que tienen grupos de amina terciaria y de amida terminal, compuestos que tienen grupos de amidina, compuestos de aminas cicloalifáticas, acilureas alifáticas y compuestos que contienen al menos dos grupos epoxídicos. En la solicitud de número de serie 826.115, presentada por Dolce el 10 de julio de 1959; en la solicitud de número de serie 831.720, presentada por Dolce, Berardinelli y Hudgin el 5 de agosto de 1959; en la solicitud de número de serie 838.427, presentada por Berardinelli el 8 de septiembre de 1959; en la solicitud de número de serie 838.832, presentada por Dolce y Hudgin el 9 de septiembre de 1959; en la solicitud de número de serie 841.690, presentada por Kray y Dolce el 23 de septiembre de 1959; en la solicitud de número de serie

11.11.67

15 NOV



1.457, presentada por Dolce y Berardinelli el 11 de enero de 1960; en la solicitud de número de serie 4.881, presentada por Kray y Dolce el 27 de enero de 1960; en la solicitud de número de serie 147.092, presentada por Dolce y Prichard el 23 de octubre de 1961, y en la Patente francesa número 1.273,219, se exponen inhibidores de escisión adecuados, y proporciones de los mismos. Las exposiciones de las solicitudes y patente antes mencionadas se incorporan en la presente Memoria como referencia.

No obstante, en la incorporación del negro de humo muy fino en el polímero de oximetileno tal como se ha explicado anteriormente, se ha comprobado que, aunque esto dió como resultado un importante aumento en la resistencia del polímero a la acción de la intemperie, y particularmente a la perjudicial acción de la radiación ultravioleta, también se ha comprobado que esta mejora iba acompañada de una resistencia significativamente inferior de la composición a la degradación térmica, comparada con la de composiciones que no contienen cantidad significativa alguna de negro de humo de tamaño fijo de partícula. Se ha comprobado que esta mayor sensibilidad al calor es particularmente observable en el caso de los negros ácidos de tamaño muy fino de partícula, es decir, en el caso de los negros que han demostrado ser particularmente efectivos para aumentar la resistencia de los polímeros de oximetileno a la acción de la radiación ultravioleta.

Como parte de la presente invención, se ha descubierto que este efecto perjudicial de los negros de humo de tamaño fino de partícula está relacionado con su tendencia, por su elevada área superficial activa y relativamente



alta concentración de grupos polares, a adsorber compues-
tos tales como el formaldehído gaseoso que resulta de la des-
composición térmica del polímero de oximetileno, y a con-
servar el formaldehído en la composición en lugar de dejar-
lo escapar a la atmósfera. El formaldehído adsorbido puede
5 ser oxidado después a productos ácidos, tales como el ácido
fórmico, por exposición continuada de la composición de po-
límico a las temperaturas elevadas, iniciando o acelerando
así localmente la degradación térmica de la composición,
10 aun cuando se utilice sólo una baja concentración total de
este negro.

Según otro aspecto de la invención, por tanto,
un compuesto aceptor de ácidos es incorporado en la compo-
sición en una proporción suficiente para contrarrestar el
15 efecto perjudicial de la acidez que resulta de la incorpo-
ración de un negro de humo altamente adsorbente en el polí-
mero. Por ejemplo, es deseable que la proporción de acep-
tor de ácido incluido en la composición sea suficiente pa-
ra mantener una velocidad media de descomposición térmica
20 del polímero a 225°C de menos de 0,33% en peso por minuto
y más preferiblemente de 0,10% en peso por minuto. Como es
sabido, esta velocidad de descomposición térmica, K_d , pue-
de ser determinada según el método explicado, por ejemplo,
en Rubber and Plastics Age, vol. 44, Nº 9, pág. 1040, (1963).

25 El aceptor de ácido puede ser, por ejemplo, un compuesto bá-
sico orgánico o inorgánico, u otro tipo de compuesto del
que se sepa que reacciona con el ácido libre. Algunos com-
puestos que pueden ser utilizados son los compuestos bási-
cos de plomo, tales como el ftalato dibásico de plomo
30 $C_6H_4(COO)_2Pb \cdot 2PbO_2$, litargirio, sulfato de tribásico de

11.11.67

- 7 - 344154³



plomo (hidratado) $SO_4Pb.3PbO.H_2O$, fosfito dibásico de plomo $PO_3HPb.2PbO.\frac{1}{2}H_2O$, fumarato tetrabásico de plomo $4PbO.PbC_2H_2(COO)_2.2H_2O$, maleato de plomo tribásico monohidratado $C_2H_2(COO)_2Pb.3PbO.H_2O$, sulfato y silicato básico de plomo y albayalde es decir carbonato básico de plomo; compuestos de magnesio, tales como óxidos, hidróxidos y sales de los mismos ácidos de los compuestos de plomo anteriores, y óxidos y jabones, por ejemplo estearatos de palmitatos, de calcio, bario, cadmio, y estaño. Los aceptores de ácido preferidos en esta categoría son los jabones de calcio de ácidos grasos.

Algunos aceptores orgánicos de ácidos que no contienen ningún metal, que pueden utilizarse, son los inhibidores de escisión mencionados anteriormente, particularmente los que contienen un grupo de amidina como se expone en la Patente francesa 1.273.219, tales como la ciano guanidina, y las triazinas sustituidas por aminas, por ejemplo los derivados sustituidos por amina de las triazinas simétricas, como la melamina, y los que contienen al menos dos grupos epoxídicos, como los expuestos en la solicitud de número de serie 147.092, presentada el 23 de octubre de 1961, tales como el dióxido de vinil ciclohexano, dióxido de dicitlopentadieno, y el éter de diglicidilo del Bisfenol A. Otros compuestos que pueden utilizarse son compuestos adicionales que contienen un grupo de amidina tales como la difenilguanidina, las polialcohileno poliaminas tales como la trietileno diamina, y la urea. Si el aceptor de ácido de esta invención puede actuar también como inhibidor de escisión u otra clase de estabilizante, entonces puede utilizarse el mismo compuesto para realizar las dos funciones. Sin

15 NO



embargo, en este caso el compuesto se utiliza en mayor cantidad de la necesaria para evitar la degradación térmica sustancial del polímero en ausencia del negro de humo de esta invención.

5 También se estudian las composiciones que contienen una cantidad relativamente pequeña de un compuesto que actúa fundamentalmente como inhibidor de escisión, y una cantidad mayor de un compuesto diferente que actúa como aceptor de ácido de esta invención, tanto si el aceptor de ácido es capaz de actuar también como inhibidor de escisión u otro tipo de estabilizante como si no lo es. Pueden utilizarse adecuadamente dos compuestos diferentes a pesar del hecho de que el aceptor de ácido puede actuar también como inhibidor de escisión u otra clase de estabilizante, ya que cada uno de los compuestos puede realizar una función mejor que el otro.

10 El aceptor de ácido puede ser usado, por ejemplo en una proporción de 0,1 a 15% en peso, y preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, y más preferiblemente desde al menos 0,6 y hasta 5% en peso, con respecto al peso de la composición total. Naturalmente, la proporción óptima de aceptor de ácido que ha de incluirse se determina del mejor modo empíricamente en cada caso, porque depende algo de, por ejemplo, las características de concentración y adsorción del negro de humo específico utilizado, y también en cierto modo del polímero de oximetileno específico empleado. En todos los casos, la proporción de compuesto aceptor de ácido o inhibidor de escisión requerida en la presente invención es sustancialmente mayor que la proporción del mismo inhibidor requerida para estabilizar el mismo polímero de oxime-

11.11.67



tileno en ausencia de negro de humo.

Los estabilizantes pueden incorporarse en el polímero de oximetileno disolviendo ambos, el polímero y el estabilizante, en un disolvente común, y después evaporando la disolución hasta sequedad. De modo alternativo, los estabilizantes pueden ser incorporados en el polímero aplicando una disolución del estabilizante a polímero finamente dividido, por ejemplo en forma de una suspensión, y después filtrando el polímero y evaporando hasta sequedad. El estabilizante, en estado seco finamente dividido, puede ser mezclado con polímero finamente dividido en cualquier aparato de mezcla adecuado.

Un método adecuado de incorporación de los estabilizantes químicos es mezclar un estabilizante sólido seco con el polímero plástico mientras este último está siendo amasado o plastificado, por ejemplo en rodillos o cilindros calentados a través de una extrusora.

El negro de humo y el aceptor de ácido, si se utilizan, pueden ser añadidos, al polímero con los estabilizantes, y pueden ser mezclados con el polímero una vez que los estabilizantes han sido incorporados, utilizando técnicas similares, empleando disoluciones, suspensiones y/o mezclas de sólidos finamente divididos. Puede ser conveniente mezclar el polímero con los estabilizantes, por ejemplo, el antioxidante fenólico y el inhibidor de escisión, en primer lugar, por ejemplo en el momento en que el polímero es sintetizado, y después incorporar el negro de humo y el aceptor de ácido en la mezcla, aunque el inhibidor de escisión y el aceptor de ácido sean el mismo compuesto. Por ejemplo, muchas veces es beneficioso añadir antioxi-

344154



5

10

15

20

25

30

dante fenólico e inhibidor de escisión a todo el polímero producido en una instalación productora, utilizándose el inhibidor de escisión solamente en la proporción suficiente para evitar la degradación del polímero al ser empleado en la mayoría de las aplicaciones. Más adelante, el negro de humo, y, si es necesario, el aceptor de ácido, pueden ser añadidos solamente a la proporción de polímero destinada a ciertas aplicaciones especiales que requieren el empleo de este negro de humo, por ejemplo piezas moldeadas que estarán sometidas a la acción de una cantidad sustancial de radiaciones ultravioleta, tales como las utilizadas a la intemperie. Cuando han de añadirse al polímero negro de humo y un aceptor de ácido, con frecuencia es conveniente mezclar primero previamente el negro de humo y el aceptor de ácido, por ejemplo, preparando una suspensión de los dos materiales en agua, o, en el caso de algunos de los aceptores orgánicos de ácidos, preparando una suspensión del negro de humo en una disolución del aceptor de ácido en un disolvente orgánico.

Los siguientes ejemplos ilustran también la invención:

Ejemplo I

Un copolímero de trioxano y óxido de etileno, preparado con un catalizador de trifluoruro de boro, y que contenía aproximadamente 2,0% en peso de grupos de oxietileno fué post-tratado térmicamente para eliminar 5-10% de grupos de oximetileno inestables en los extremos de las cadenas del polímero, como se expone en la patente francesa número 1.253.553, y fué estabilizado con 0,5% de 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-terc-butil-fenol) como antioxidante, y 0,1% de

344154



15

noguanidina con respecto al peso de polímero, para producir una composición que contenía un total de 0,6% en peso de cianoguanidina, con respecto al peso de polímero, y 1% en peso de negro de humo, con respecto al peso de la composición.

5

Después de 1000 horas en el fadeómetro, el índice de fluidez en estado fundido de la composición varió de 9,1 a 9,0, el alargamiento disminuyó de 47 a 40 por ciento, y la resistencia al impacto de tracción disminuyó de 25 a 11,5 julios por centímetro cuadrado.

10

En ausencia de negro de humo o cianoguanidina adicional, el copolímero estabilizado descrito en el ejemplo I y utilizado en este ejemplo II tenía una velocidad media de degradación térmica de 0,015 por ciento/minuto.

15

No obstante, en contraste con el comportamiento del copolímero que contiene negro de humo descrito antes, después de sólo 125 horas en el fadeómetro, la resistencia al impacto de tracción de este copolímero estabilizado sin negro de humo disminuyó de 29 a menos de 2 julios por centímetro cuadrado. Después de 750 horas en el fadeómetro, el índice de fluidez en fusión de este polímero se elevó de 9,4 hasta más de 50. Después de 1000 horas en el fadeómetro, el alargamiento del polímero disminuyó de 53 a 14 por ciento.

20

25

Los resultados anteriores ilustran el efecto beneficioso del negro de humo de esta invención para minimizar la degradación causada por la exposición a la intemperie y particularmente por la radiación ultravioleta, indicada, por ejemplo, por un aumento en la índice de fluidez y una disminución en el alargamiento y la resistencia al impacto

30



5 de tracción. Además, se ha comprobado que la presencia del negro de humo de esta invención minimiza la disminución de energía en la rotura (superficie situada bajo la curva de esfuerzo-deformación) y el caleamiento o blanqueamiento de las superficies, indicado por un aumento del valor obtenido en el Celorímetro Hunterlab L, de los polímeros de oximetileno, causado por la radiación ultravioleta.

Ejemplos III a XI

10 El copolímero estabilizado del ejemplo I fué mezclado con 2,5% en peso de negro de humo ácido "Columbian 999", preparado por el procedimiento de canal ("Channel") y compuesto de partículas sustancialmente esféricas con un diámetro medio de partículas de 13 milimicrones, y con 2,5% en peso de cualesquiera de varios aceptores de ácido, basados dichos tantos por ciento en el peso de la composición

15 total. Después se determinó, como se describe en el ejemplo I, la velocidad media de degradación térmica de la muestra.

20 Los resultados obtenidos con los diferentes aceptores de ácido son los siguientes:

Ejemplo	Aceptor de ácido	Degradación térmica media % en peso/minuto
III	Ftalato dibásico de plomo	0,061
IV	Litargirio	0,082
25 V	Cianoguanidina	0,029
VI	Melamina	0,021
VII	Eter de diglicidilo del Bisfenol A	0,031
VIII	Dióxido de dicitlopentadieno	0,129
IX	Dióxido de vinilciclohexeno	0,185
30 X	Urea	0,055
XI	Trietilenodiamina	0,130

344154



Ejemplo XII

Se repitió el procedimiento de los ejemplos III a XI, excepto en que no se incluyó ningún aceptor de ácido. La velocidad media de degradación térmica fué de 0,209% en peso/minuto.

5

Ejemplo XIII

Se repitió el procedimiento de los ejemplos III a XII, excepto en que el negro de humo era 2,5% en peso de negro de humo de canal, ácido, "Carbolac # 2", con un diámetro de partículas de 12 milimicrones, y el aceptor de ácido añadido era 2,0% en peso de cianoguanidina. La degradación térmica media fué de 0,023% en peso por minuto.

10

Ejemplo XIV

Se repitió el procedimiento del ejemplo XIII, excepto en que el aceptor de ácido era 1% en peso de difenilguanidina. La velocidad media de degradación térmica de la mezcla era de 0,118% en peso por minuto.

15

Ejemplo XV

Se llevó a cabo el procedimiento de los ejemplos XIII y XIV, excepto en que no se empleó ningún aceptor de ácido. La velocidad media de degradación térmica de la mezcla fué de 0,73-0,77% en peso por minuto.

20

Ejemplo XVI

Se repitió el procedimiento de los ejemplos III a XV, excepto en que el negro de humo era negro de humo de canal ácido "Neo Spectra Mark II", con un diámetro medio de partículas de 9 milimicrones, y el aceptor de ácido añadido era 1% en peso de cianoguanidina. La velocidad media de degradación térmica era de 0,059% en peso por minuto.

25

30

344154



15

Ejemplo XVII

Se siguió el procedimiento del ejemplo XVI, excepto en que el aceptor de ácido añadido era 1% en peso de difenilguanidina. La velocidad media de degradación térmica fué de 0,171% en peso por minuto.

5

Ejemplo XVIII

Se siguió el procedimiento de los ejemplos XVI y XVII, excepto en que no se utilizó ningún aceptor de ácido. La degradación térmica media fué de 0,71-0,84% en peso por minuto.

10

Ejemplo XIX

Se siguió el procedimiento de los ejemplos III a XVIII, excepto en que el negro de humo era negro de humo de canal ácido "Neo Spectra Mark III", con un diámetro medio de partículas de 10 milimicrones, y el aceptor de ácido añadido era 1% en peso de cianoguanidina. La velocidad media de degradación térmica fué de 0,046% en peso por minuto.

15

Ejemplo XX

Se repitió el procedimiento del ejemplo XIX, pero no se utilizó ningún aceptor de ácido. La velocidad media de degradación térmica fué de 0,43% en peso por minuto.

20

Los datos de los ejemplos anteriores muestran que el uso de proporciones relativamente grandes de un aceptor de ácido tal como la cianoguanidina, por ejemplo al menos 0,6, 1,0 ó 2,5% en peso, en la composición que contiene el copolímero estudiado y negro de humo, tiene un efecto decididamente beneficioso para disminuir la velocidad de degradación térmica de la composición: Esto es contrario al efecto esperado de utilizar estas grandes cantidades de un compuesto tal como la cianoguanidina en ausencia de negro

25

30



de humo. Así, la velocidad media de degradación térmica de una composición que consta del copolímero estabilizado que contiene 0,1% en peso de cianoguanidina, preparada como se explicó en el ejemplo I, es de 0,015% en peso por minuto. Sin embargo, cuando con esta composición se mezcla un 0,5% en peso más de cianoguanidina (composición que no contiene negro de humo), la velocidad media de degradación térmica se eleva a 0,20% en peso por minuto. De modo similar, la velocidad media de degradación térmica de la misma composición, pero con una cantidad adicional de 1% en peso de cianoguanidina (o sea, además del 0,1% en peso utilizado originalmente) de 0,022% en peso por minuto, y con una cantidad adicional de 4% en peso de cianoguanidina es de 0,024% en peso por minuto.

5

10

15

20

25

Según otro aspecto de la invención, el negro de humo, si tiene un contenido de materias volátiles de más de aproximadamente 1/2% en peso, es desvolatilizado, por ejemplo calentándolo a una temperatura de aproximadamente 900°C a 1000°C, en ausencia de oxígeno, durante un período de aproximadamente 5 minutos a una hora, antes de ser mezclado con el polímero de oximetileno. Esto tiene el efecto de eliminar los grupos polares que normalmente hay presentes en este negro, reduciendo así su capacidad de adsorción para compuestos tales como el formaldehído, y manteniendo por consiguiente la velocidad de degradación térmica de la composición en un valor relativamente bajo. Los ejemplos siguientes ilustran las ventajas de desvolatilizar el negro de humo.

Ejemplos XXI a XXIII

30

El copolímero estabilizado del ejemplo I fué mez-

344154



5
10
clado con los negros de humo "Monarch 74", "Columbina 999"
y "Carbolac \neq 2", descritos en los ejemplos I, II y XIII,
respectivamente, después de que cada uno de dichos negros
fuera desvolatilizado por calentamiento a 950°C durante siete
minutos en ausencia de oxígeno, para producir composi-
ciones que contenían 2,5% en peso de cada negro de humo,
con respecto al peso de la composición. El contenido de vo-
látiles de cada negro de humo después del calentamiento es
casi cero. En la siguiente tabla se muestra la velocidad me-
dia de degradación térmica de cada composición, determina-
da como se explicó en el ejemplo I:

Ejem- plo	Negro de humo	Contenido de vo- látiles antes del calentamien- to, % en peso	Velocidad media de degradación térmica, % en pe- so/min.
XXI	Monarch 74	5	0,031
XXII	Columbian 999	5	0,029
XXIII	Carbolac \neq 2	13	0,054

15
20
Estas velocidades de degradación térmica son con-
siderablemente inferiores a las obtenidas para composiciones
idénticas, pero cuyo negro de humo no fué sometido a ningún
tratamiento de desvolatilización.

25
Además, de los métodos expuestos en las Patentes
U.S. Nos. 2.989.506, 2.989.507 y 3.027.352, para preparar
los polímeros de oximetileno estudiados en esta invención
pueden utilizarse otros métodos, incluyendo, por ejemplo,
los indicados por Kern y otros en *Angewandte Chemie*, 73,
(6), págs. 177 a 186 (21 de marzo de 1961).

30
En esta invención se estudian las mezclas de un
homopolímero de oximetileno y el negro de humo de esta in-
vención, juntamente con un aceptor de ácido, si se desea.



15

5

10

15

20

25

30

Algunos homopolímeros adecuados que pueden ser utilizados son aquellos en que los grupos finales han sido hechos reaccionar con un ácido alcanoico, como el ácido acético, o un éter tal como el éter dimetílico, como se explica en el artículo antes mencionado de Kern y otros. Estos reaccionantes hacen que en los extremos de las moléculas de polímero se formen grupos finales estables de éster o de éter; por ejemplo grupos acetilo o metoxi. Las composiciones de esta invención que comprenden un homopolímero de oximetileno, el negro de humo antes descrito, y, si se desea, un aceptor de ácido, pueden ser preparadas como se explica en los ejemplos anteriores, excepto en que el copolímero es sustituido por el homopolímero.

Los tamaños de partículas de los negros de humo a que se ha aludido anteriormente son diámetros medios aritméticos, medidos en microfotografías electrónicas de los negros.

Ha de entenderse que la precedente Memoria descriptiva detallada se da simplemente como ilustración, y que pueden hacerse en ella muchas variaciones sin separarse del espíritu de la invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 18 de Agosto de 1966 con el número 573.204, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

13.11.67

344154



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar una composición de copolímero de oximetileno de mayor resistencia a la radiación ultravioleta y de baja velocidad de degradación térmica, que comprende mezclar un polímero de oximetileno moldeable y sólido, que tiene una velocidad de degradación térmica de menos de 0,33 por ciento en peso por minuto a 225°C, con

(a) de 0,05 a 50%, con respecto al peso de la composición total, de un negro de humo que tiene un diámetro medio de partículas no superior a 30 milimicrones, y

(b) al menos 0,1% con respecto al peso de la composición total, de un aceptor de ácido, siendo suficiente la proporción de aceptor de ácidos en la composición para mantener la velocidad de degradación térmica del polímero que contiene negro en menos de 0,33 por ciento en peso por minuto.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero es uno que tiene una estructura que comprende grupos de oximetileno repetidos, separados entre sí por 0,5 a 25 moles por ciento de grupos -OR-, siendo R un radical divalente que tiene al menos dos átomos de carbono adyacentes en la cadena entre las valencias, siendo inerte cualquier sustituyente situado sobre dicho radical R; en el que dicho negro es un negro ácido y está presente

15 N



en la composición en una concentración entre 0,25 y 30%; y en el que dicho aceptor de ácido es un compuesto de amidina, y está presente en la composición en una concentración de al menos 0,6%.

5

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero es un copolímero de trioxano y un éter cíclico que tiene al menos dos átomos de carbono adyacentes, y está caracterizado por una velocidad de descomposición térmica de menos de aproximadamente 0,10% por minuto a 225°C; en el que dicho negro es un negro de canal ácido y está presente en la composición en una concentración entre 0,5 y 5%; y en el que dicho aceptor de ácido es un compuesto de amidina y está presente en la composición en una concentración entre aproximadamente 0,6 y 5%.

10

15

4.- Un procedimiento para preparar una composición de copolímero de oximetileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

20

5 NOV. 1967

Madrid,

P.A.
Albora de Albora

344154