

SECRETARIA
CLAS. Co8
SUBCLAS. g

383619

P.- 45.744

Docket No N-4740
U.S. Appn. No 858.146

383619

Memoria descriptiva

47



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, Nueva York,
Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA COMPO-
SICION DE POLIMERO DE OXIMETILENO PIG-
MENTADA "

(Clase Internacional CO8g)

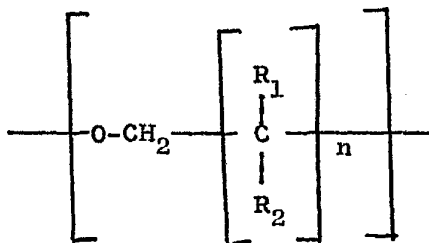
383619

17 00



La presente invención se refiere a polímeros de oximetileno. Más en particular, se refiere a la estabilización de polímeros de oximetileno pigmentados moldeables, por un nuevo sistema de estabilización que no
5 deja depósitos en el molde tras el moldeo.

En el término polímero de oximetileno, tal como aquí se usa, se pretenden incluir los homopolímeros de oximetileno y los diéteres y diésteres. También se incluyen los copolímeros de oximetileno, en los que se incluyen los polímeros de oximetileno que tienen al menos
10 60% de unidades de oximetileno repetidas, y al menos otra unidad derivada de un monómero copolimerizable con la fuente de las unidades oximetileno. Entre los copolímeros que se utilizan según este aspecto de la invención se encuentran aquellos que tienen una estructura que comprende
15 unidades repetidas que tienen la fórmula:



20 donde cada R_1 y R_2 se elige del grupo que consta de hidrógeno, alcohol inferior de 1 a 4 átomos de carbono, y radicales alcohol inferior sustituido con halógeno, de 1 a 4 átomos de carbono, y donde n es un entero de 0 a 5, y donde n es 0 en de 60 a 99,6% de las unidades repetidas.

25 Una clase preferida de copolímeros son aquellos que tienen una estructura que comprende unidades repetidas que tienen la fórmula $(-O-CH_2-(CH_2O)_n-)$, donde n es un entero de 0 a 2, y donde n es 0 en de 60 a 99,6%

383619

17



de las unidades repetidas. Estos copólimeros se preparan copolimerizando trioxano con un éter cíclico que tiene la estructura:



donde n es un entero de 0 a 2.

Entre los éteres cíclicos específicos que se pueden usar están el óxido de etileno, 1,3-dioxolano, 1,3,5-trioxepano, 1,3-dioxano, óxido de trimetileno, óxi-
10 do de pentametileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, neopentilformal, pentaeritritadiformal, paraldehído, tetrahidrofurano y monóxido de butadieno.

Los polímeros de oximetileno que tienen uni-
dades $-\text{CH}_2\text{O}-$ repetidas han sido conocidos durante muchos
15 años. Pueden ser preparados, por ejemplo, por polimeriza-
ción de formaldehído anhidro o por polimerización de tri-
oxano, que es un trímero cíclico del formaldehído, y sus
propiedades físicas, tales como estabilidad térmica, peso
molecular, características de moldeo, color, y similares,
20 variarán en parte dependiendo de su método de preparación,
de la técnica de polimerización catalítica empleada, y de
los diversos tipos de comonómeros que pueden ser incorpo-
rados en el polímero.

Aunque estos polímeros de oximetileno de
25 alto peso molecular tienen relativa estabilidad térmica,
se han propuesto diversos tratamientos para aumentar la
utilidad de los polímeros por aumento de su estabilidad
térmica. Entre estos se encuentran el bloqueo, en los ex-
tremos, de los grupos hemiformal de los homopolímeros de
30 polioximetileno, y la hidrólisis para eliminar grupos

383619

17 OCT



inestables de oximetileno, en los copolímeros que contienen unidades estables entremezcladas, tales como grupos etoxi.

5 Incluso, más allá de estos tratamientos, se ha hallado necesario incorporar en los polímeros diversos estabilizantes, antioxidantes e inhibidores de escisión de cadena. Se ha hallado que estos aditivos son muy eficaces para reducir la velocidad de degradación térmica del polímero. Sin embargo, cuando estos aditivos son mezclados con una composición de polímero de oximetileno pigmentado, la velocidad de degradación térmica del polímero de oximetileno pigmentado aumenta marcadamente, respecto a la velocidad de degradación térmica de la composición de polímero de oximetileno no pigmentado que contiene tales aditivos. Además, se ha hallado que las composiciones de polímero de oximetileno pigmentado estabilizado dejan depósitos en el molde, cuando son usadas en operaciones de moldeo. Las necesarias limpiezas del molde son difíciles, y provocan mucha pérdida de tiempo.

20 Por tanto, un objeto de la invención es idear un sistema estabilizador que reduzca eficazmente la velocidad de degradación térmica de un polímero de oximetileno pigmentado.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar un polímero de oximetileno pigmentado, térmicamente estable, que no deje depósitos de molde en el molde, cuando se moldean las composiciones.

30 Se ha hallado que un sistema estabilizador concreto, que comprende un compuesto de fosfina o un óxido de fosfina terciaria, un antioxidante de polímeros oxime-

383619

17



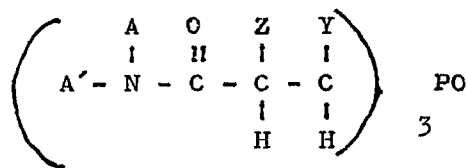
tilénicos, un óxido metálico y una poliamida de ácido gra
 so modificado, cuando es incorporado en un polímero de oxi
 metileno pigmentado, proporciona una composición de esta-
 bilidad térmica mejorada, y cuando la composición es mol-
 5 deada no deja depósitos en el molde. Preferiblemente, la
 composición de polímero de oximetileno pigmentado compren
 de un polímero de oximetileno pigmentado en el que se ha
 mezclado una pequeña proporción de: (A) un óxido de fos-
 fina terciaria, (B) un alcoholen bisfenol como antioxidan
 10 te, (C) un óxido de metal alcalinotérreo tal como MgO, y
 (D) una poliamida de ácido graso modificado.

El sistema estabilizador de la invención
 puede ser usado junto con una composición de polímero de
 oximetileno pigmentado en la que el material de pigmento
 15 sea negro, blanco, rojo, azul, verde, o cualquier otro pig
 mento bien conocido en la técnica, o cualquier tinte, tono
 o combinación de ellos. Además, el sistema estabilizador
 de la invención puede ser usado junto con una composición
 de polímero de oximetileno pigmentado en la que el mate-
 20 rial de pigmento sea negro de humo.

Descripción de realizaciones preferidas

El componente (A) preferido del presente
 sistema estabilizador es un óxido de fosfina terciaria, y
 puede ser representado por la fórmula:

25



donde A representa hidrógeno, alcoholo inferior de 1 a 4
 30 átomos de carbono, o fenilo; A' representa hidrógeno o al
 cohilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono; Z es hidróge

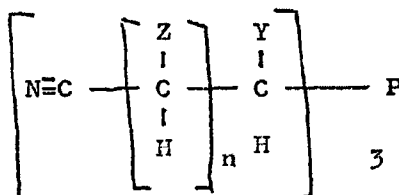


no o metilo; e Y representa hidrógeno, metilo o fenilo.

Estos óxidos de fosfina terciarios pueden ser producidos haciendo reaccionar una amida alfa, beta-insaturada con fósforo elemental y una base, en presencia de agua, según se expone en la patente EE.UU. 3.067.251.

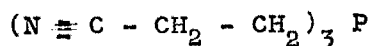
Son óxidos de fosfina terciaria representativos: el óxido de tris-(2-carbamoiletíl)-fosfina, óxido de tris-(N-etil-2-carbamoiletíl)-fosfina, óxido de tris-(N-terc-butíl-2-carbamoiletíl)-fosfina y óxido de tris-(N-butíl-2-carbamoiletíl)-fosfina. Son eficaces otros óxidos de fosfina, aparte de los óxidos de tris-(2-carbamoiletíl)-fosfina, tales como el óxido de tris-(2-cianoetil)-fosfina.

El componente (A) del presente sistema estabilizador puede ser también un compuesto de fosfina y estar representado por la fórmula:



donde n representa un entero con valor de 1 a 3, inclusive; Z es hidrógeno o metilo; e Y representa hidrógeno, metilo o fenilo.

Es representativa de los compuestos de fosfina la tris-(2-cianoetil)-fosfina, que puede ser representada por la fórmula siguiente:



También son eficaces compuestos tales como la tris-(4-ciano-n-butíl)-fosfina, tris-(3-ciano-n-propil)-fosfina, tris-(1-fenil-2-ciano-etil)-fosfina- tris-(1-fenil-2,3-dimetil-2-ciano-n-propil)-fosfina, tris-(1-fenil-

383619

17 00



-2-metil-2-cianoetil)-fosfina, tris-(2,3-dimetil-2-ciano-
-n-propil)-fosfina, tris-(2-metil-2-cianoetil)-fosfina, y
similares.

5 El componente (B) del sistema estabilizador
es un antioxidante del polímero de oximetileno. Son anti-
oxidantes adecuados los alcohilenbisfenoles, tiobisfenoles,
polihidroxifenoles y aminas.

10 Preferiblemente, el antioxidante es un al-
cohilenbisfenol. En una clase adecuada de alchilenbisfe-
noles se incluyen los compuestos que tienen de 1 a 4 áto-
mos de carbono en el grupo alcohileno, y que tienen hasta
2 sustituyentes alcohilo en cada anillo bencénico, tenien-
do cada sustituyente alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono.
Los alcohilenbisfenoles preferidos son: 1,2-bis-(2-hidro-
15 xi-4-metil-6-terc-butilfenil)-etano, bis-(2-hidroxi-4-me-
til-6-terc-butilfenil)-metano, 1,1-bis-(3-metil-4-hidroxi-
6-terc-butilfenil)-etano y 1,1-bis-(3-metil-4-hidroxi-6-
terc-butilfenil)-n-butano y bis-(2-hidroxi-3-terc-butil-
-5-metilfenil)-metano. Entre los estabilizantes fenólicos
20 adecuados, aparte de los alcohilenbisfenoles, se incluyen
el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, p-octilfenol y p-fenil-
fenol.

25 El componente (C) es un óxido de metal alca-
linotérreo que, cuando se pone en contacto con agua, pro-
duce un pH mayor que 7. Son típicos de estos óxidos el
óxido cálcico, óxido de magnesio, óxido de bario y óxido
de aluminio.

30 El componente (D) del sistema estabilizador
es una poliamida de ácido graso modificado. Tales poliami-
das de ácido graso modificado, y un procedimiento para su



producción, están expuestos en la patente EE.UU. 3.383.391, expedida a Daniel J. Carlick y otros, cesionarios a Sun Chemical Corporation, el 14 de Mayo de 1968.

En general estas poliamidas se preparan haciendo reaccionar una mezcla de ácidos policarboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido, con una poliamina, en presencia de un ácido policarboxílico aromático o un anhídrido del mismo. Se deben hacer reaccionar con la poliamina los ácidos policarboxílicos en cantidades suficientes para proporcionar una proporción de grupos carboxilos a amino comprendida entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 0,9. El ácido policarboxílico aromático, o sus anhídridos, deben estar presentes en cantidades suficientes para suministrar una proporción de grupos carboxilo del ácido policarboxílico aromático a grupos amino, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,3, preferiblemente aproximadamente 0,1, para neutralizar sustancialmente el exceso de grupos amino presentes. Sin embargo, la proporción entre el total de grupos carboxilo de los ácidos tanto aromáticos como policarboxílicos y los grupos amino de la poliamina debe estar comprendida entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 0,9. Las nuevas poliamidas así preparadas tienen de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,0 grupos funcionales carboxilo y amino por mol.

Se puede emplear cualquier ácido graso de alto peso molecular, de 8 o más átomos de carbono, tal como los ácidos linoleico, linolénico, esteárico, octadecadienoico, y los ácidos grasos C_{20} , C_{22} , C_{24} y C_{26} . También se pueden emplear derivados de ácido graso, tales como ésteres, anhídridos de ácido y haluros de ácido de tales ácidos grasos.

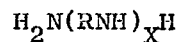
383619

17



Entre los ácidos policarboxílicos adecuados se incluyen también los dímeros y trímeros de ácidos mono carboxílicos olefínicamente insaturados que tienen de 10 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 15 a 18 átomos de carbono, por molécula, los cuales ácidos pueden ser iguales o diferentes en la molécula dímica o trímica, por ejemplo ácido undecilénico, ácidos oleico, linoleico y linolénico.

Las poliaminas que se pueden emplear para la reacción con los ácidos policarboxílicos son aquellas que tienen la fórmula:



donde R es un radical alcohileno que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y x es un entero de 1 a 6. Preferiblemente, las poliaminas consideradas para su uso aquí son aquellas de longitud de cadena relativamente corta, tal como, por ejemplo, una longitud de cadena de aproximadamente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente que tenga aproximadamente de 2 a 6 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos de tales poliaminas la etiléndiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina y dietilentriamina, trietiléntetramina, tetrametilén pentamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminobutano, 3-(N-iso propilamino)-propilamina, 3,3'-iminobispropilamina, y similares.

Los ácidos policarboxílicos aromáticos, o sus anhídridos, se usan como agentes de terminación de cadena. Como tales, los ácidos policarboxílicos aromáticos, o sus anhídridos, reaccionan con los grupos amino libres pa



ra formar grupos imida, lo que hace que los grupos amino no estén disponibles para más reacción con otros grupos ácido policarboxílico. Se puede emplear una diversidad de ácidos carboxílicos aromáticos como agentes de terminación de cadena, particularmente ácidos policarboxílicos aromáticos hidrogenados que tengan desde aproximadamente 8 átomos de carbono por molécula. Por ejemplo, son ácidos policarboxílicos aromáticos adeduidos que se pueden emplear el ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, y sus anhídridos.

En la preparación de estas poliamidas, la composición de resina debe tener grupos ácido libre, y el número relativo de estos puede ser denominado índice de ácido o valor de ácido. Así, las poliamidas han de tener un valor de ácido de al menos 1, y preferiblemente deben tener un valor de ácido de 5 a 8. La proporción entre el valor total de ácido y el valor total de amina de las poliamidas ha de estar comprendida entre 0,6 y 0,9, y más preferiblemente entre 0,70 y 0,85. La composición de poliamida así descrita tendrá una funcionalidad media por mol de 1,8 a 2,0. Con el término funcionalidad se quiere decir el número de grupos carboxilo y grupos amina reactivos por mol de producto de poliamida.

Los componentes del sistema estabilizador son incorporados en el polímero de oximetileno en las siguientes cantidades. Todos los tantos por ciento dados a continuación son tantos por ciento en peso, basados en el peso del polímero.

El alcoholenbifenol es mezclado en cantidades que no exceden del 5% en peso, y preferiblemente están comprendidas entre aproximadamente 0,01 y aproximada-

383619

170



mente 1% en peso, más preferiblemente entre 0,3 y aproximadamente 1% en peso, basado en el peso del polímero de oximetileno.

5 El óxido de fosfina terciaria, o fosfina terciaria, debe estar presente en de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5% en peso, basado en el peso del polímero, preferiblemente de 0,01 a 0,05% en peso. Se obtiene buena estabilidad cuando se usa más del 0,05% en peso, pero bajo ciertas condiciones de moldeo cualquier cantidad
10 por encima de 0,1% en peso exudará del artículo moldeado. Sin embargo, el exudado es un material no polímero, coposo, blanco. Es el óxido de fosfina, que es fácilmente eliminado del molde por frotamiento, y no ha de ser confundido con los depósitos nitrogenados en el molde, de los sistemas de la técnica anterior, que son de naturaleza polímera y difíciles de eliminar.
15

El óxido de metal básico debe estar presente en de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5% en peso, y preferiblemente de 0,05 a aproximadamente 0,25% en peso, basado en el peso del polímero de oximetileno.
20

La poliamida de ácido graso modificado debe estar presente en de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0% en peso, y preferiblemente de 0,3 a 1,0% en peso, basado en el peso del polímero de oximetileno.

25 La velocidad de degradación térmica del polímero (K_{D230}) se mide determinando el tanto por ciento de pérdida de peso de una muestra de polímero calentada en un recipiente abierto, en un horno con circulación de aire, a 230°C. Por ejemplo, el K_{D230} de un copolímero de
30 oximetileno pigmentado o no pigmentado, sin estabilizar,



con trioxano y óxido de etileno, que fué sometido a hidrólisis para eliminar grupos finales inestables, es bien superior al 1% por minuto, y generalmente tiene como resultado una pérdida total tras 45 minutos a 230°C.

5 Cuando la fosfina, el antioxidante y el óxido de metal básico son mezclados en el polímero sin pigmentar, se pueden obtener fácilmente, cuando el óxido de metal básico es MgO, valores de K_{D230} menores de aproximadamente 0,1% en peso de pérdida por minuto, y más específicamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,025% en peso de pérdida por minuto.

10 Cuando se incorpora pigmento en el sistema estabilizado de polímero de oximetileno, fosfina, antioxidante y óxido de metal básico, el valor K_{D230} aumenta hasta de aproximadamente 0,031 a aproximadamente 0,037% en peso de pérdida por minuto, cuando la concentración de pigmento es 0,5% en peso, basado en el peso del polímero de oximetileno.

15 Cuando se incorpora pigmento en el polímero de oximetileno estabilizado con solo poliamida de ácido graso modificado, el valor K_{D230} es de aproximadamente 0,31 a aproximadamente 0,35% en peso de pérdida por minuto.

20 Cuando se incorpora pigmento en el sistema estabilizado de polímero de oximetileno, fosfina, antioxidante, óxido de metal básico y poliamida de ácido graso modificado, el valor K_{D230} se reduce hasta de aproximadamente 0,017 a aproximadamente 0,023% en peso de pérdida por minuto.

25 Las composiciones estabilizadas de polímero

383619

170



de oximetileno pigmentado, de la presente invención, pueden ser preparadas mezclando los componentes del presente sistema estabilizador con el polímero pigmentado sin estabilizar, de cualquier manera adecuada, con lo que se obtiene una composición sustancialmente homogénea. Por ejemplo, los componentes estabilizadores pueden ser mezclados intimamente con el polímero de oximetileno pigmentado, aplicándolos en solución, en un disolvente adecuado, al polímero de oximetileno pigmentado, sólido, finamente dividido, seguido por evaporación del disolvente.

La mezcla puede hacerse también mezclando en seco el polímero de oximetileno pigmentado finamente dividido y estabilizadores finamente divididos, seguido por extrusión o elaboración en masa fundida, o por molienda de los estabilizadores en el polímero pigmentado, a medida que este último es trabajado en una calandra.

En las composiciones de polímero de oximetileno pigmentado estabilizado se incluyen también, si se desea, plastificantes, lubricantes y otros estabilizantes, por ejemplo estabilizantes contra la degradación por la luz ultravioleta, por ejemplo 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-clorobenzofenona y similares, que pueden ser incorporados en cantidades de hasta 1% en peso, basado en el peso del polímero de oximetileno.

Para que los expertos en la técnica puedan entender mejor cómo se puede llevar a efecto la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos a título de limitación. Todas las partes son en peso, y los tantos por ciento son en peso, basados en el peso del polí-

28-4-73

383619

17



mero, a no ser que se indique otra cosa.

A no ser que se indique otra cosa, los polímeros de oximetileno usados en los siguientes ejemplos son un copolímero de oximetileno con trioxano y óxido de etileno, que fué preparado como se describe en el Ejemplo I de la patente EE.UU. 3.254.053, expedida a G. Fisher, F. Brown y W. Heinz el 31 de Mayo de 1966.

Los residuos de catalizador en el polímero fueron desactivados con una amina, como se describe en la patente EE.UU. 2.989.509, expedida a D. Hudgin y F. Berardinelli el 20 de Junio de 1961.

El polímero es sometido luego a hidrólisis para eliminar unidades terminales inestables, según se describe en la patente EE.UU. 3.318.848, expedida a C. Clark el 9 de Mayo de 1967.

EJEMPLO I

La velocidad de degradación térmica de un copolímero de trioxano-óxido de etileno hidroxilado, pigmentado y no pigmentado, que contenía 2,4% en peso de unidades etoxi, fué medida poniendo muestras del polímero de oximetileno pigmentado y no pigmentado en un horno con circulación de aire, a 230°C. Las muestras pigmentadas fueron preparadas con una concentración de material pigmento de aproximadamente 0,5% en peso, basado en el polímero de oximetileno. Se ensayaron rojo mercadium, azul ftalo, verde de óxido de cromo, blanco de dióxido de titanio, y pigmentos de negro de humo, y combinaciones de ellos. Hubo una pérdida total de producto polímero al cabo de 45 min, lo que indica la inestabilidad del polímero no estabilizado, pigmentado o no pigmentado.

EJEMPLO II

383619

17 OCT



A 100 partes de un copolímero de trioxano-
óxido de etileno hidroxilado, que contenía 2,4% en peso de
unidades etoxi, se añadieron:

- 5 a) - 0,5 partes de bis-(2-hidroxi-3-terc-
butil-5-metilfenil)-metano como antioxidante;
- b) - 0,01 partes de óxido de tris-(2-carba-
moíletil)-fosfina; y
- c) - 0,2 partes de óxido de magnesio (MgO).

10 Los componentes fueron mezclados en seco,
seguido por extrusión de la mezcla. La mezcla en seco fué
conseguida simplemente mezclando los ingredientes en un
mezclador Henscheld, a altas rpm y alta cizalla, durante
3 min. La extrusión fué efectuada en un Brabender Plasti
15 corder con cabezal de extrusión, con relación L/D de 25/1,
a una temperatura de masa fundida de 221°C.

El valor K_{D230} de esta composición fué de-
terminado por el método del ejemplo 1, y fué 0,010% de pér-
dida de peso por minuto.

20 EJEMPLO III

A 100 partes de un copolímero de trioxano-
óxido de etileno hidroxilado que contenía 2,4% en peso de
unidades etoxi se añadieron:

- 25 a) - 0,5 partes de bis-(2-hidroxi-3-terc-
butil-5-metilfenil)-metano;
- b) - 0,01 partes de óxido de tris-(2-carba-
moíletil)-fosfina;
- c) - 0,2 partes de óxido de magnesio (MgO);
- y
- 30 d) - 0,5 partes de pigmento de negro de

humo.

383619

170



Los componentes fueron mezclados en seco,

y la mezcla fué extruída como en el Ejemplo II.

El valor K_{D230} fué determinado por el método del Ejemplo I, y fué 0,037% de pérdida de peso por minuto.

Se ensayaron pigmentos rojos, blancos, azules, verdes y de negro de humo, y combinaciones de ellos, como se muestra en el Ejemplo I, con resultados sustancialmente similares.

10 EJEMPLOS IV - V.

A 100 partes de un copolímero de trioxano-óxido de etileno hidroxilado, que contenía 2,4% en peso de unidades etoxi, se añadieron:

15 a) - 0,5 partes de pigmento de negro de humo; y

b) - diversas cantidades de Sunkem 526G -poliamida de ácido graso modificado que comprende el producto de reacción de una mezcla de ácidos policarboxílicos que tienen una proporción principal de ácidos linoleicos dimeros, etilendiamina, y ácido ftálico hidrogenado, vendida por Sun Chemical Corporation. Las cantidades usadas y los resultados obtenidos se exponen en la Tabla I.

Los componentes fueron mezclados en seco, y la mezcla fué extruída como en el Ejemplo II.

25 Los valores K_{D230} fueron determinados por el método del Ejemplo I.

Se ensayaron pigmentos rojos, blancos, azules, verdes y de negro de humo, y combinaciones de ellos, como se muestra en el Ejemplo I, con resultados sustancialmente similares.

383619

17



El ácido ftálico hidrogenado del componente (b) fué sustituido por anhídrido ftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico hidrogenados, y se ensayaron con resultados sustancialmente similares.

T A B L A I

Ejem- plo	Partes de polímero	Partes de negro de humo	Partes de poliamida de ácido graso modi- ficado	K _{D230}
10 IV	100	0,5	0,3	0,35
V	100	0,5	0,5	0,31

EJEMPLO VI - X

A 100 partes de un copolímero de trioxano-
15 óxido de etileno hidroxilado, que contenía 2,4% en peso de unidades etoxi, se añadieron:

a) - 0,5 partes de bis-(2-hidroxi-3-terc-butyl-5-metilfenil)-metano;

20 b) - 0,01 partes de óxido de tris-(2-carbamóiletíl)-fosfina;

c) - 0,2 partes de óxido de magnesio (MgO);

d) - 0,5 partes de pigmento de negro de hu-
mo; y

25 e) - diversas cantidades de Sunkem 526G
-poliamida de ácido graso modificado que comprende el pro-
ducto de reacción de una mezcla de ácidos policarboxíli-
cos que tiene una proporción principal de ácidos linolei-
cos dímeros, etilendiamina, y ácido ftálico hidrogenado,
vendida por Sun Chemical Corporation. Las cantidades usa-
30 das y los resultados obtenidos se exponen en la Tabla II.



Los componentes fueron mezclados en seco,

y la mezcla fué extruída como en el Ejemplo II.

Los valores K_{D230} fueron determinados por el método del Ejemplo I.

5 Se ensayaron pigmentos rojos, blancos, azules, verdes y de negro de humo, y combinaciones de ellos, como se muestra en el Ejemplo I, con resultados sustancialmente similares.

10 El ácido ftálico hidrogenado del componente (e) fué sustituido por anhídrido ftálico, ácido tetrahydroftálico, anhídrido tetrahydroftálico, ácido hexahydroftálico y anhídrido hexahydroftálico hidrogenados, y se ensayaron con resultados sustancialmente similares.

15 T A B L A 2

Ejemplo	Partes de polímero	Partes de antióxidante	Partes de óxido de fosfina	Partes de óxido de metal alcalinotérrico	Partes de negro de humo	Partes de poliamida de ácido graso modificado	K_{D230}
VI	100	0,5	0,01	0,2	0,5	0	0,037
VII	100	0,5	0,01	0,2	0,5	0,1	0,023
VIII		0,5	0,01	0,2	0,5	0,3	0,019
IX		0,5	0,01	0,2	0,5	0,5	0,017
X		0,5	0,01	0,2	0,5	1,0	0,018

25 Se ha de entender que la anterior descripción detallada se presenta simplemente a título de ilustración, y que se pueden hacer en ella otras muchas variaciones sin salir del espíritu de la invención, según se define en las reivindicaciones siguientes.

30 Esta solicitud, que corresponde a la pre-

383619

1970



sentada en Estados Unidos de América, el 15 de Septiembre de 1969, bajo el número 358.146, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

- 10 1.- Un procedimiento de preparar una composición de polímero de oximetileno pigmentado que comprende incorporar en un polímero de oximetileno pigmentado:
- 15 a) - un óxido de fosfina terciaria o fosfina terciaria presente en cantidades de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5% en peso, basado en dicho polímero de oximetileno; b) un antioxidante presente en cantidades de desde
- 20 de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0% en peso, basado en dicho polímero de oximetileno; c) un óxido de metal alcalinotérreo presente en cantidades de desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5% en peso basado en dicho polímero de oximetileno; d) una composición de poliamida que tiene una funcionalidad de desde aproximadamente 1,8 a 2,0 que comprende el producto de reac-

383619

17 00



ción de una mezcla de ácidos policarboxílicos que tiene una proporción principal de ácidos linoleicos dímeros, una etilendiamina, estando presente dicha mezcla de ácidos dímeros y etilendiamina en cantidades suficientes para suministrar una proporción de grupos carboxilo a grupos amina de desde 0,6 a 0,9; y un agente de terminación de cadena seleccionado del grupo que consiste en ácido ftálico hidrogenado, anhídrido ftálico hidrogenado, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico, estando presente dicho agente en una cantidad tal que proporciona una proporción de grupos carboxilo a grupos amino de desde 0,05 hasta 0,3, estando presente dicha poliamida en cantidades de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0% en peso basado en dicho polímero de oximetileno.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual dicho polímero de oximetileno es un copolímero que contiene al menos 60% de unidades oximetileno recurrentes.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual dicho óxido de fosfina terciaria es óxido de tris (2-carbamioiletil)fosfina.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3 en el cual dicho antioxidante es un alcohilenbisfenol.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4 en el cual dicho alcohilenbisfenol es bis(2-hidroxi-3-ter-butil-5-metilfenil)metano.

13-10-70

383619

17 00



6.- Un procedimiento según la reivindicación 5 en que dicho óxido de metal alcalinotérreo es óxido de magnesio (MgO).

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en el cual dicho agente de terminación de cadena es anhídrido tetrahidroftálico.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en el cual dicho agente de terminación de cadena es anhídrido hexahidroftálico.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en el cual dicho agente de terminación de cadena es un ácido ftálico hidrogenado

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en el cual dicho agente de terminación de cadena es ácido tetrahidroftálico.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en que dicho agente de terminación de cadena es ácido hexahidroftálico.

20 12.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en el cual dicho material de pigmento es negro de humo.

13.- "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIMERO DE OXIMETILENO PIGMENTADA "

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

383619



17 OCT.

antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

17 OCT. 1970

P. A.

Alberio de *[illegible]*
Por Fouda *[illegible]*

[illegible signature]
13-10-70 E.F.G.