

385175



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>CO8</u>
SUBCLASE <u>G</u>

P - 46.152
N-4772
U.S. Appn. N° 874.386

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UNA
COMPOSICION DE POLIMERO DE OXIMETILENO
MODIFICADO" (Clase Internacional CO8g)

385 175



El invento se refiere a una composición de polioximetileno modificadaa, que comprende a un polímero de oximetileno acoplado por medio de un diisocianato a un polímero orgánico desemejante, y a un fosfito orgánico como estabilizador para el polímero basado en el oximetileno.

Los polímeros de oximetileno que tienen unidades $-CH_2-O-$ recurrentes se conocen desde hace muchos años. Pueden prepararse polimerizando una fuente de unidades de oximetileno, por ejemplo, un formaldehído anhidro o trioxano, que es un trímero cíclico de formaldehído.

Los polímeros de oximetileno de estabilidad térmica mejorada pueden elaborarse introduciendo en las cadenas del polímero o adhiriendo a los extremos de las cadenas del polímero estructuras que son resistentes al desprendimiento térmico. Los polímeros pueden incorporar unidades de oxialquileno dispersas, con átomos de carbono adyacentes y, de preferencia, unidades de oximetileno, como se describe en la patente norteamericana Nº 3,027,352 de Walling, Brown y Bartz. Los copolímeros de este tipo pueden describirse como poseedores de una cadena, cuando menos, que contiene unidades de oximetileno ($-CH_2-O-$) (por lo general, y cuando menos, en un 85 por ciento) diseminadas entre unidades ($-OR-$) en las cuales: R es un radical bivalente que contiene, cuando menos, dos átomos de carbono directamente ligados uno con otro y colocados en la cadena entre las dos valencias, siendo inerte cualquier sustituyente en el radical R.

Las unidades monoméricas diseminadas específicas que pueden incorporarse son las que derivan de



lactonas, carbonatos, anhídridos de ácido cíclico o compuestos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, es tireno, éter divinílico, acetato de vinilo, vinil metil cetona o acroleína, como se describe en el artículo de Kern y colaboradores aludido. Los polímeros pueden ser re-
5 matados, por ejemplo, por acilación o eterificación después de la polimerización, o durante la polimerización utilizando agentes seleccionados de transferencia de cadena.

10 Tal como se emplea en la especificación y en las reivindicaciones, el término "polímeros de oximetileno" denota homopolímeros y copolímeros que tienen, cuando menos, el 60% de unidades de oximetileno recurrentes y, además, incluye a los polímeros de oximetileno susti-
15 tuidos, en los cuales los sustituyentes son inertes, es decir, no participan en reacciones secundarias inconvenientes.

De acuerdo con este invento, también se pro-
vee la inclusión de polímeros de oximetileno que tienen
20 cadenas ramificadas (v.gr.: terpolímeros y compuestos superiores). Dichos polímeros pueden prepararse copolimerizando trioxano con una cantidad pequeña de un agente de ramificación de la cadena, la cantidad pequeña es suficiente para deparar una estructura de oximetileno ramificada,
25 pero insuficiente para volver intratables a los polímeros formando una estructura sumamente entrecruzada. Las cadenas primarias son cadenas lineales que incluyen unidades de oximetileno sucesivamente recurrentes, y son las cadenas que se producirían si el agente ramificador de la
30 cadena se omitiera del sistema. Entre los agentes de ra-

385 175



mificación de la cadena adecuados se incluye a los que tienen cuando menos dos grupos de oxígeno funcionales y que comprende: (1) éteres cíclicos que tienen cuando menos dos anillos de éter cíclico y, en particular, los compuestos que tienen: (a) cuando menos dos anillos de epoxi, (b) cuando menos dos anillos dioxaciclo o (c) cuando menos un anillo epoxi y cuando menos un anillo dioxaciclo y (2) compuestos que tienen cuando menos dos grupos oxo, como los dialdehidos y las dicetonas que tienen, de preferencia, de 3 a 20 átomos de carbono.

En ciertas aplicaciones conviene la modificación molecular de los polímeros de oximetileno, para dar lugar a polímeros de características de resistencia, características de fluidez, disolvencia, cristalinidad, estabilidad térmica, etc., modificadas. Dicha modificación molecular es particularmente conveniente cuando es imposible la modificación de propiedades combinando dos polímeros como, por ejemplo, por la incompatibilidad de los polímeros.

Se ha descubierto que dichos polímeros de oximetileno modificados pueden elaborarse por la reacción de un polímero terminado en isociano (-NCO-) o en isotiociano (-NCS-) con un polímero que tiene un grupo terminal o pendiente que contiene hidrógeno activo o ácido, como se determina por el método de Zerewitnoff.

Asimismo, los polímeros de oximetileno modificados pueden elaborarse mediante la reacción de acoplamiento de los segmentos poliméricos, uno de los cuales, cuando menos, es un polímero de oximetileno, en presencia de un agente bifuncional de acoplamiento y, de pre-



ferencia, los que tienen cuando menos un grupo isociano o un grupo isotiociano. En dicho sistema de reacción, un prepolímero de isociano o de isotiociano puede generarse in situ, cuando una reacción con un segmento polimérico es preferente con respecto a otra, o puede ocurrir un acoplamiento a través de reacciones materialmente simultáneas del agente de acoplamiento con el material polimérico.

Así pues, los copolímeros pueden suministrarse por el coplamiento de las cadenas poliméricas en reacción con un compuesto bifuncional que tiene, cuando menos, un grupo isociano o isotiociano, o mediante la reacción de un prepolímero terminado con isociano o isotiociano, preparado por separado, con otra cadena polimérica que tiene un grupo terminal o pendiente que contiene hidrógeno activo o ácido.

La presencia del hidrógeno ácido puede determinarse por el método de Zerewitnoff, utilizando la reacción de dichos compuestos de hidrógeno activo o ácido con reactivos Grignard, liberando el RH correspondiente a $RMgX$. Por lo tanto, cuando un compuesto que contiene hidrógeno ácido reacciona con yoduro metílico de magnesio, se libera metano, resultando una prueba positiva. La cantidad del metano liberado puede colectarse y medirse, y determinarse el número de átomos de hidrógeno activo por mol, cuando se conoce el peso molecular. Una descripción adicional de la prueba de Zerewitnoff incluye modificaciones al procedimiento para diversas aplicaciones, y puede encontrarse en "Grignard Reactions of Non-Metallic Substances", de Kharasch, M. S. y Reinmuth, O. (Prentice-Hall, Inc., New York, 1954), páginas 1166-1174.

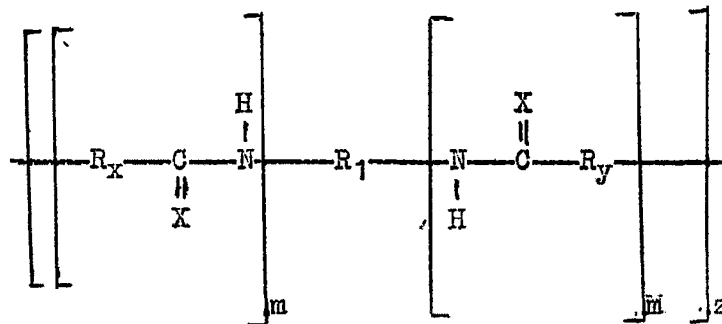


Entre los sustituyentes adecuados que contienen hidrógeno activo se incluye a los siguientes: amino, amido, hidroxilo, carboxi, mercapto, tiocarbonilo, $-\text{CSNH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, SO_2OH , etc. Por lo general, los sustituyentes que contienen átomos de hidrógeno activo o ácido son polares, debido a que incluyen átomos más electronegativos que el carbono, como son los de oxígeno o de nitrógeno.

Los sustituyentes que contienen hidrógeno activo reaccionan con los grupos isociano o isotiociano de la siguiente manera:



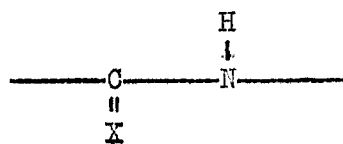
Así pues, los copolímeros contienen la estructura:



en la cual: R_x es un segmento de polímero de oximetileno; X es un átomo de oxígeno o de azufre; R_1 es un radical orgánico derivado del agente de acoplamiento y, de preferencia, representa una mitad bivalente alifática, cicloalifática o aromática, incluyendo a sus derivados sustituidos, que tienen hasta 20 átomos de carbono, aproximadamente; R_y es cualquier segmento polimérico orgánico adecuado; m y n son números enteros comprendidos entre uno y dos y m

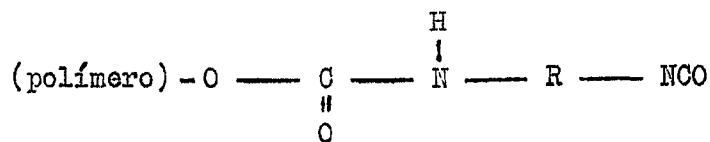


+ n es un número entero que representa de dos a tres. Naturalmente, los copolímeros pueden incluir a una o más de dichas estructuras de bloque, como se indica por el símbolo Z que es un número entero comprendido entre 1 y 100, aproximadamente. R_x y R_y representan el residuo de un polímero que contiene grupos funcionales que tienen átomos de hidrógeno activo, y que resulta de abstraer los átomos de hidrógeno activo de los grupos funcionales aludidos que forman los términos del segmento polimérico designado. Por lo tanto, debe entenderse que en la especificación y en las reivindicaciones los segmentos poliméricos R_y y R_x incluyendo, mejor dicho, incluyen, al grupo terminal o pendiente mediante el cual el segmento polimérico se liga al grupo



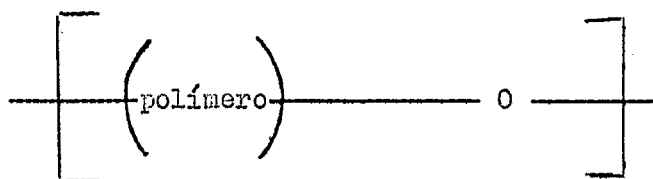
del agente de acoplamiento.

Por ejemplo, cuando el grupo terminal del segmento polimérico es un grupo hidroxilo, la reacción con un diisocianato da lugar a la estructura:

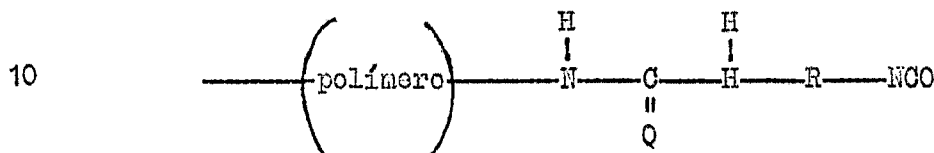


(en la cual: R_x ó R_y representarían:

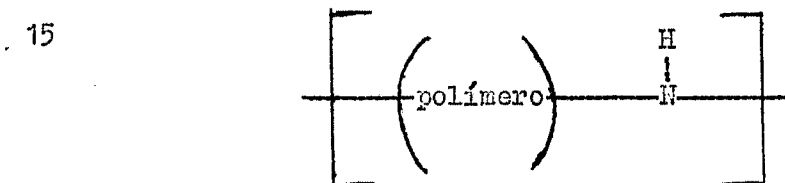
385 175



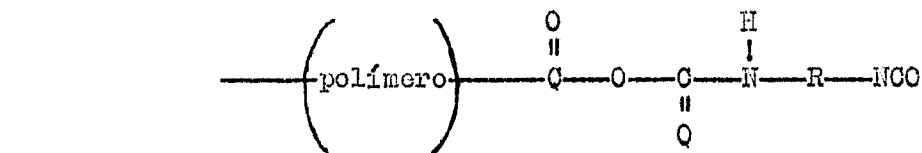
5 De manera semejante, cuando el grupo terminal es un grupo amino, la reacción con un diisocianato redunda en la estructura:



y R_x ó R_y representarían:



20 En el caso de un grupo carboxi terminal, la estructura resultante es:



y R_x y R_y representarían:

30

385 175



ro, incluyen a los que tienen substituyentes hidrox*u*, ami
no, amido, carboxi, mercapto, tiocarbonilo u otros substi-
tuyentes que contienen hidrógeno activo, como los poliéte
res que incluyen, por ejemplo, a los polímeros y copolíme-
5 ros derivados de glicol de etileno; glicol de propileno,
glicol de butileno, glicol de pentametileno, glicol de
heptametileno, glicol de octametileno, glicol de noname-
tileno, decanodiol, glicol de 1,2-propileno, glicol de
1,4-butileno, 1,6-hexanodiol, metil-hexanodid, 1,4-bute-
10 nodiol, glicol de 2,2-dimetil-1,3-propileno, glicol de
poliestireno; los poliacetales, por ejemplo, los polioxi-
metilenos; los poliéter-poliacetales, como el copolímero
de óxido de etileno y trioxano; celulosa y sus derivados,
como los ésteres de celulosa; poliésteres (que contienen
15 tanto grupos hidrox*u* como carboxi), como el tereftalato
de polietileno, tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodicar-
binilo); sebacato de politetrametileno; los policarbonatos,
como el carbonato de $\sqrt{2,2}$ -propano-bis (4-fenilo)7; polia-
midas, como las polisulfonamidas, policarbonamidas, como
20 el adipato de polihexametileno diamina y los correspon-
dientes polímeros N-metoxilados, etc.; polímeros que con-
tienen mercapto, como los politiometenos; los poliure-
tanos y mezclas y copolímeros de los anteriores. Por su-
puesto, cada uno de los polímeros anteriores puede conte-
25 ner grupos substituyentes hidrox*u*, amino, etc., al térmi-
no de la cadena polimérica o en alguna posición interme-
dia. Además, entre los polímeros adecuados se incluye a
los que tienen una variedad de substituyentes que contie-
nen hidrógeno activo.

30

Así pues, los co-bloques poliméricos adecua



dos incluyen a los que tienen una armazón polimérica que consta de átomos recurrentes seleccionados del grupo que consta de átomos de oxígeno, azufre, carbono y nitrógeno, comprendiendo a los polímeros saturados e insaturados de hidrocarburos, oxahidrocarburos, tichidrocarburos, amino hidrocarburos, etc., y que contienen grupos que incluyen hidrógeno activo ligados a grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, incluyendo a los que contienen heteroátomos seleccionados del grupo que consta de nitrógeno, oxígeno y azufre (v.gr.: el glicol de polietileno contiene grupos hidroxialifáticos terminales; el tereftalato de polietileno contiene grupos carboxi-aromáticos y grupos hidroxialquilicos; los politiometileno contienen grupos mercaptoalquilo terminales; la polietileno diamina contiene grupos aminoalifáticos; los ésteres de celulosa contienen unidades de glucopiranososa que tienen grupos hidroxil ligados a una mitad alquil-heterocíclica (en la cual el átomo hetero es oxígeno) y grupos hidroxil directamente ligados a la mitad heterocíclica; los policarbonatos contienen grupos hidroxil-aromáticos.

En la modalidad más preferida, el bloque de polímero de oximetileno es un copolímero de oximetileno que puede describirse como que tiene cuando menos una cadena que contiene unidades de oximetileno ($-\text{CH}_2\text{O}-$) (por lo general, cuando menos 85 por ciento de moles) diseminadas, aproximadamente, hasta con el 15 por ciento de moles de unidades ($-\text{OR}-$), en las cuales R es un radical bivalente que contiene, cuando menos, dos átomos de carbono directamente ligados uno con otro y colocados en la cadena entre las dos valencias, siendo inerte cualquier subs-

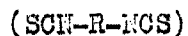
385 175



tituyente en el radical R. Los copolímeros adecuados de esa naturaleza pueden tener un número de peso molecular promedio comprendido, aproximadamente, entre 1000 y 80,000 o mayor, y las viscosidades inherentes varían, aproximadamente, entre 0.2 y 1,5, o más. Según el tipo y grado de modificación de propiedades que se persigan, pueden preferirse un peso molecular bajo, e.gr.: aproximadamente, entre 1000 y 10,000, o un peso molecular alto, de 30,000 a 80,000.

En cuanto a la extensión de la cadena, de modo óptimo, los polímeros no contienen más de dos átomos de hidrógeno activo, situados preferentemente en las terminales de la cadena polimérica. Sin embargo, los polímeros apropiados también incluyen a los que tienen una diversidad de átomos de hidrógeno activos situados en varias porciones de la cadena polimérica. Por ejemplo, dichos polímeros resultan adecuados para extender la cadena cuando los átomos terminales de hidrógeno activo son más reactivos que cualquiera que esté ubicado en la cadena polimérica entre las posiciones terminales, y pueden ser particularmente útiles cuando se desea un copolímero de bloque de cadena extendida, capaz de un entrecruzamiento ulterior. Por supuesto, para un peso molecular determinado, la funcionalidad acrecentada actúa para aumentar la proporción de entrecruzamiento del polímero.

Los agentes de acoplamiento son compuestos convenientemente bifuncionales que tiene, cuando menos, un grupo isociano (-NCO) o isotiociano (-NCS) y, de preferencia, son diisocianatos orgánicos (OCH-R-NCO), diisocianatos





o isocianato isotiocianatos (OCN - R - NCS), pero también pueden ser de una funcionalidad superior (v.gr.; triisocianatos, poliisocianatos, etc.).

Una clase preferida de agentes de acoplamiento tiene la fórmula general $R - (\text{---NCS})_n$, en la cual: X es un átomo seleccionado del grupo que consta de oxígeno y azufre, n es un número entero comprendido entre 1 y 3 y R es un radical orgánico derivado del grupo que consta de mitades alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas (descritas con anterioridad), que tienen de uno a veinte átomos de carbono, y sus derivados sustituidos, siendo los sustituyentes inertes, es decir, no participan en reacciones secundarias inconvenientes.

Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, diisocianatos aromáticos, como el diisocianato de 2,4 tolueno, diisocianato de 2,6 tolueno, diisocianato de 1,6 tolueno, 4,4'-diisocianato de difenil metano, 4,4'-diisocianato de 3,3' dimetil difenil metano, diisocianato de 3,3'-dimetil 4,4' difenileno (diisocianato de 3,3 bitolueno 4,4'), diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de o-fenileno, diisocianato de metano, 2,4-diisocianato de clorofenileno, diisocianato de clorofenileno 2,4 tolueno, 4,4'-diisocianato de 3,3'-biclolorodifenilo, diisocianato de 4 cloro-1,3-fenileno, diisocianato de xileno 1,4, 4,4'-diisocianato de dixilileno metano, diisocianato de 1,5 naftaleno, diisocianato de 1,4-naftaleno y los correspondientes diisotiocianatos y los isocianato isotiocianatos; diisocianatos de alquileno, como el diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,2 etileno, diisocianato de 1,3-propileno, diisocianato de 1,4-



-tetrametileno, diisocianato de 1,5 pentametileno, y los correspondientes diisocianatos e isocianato-isotiocianatos; diisocianatos de alquilideno, como el diisocianato de etilideno y el diisocianato de propilideno y los diisotiocianatos e isocianato-isotiocianatos correspondientes; diisocianatos cicloalifáticos, como el diisocianato de 1,3 ciclohexileno, diisocianato de 1,3 ciclopentileno, diisocianato de 1,4 ciclohexileno, 4,4' metilenobis- (ciclohexil isocianato) y los correspondientes diisotiocianatos e isocianato-isotiocianatos; triisocianatos, como el triisocianato de trifenil metano, triisocianato de 1,3,5 benceno y los correspondientes isotiocianatos e isocianato isotiocianatos. Mezclas de cualesquiera de los compuestos aludidos por ejemplo, mezclas de los isómeros 2,4 y 2,6 del diisocianato de tolueno, también pueden ser convenientes en ciertas aplicaciones.

Los polímeros pueden suministrarse en cualquier proporción molar, para permitir una modificación variable en las propiedades. Por ejemplo, un copolímero de bloque, en la proporción de 1:1, de un polímero de oximetileno y un poliglicol, puede mostrar propiedades convenientes, o puede resultar apropiado preparar un copolímero de oximetileno en bloque que tenga ligados a él segmentos exteriores de un poliéter que requiera de una proporción molar diferente para su elaboración. La cantidad de reactivos poliméricos que se suministre puede variar en la incorporación original que se haga a la zona de reacción, o bien, una cantidad adicional de un reactivo original, o incluso otro reactivo, puede agregarse en el curso de la reacción. De manera semejante, un catalizador y/o un agente de aco-



plamiento en cantidades adicionales pueden suministrarse, de modo conveniente en el curso de la reacción.

Aunque el agente de acoplamiento puede suministrarse en cantidades variables (v.gr.: para lograr una reacción ulterior, o para deparar la terminación con isociano o con isotiociano), de preferencia, el reactivo se suministra en cantidades comprendidas entre 0.5 de mol y 3.0 moles (de grupos isociano o isotiociano por mol de hidrógeno activo, definiéndose un gramo-átomo de hidrógeno activo como igual a un mol del mismo). Para la extensión de la cadena, se emplean de preferencia cantidades que varían, aproximadamente, entre 0.8 y 1.2 moles por mol de hidrógeno activo del bloque polimérico. Un exceso que exceda de la proporción estequiométrica de 1:1 favorece la terminación de los segmentos poliméricos después del acoplamiento y a una proporción molar de 2:1 entre el isociano y el hidrógeno activo no ocurre, materialmente, ningún acoplamiento. Por lo tanto, cuando va a prepararse un prepolímero terminado en isociano o en isotiociano, conviene emplear un exceso que supere a la proporción estequiométrica de 1:1 y, de preferencia, un exceso de 2:1 o mayor.

Se conoce el hecho de estabilizar dichas composiciones de polioximetileno modificadas mediante la incorporación de estabilizadores químicos, o de un sistema estabilizador que incluya un ingrediente antioxidante (v.gr.: un fenol substituído) y un inhibidor de la escisión de la cadena (v.gr.: una composición nitrogenada trivalente). Dichos estabilizadores, aunque son efectivos para impedir la degradación térmica del polímero de oximetileno básico son, sin embargo, relativamente inefica-

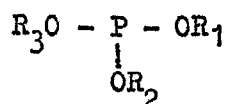
385 175



ces para estabilizar todas las composiciones modificadas debido, principalmente a la presencia de ligaduras de uretano, éster y otras semejantes.

5 El presente invento se refiere a un estabilizador para el polímero de oximetileno modificado que se describe previamente. De manera más particular, el presente invento se refiere a un estabilizador a base de un fosfito orgánico que puede representarse por la fórmula siguiente:

10



15 en la cual: R_1 , R_2 y R_3 son radicales orgánicos seleccionados del grupo de alquilos que tienen, aproximadamente, de 4 a 12 átomos de carbono, alquileno que tiene, aproximadamente, de 6 a 12 átomos de carbono, alquil-arilo cíclico, alquil-arilo mono y di sustituido, aril-alquilo sustituido y arilo, en el cual, el alquilo tiene, aproximadamente, de 4 a 12 átomos de carbono y el arilo tiene, aproximadamente, de 5 a 8 átomos de carbono. De preferencia, todos los símbolos R_1 , R_2 y R_3 son alquil-arilo sustituido. Con mayor preferencia, todos los símbolos R_1 , R_2 y R_3 son trifenilo mono o dinonil sustituido.

25 Los fosfitos orgánicos adecuados son los siguientes: fosfito de tridodecilo, fosfito de trinonilo, fosfito de trioctilo, fosfito de triheptilo, fosfito de tripentilo, fosfito de tri butilo terciario, fosfito de tris (trimetilol propano), fosfito de di-dodecil butilo terciario, fosfito de dinonil butilo terciario, fosfito

30



de di-butilo terciario nonilo, fosfito de dioctil pentilo,
fosfito de didocil 2,2 dietiloctilo, fosfito de tridodecile
no, fosfito de trinonileno, fosfito de trihexileno, fosfito
de trifenilo mono- y dibutil substituido, fosfito de tri-
5 fenilo mono- y dipentil substituido, fosfito de trifenilo
mono- y dioctil substituido, fosfito de trifenilo mono- y
dinonil substituido, fosfito de trifenilo mono- y didode-
cil substituido, fosfito de (octilfenil) bis (dodecilfeni-
lo), fosfito de bis (nonilfenil) neodecilo, fosfito de bis
10 (nonilfenil) beta naftilo, fosfito de bis (nonilfenil) iso-
decilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tris (fenildodeci-
lo), fosfito de tris (fenilnonilo), fosfito de tris (fenil
octilo), fosfito de tris (fenilpentilo), fosfito de tris
(fenilbutilo), fosfito de bis (fenildodecil) feniloctilo,
15 fosfito de bis (fenilbutil) fenildodecilo, fosfito de bis
(fenildodecil) fenilbutilo, etc.

Dichos fosfitos son conocidos para estabili-
zar poliuretanos de poliéter, como se describe en la paten-
te norteamericana 3,009,939 aunque los mencionados esta-
20 bilizadores han sido de lo más ineficaces para estabilizar
térmicamente un polímero de oximetileno, como se demostrará
más adelante, De manera sorprendente, los fosfitos en cues-
tión no sólo estabilizan las ligaduras de uretano, éster
y/o éter, sino que, inesperadamente, son satisfactorios
25 para estabilizar las unidades de oximetileno recurrentes
en la cadena polimérica.

Los fosfitos del presente invento pueden in-
corporarse a la composición de oximetileno en cantidades
que ascienden, aproximadamente, hasta el 2.5 por ciento
30 por peso y, de preferencia, que llegan, a aproximadamente

385 175



el 1.2 por ciento por peso y, más preferentemente, en cantidades que varían, aproximadamente, entre el 0.25 y el 1.0 por ciento por peso. Debe entenderse que es posible emplear niveles más grandes, sin embargo, esto no es recomendable comercialmente por varias razones, dos de las cuales son el costo y el hecho de que, con cantidades más grandes el estabilizador empieza a actuar también como un plastificador que altera las propiedades físicas determinadas de la composición que se desea.

5
10 El fosfito puede agregarse a la composición en cualquier tiempo, ya sea con el polímero de oximetileno básico, antes de incorporar el componente modificador (v.gr.: una composición terminada en isocianato) o después de formarse toda la composición de polioximetileno modificada. Aunque el fosfito puede agregarse en cualquier momento, es preferible que la composición receptora sea calentada al tiempo de la incorporación. La temperatura de la composición de polioximetileno modificada, en el momento de la incorporación, debe estar comprendida, aproximadamente, entre 120°C. y 230°C. y, de preferencia y aproximadamente, entre 140°C. y 165°C., y toda la composición debe mezclarse íntimamente para obtener una distribución apropiada del estabilizador en la composición polimérica. De manera más preferible, la temperatura de la composición de polioximetileno modificada, al tiempo de la incorporación, es su temperatura de flujo.

20
25
30 El fosfito estabilizador en cuestión, como se demostrará en lo sucesivo, es eficaz para mejorar la resistencia de los polímeros de oximetileno modificados, tanto con respecto a la degradación pirolítica como en



cuanto a la degradación oxidativa, sin incorporar componen-
tes para integrar un sistema estabilizador; sin embargo,
esto no significa que toda la composición no acepte esta-
bilizadores adicionales. Debe entenderse que las composicio-
nes que se reivindican pueden contener aditivos adiciona-
les, por ejemplo, aceleradores, activadores, rellenos, agen-
tes de curación, agentes de entrecruzamiento, antioxidan-
tes, pigmentos, óxidos metálicos, negro de carbón, lubri-
cantes, colorantes, plastificadores, etc. Un sistema es-
tabilizador preferido incluye un fosfito, una cantidad pe-
queña de un óxido metálico (v.gr.: óxido de magnesio, óxi-
do de zinc, etc.), por ejemplo, un benzotriazol substitui-
do.

El resultado no evidente del presente inven-
to que se reivindica se demuestra en los ejemplos siguien-
tes, por medio de una curva del índice de fusión. En los
ejemplos se utilizó un Indicador de Fusión Olsen Tinius,
a una temperatura de 230°C. con un peso normal de 204 0
gramos y 2 troqueles comunes (de extremo con extremo) con
un orificio de 0.0203 cm, con un L/D, por lo tanto, de
7.46. Una muestra de 7 gramos se tomó y se extruyó, cor-
tando el extrudado a diversos intervalos de tiempo. Se
formó una curva del índice de fusión trazando el logarit-
mo de los pesos del extrudado (en miligramos) contra el
tiempo (en minutos) en el cual se colectó la muestra. La
pendiente de la curva dió la "estabilidad del índice de
fusión a 230°C." (MIS²³⁰) como medida del cambio del ín-
dice de fusión con el tiempo. Una comparación de las es-
tabilidades del índice de fusión obtenidas con diferentes
estabilizadores permitió la comparación de sus respectivas

385 175



acciones estabilizadoras. Como un dispositivo para interpretar los datos experimentales anteriores, la pendiente más conveniente sería de cero (o una línea horizontal), para indicar que no ha habido cambio en el peso durante un período determinado de tiempo. La pendiente menos conveniente sería infinita, lo cual indicaría que el peso experimenta un gran deterioro en un período de tiempo muy breve. Se ha descubierto que las composiciones estabilizadas del presente invento muestran una pendiente de alrededor de 1×10^{-4} a alrededor de 25×10^{-4} .

EJEMPLO I

Una composición de polioximetileno que contenía cantidades equimolares de un copolímero de polioximetileno (Celcon M-90, producido por La Celanese Corporation y que contenía una cantidad pequeña de ligaduras de oxitileno) y un poliuretano terminado en isocianato, que tenía un valor de estiramiento del 450%, medido de acuerdo con el método D412 de la ASTM (Texin 591 A, producido por Lobay Chemical Co., que está rematado con grupos de isocianato) y 1 por ciento por peso, basado en la composición de una mezcla de fosfito de tris (mono y di-nonilfenilo) (Uninox 3100, producido por G. A. F.) se extruyó como se describe previamente. Se obtuvo un índice de fusión de 9.1, y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 1.1×10^{-4} .

EJEMPLO II

Se empleó la composición del Ejemplo I, ex-



cepto que el fosfito de tris (mono nonil fenilo) substituyó a la mezcla en la cantidad de 1.5 por ciento por peso, basada en la composición. Se obtuvo un índice de fusión de 6.7, y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 2.1×10^{-4} .

EJEMPLO III

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que el fosfito de trifenilo substituyó a la mezcla en la cantidad de 0.5 por ciento por peso, basada en la composición. Se obtuvo un índice de fusión de 4.7, y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 1.9×10^{-4} .

EJEMPLO IV

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que 0.5 por ciento por peso de un sistema estabilizador a base de cianoguanidina, 2,2'-metileno bis-(4-metil-6-butil fenol terciario) y óxido de magnesio, substituyó a la mezcla, y se obtuvo un índice de fusión de 35, y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 54×10^{-4} .

EJEMPLO V

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que no se utilizó ningún estabilizador. Se obtuvo un índice de fusión de 50 y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 120×10^{-4} .

385 175



EJEMPLO VI

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que un sistema estabilizador a base de fosfito de dinonilo, benzofenona y óxido de magnesio se utilizó, en el cual, dicho fosfito se encontraba presente en la cantidad de 0.5 por ciento por peso, basándose en la composición. Se obtuvo un índice de fusión de 7 y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C, fué de 8.0×10^{-4} .

10

EJEMPLO VII

Fué igual al Ejemplo VI, excepto que se empleó 1.0 por ciento por peso de fosfito de dinonilo, y se obtuvo un índice de fusión de 7 y una pendiente de 8.0×10^{-4} , medida a 230°C.

15

EJEMPLO VIII

Un copolímero de polioximetileno (Celcon M-90) y 1.0 por ciento por peso de una mezcla de fosfito de tris (mono y di-nonilfenilo) íntimamente mezclada con aquél, se extruyó como se describe previamente. Se obtuvo un índice de fusión mayor de 500, y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., no fué medible en virtud de que el índice de fusión, que originalmente fué muy alto aumentó con demasiada rapidez para poder medirse.

20

25

EJEMPLO IX

Un copolímero de polioximetileno (Celcon M-90), rematado con metano de difenilo 4,4' diisocianato,

30



se mezcló íntimamente con 1.0 por ciento por peso de una mezcla de fosfito de tris (mono y di-nonilfenilo) y se extruyó como en los casos anteriores. Se obtuvo un índice de fusión mayor de 500, y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., no fué medible en virtud de que el índice de fusión, que originalmente fué muy alto, aumentó con demasiada rapidez para poder medirse.

10

EJEMPLO X

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que el fosfito de trinonilo substituyó a la mezcla en la cantidad de 1.0 por ciento por peso, basada en la composición. Se obtuvo un índice de fusión de 15 y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 25×10^{-4} .

15

EJEMPLO XI

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que el fosfito de tris (trimetilolpropano) substituyó a la mezcla en la cantidad de 1.0 por ciento por peso, basada en la composición. Se obtuvo un índice de fusión de 10 y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 2.3×10^{-4} .

20

25

EJEMPLO XII

Se empleó la composición del Ejemplo I, excepto que el fosfito de di (nonil fenil) neodecilo substituyó a la mezcla en la cantidad de 1.0 por ciento por

30

385 175

28



peso, basada en la composición. Se obtuvo un índice de fusión de 12 y la pendiente de la curva, que proporciona la estabilidad del índice de fusión a 230°C., fué de 5×10^{-4} .

5 Debe entenderse que la anterior descripción detallada se ofrece sólo a manera de ilustración, y que pueden hacersele numerosas variaciones sin desviarse del espíritu de nuestro invento.


10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 5 de Noviembre de 1.969, bajo el Nº 874.386, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

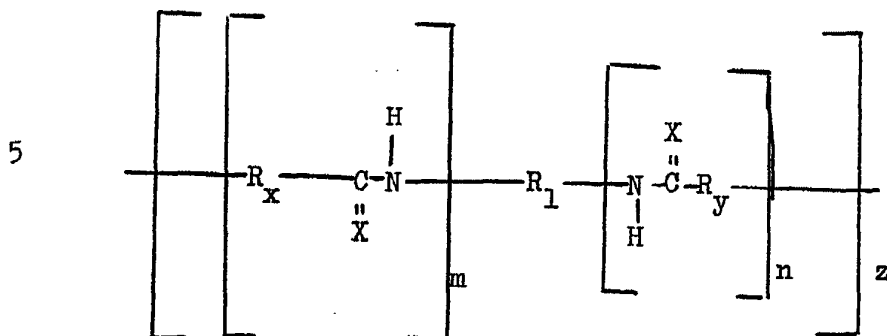
20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para estabilizar una composición de polímero de oximetileno modificado, que comprende hacer reaccionar: a) un polímero de oximetileno modifi-


26.4.73

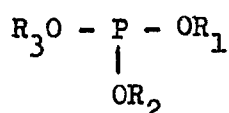


cado, de la estructura:



- 10 en la cual: R_x es el residuo de un segmento de polímero de oximetileno, que tiene grupos terminales que contienen, cuando menos, un átomo de hidrógeno activo, determinado por el método de Zerewitnoff; R_y es el residuo de un segmento polimérico orgánico desemejante que tiene grupos terminales que contienen, cuando menos, un átomo de hidrógeno activo, determinado por el método de Zerewitnoff; X es un átomo seleccionado del grupo que consta de átomos de oxígeno y azufre; R_1 es un radical orgánico seleccionado del grupo que consta de radicales bivalentes y trivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, que tienen, aproximadamente, hasta 20 átomos de carbono; m y n son números enteros que varían de uno a dos; m más n es un número entero de dos a tres; y Z es un número entero de uno a cien; y
- 15
 20 b) un fosfito orgánico de la estructura:

385 175



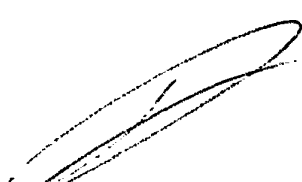
5 en la cual: R₁, R₂, R₃ son radicales orgánicos selecciona-
dos del grupo que consta de alquilo que contiene de 4 a
aproximadamente 12 átomos de carbono, alquileno que tiene,
aproximadamente, de 6 a 12 átomos de carbono, alquil arilo
cíclico, alquil-arilo mono y di sustituido, aril-alquilo
10 sustituido y un arilo en el cual el alquilo tiene de 4 a
aproximadamente 12 átomos de carbono, y un arilo que con-
tiene, aproximadamente, de 5 a 8 átomos de carbono, a una
temperatura de aproximadamente 125°C a aproximadamente
230°C.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el cual se hace reaccionar el indicado estabilizador
en cantidades de hasta aproximadamente el 2,5 por ciento
en peso, basadas en el polímero de oximetileno modificado.

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el cual dicho estabilizador es el fosfito de tris (di-
noniltrifenilo).

4ª.- Un procedimiento para estabilizar una compo-
sición de polímero de oximetileno modificado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.



26.4.73

385 175



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

Madrid, 28 ABR. 1973
P.A.

Alberto de Zizaburu
P. A. Bouché

A large, stylized handwritten signature or scribble.

26.4.73
AMC/