

19



4735

P - 54.113

n-5207

U.S.Appn. No. 246.444

Memoria descriptiva

CO8G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA  
DE MOLDEO" (Clase Internacional CO8g)

413936



Antecedentes del Invento

Campo del Invento

En general, este invento se refiere a polímeros de oxialquileno y, más particularmente, a composiciones rellenas de polímero de oximetileno (tanto homopolímeros como copolímeros) que tienen características mejoradas de elaborabilidad, estabilidad dimensional y endurecimiento, a la vez que conservan valores de gran resistencia a la tracción.

Descripción de la Técnica Anterior

Los polímeros de oxialquileno, específicamente los polímeros de oximetileno, tienen unidades  $-CH_2O-$  recurrentes y se conocen desde hace muchos años. Pueden prepararse por la polimerización del formaldehído anhidro o por la polimerización del trioxano, que es un trímero cíclico de formaldehído.

Los polímeros de oximetileno de elevado peso molecular se han preparado polimerizando el trioxano en presencia de ciertos catalizadores a base de fluoruro. También pueden elaborarse en grandes rendimiento y a velocidades rápidas de reacción mediante el uso de catalizadores, que contienen complejos de coordinación a base de fluoruro de boro con compuestos orgánicos, como se describe en la patente estadounidense No. 2.989.506 otorgada a Donald E. Hudgin y Frank M. Berardinelli.

413936



Otros métodos para elaborar los polímeros de oximetileno son los que describen Kern y colaboradores en Angewandte Chemie, 73 (6), 177-186 (21 de marzo de 1961), y Sittig en "Polyacetals: What You Should Know", Petroleum Refiner, 41, 11, 131-170 (noviembre de 1962), incluyendo los polímeros que contienen ligaduras de repetición sencillas de carbono a carbono en la cadena polimérica, y que se elaboran copolimerizando el trioxano con éters cíclicos, v.gr.: dioxano, lactonas, v.gr.: beta-propiolactona, anhidridos, v.gr.: anhidrido adípico cíclico y compuestos etilénicamente insaturados, v.gr.: estireno, acetato de vinilo, vinil metil cetona, acroleína, etc.

En la producción de las composiciones modificadas de oxialquileno, específicamente de las composiciones poliméricas de oximetileno del presente invento, también se consideran los polímeros de oximetileno cuyos grupos terminales reaccionan o son "coronados", por ejemplo, con un ácido carboxílico o con un éter monomérico. Los agentes de coronación característicos son los ácidos alcanóicos (v.gr.: ácido acético) que forman grupos terminales de éster, y los éteres dialquílicos (v.gr.: éter dimetilico) que forman grupos terminales de éter.

Otros polímeros de oximetileno, más particularmente los copolímeros, que están adaptados para usarse en la obtención de los polímeros de oximetileno modificados de es

413936

19



te invento, son los que se preparan como se describe en la patente estadounidense No. 3.027.352 de Walling y colaboradores, copolimerizando, por ejemplo, el trioxano con cualquiera de entre varios éteres cíclicos que tienen cuando  
5 menos dos átomos de carbono adyacentes, v.gr.: óxido de etileno, dioxolano, etc.

Los polímeros de oximetileno se distinguen por varias propiedades excelentes, de modo que resultan adecuados para una variedad de aplicaciones industriales. Muchas  
10 de estas propiedades convenientes provienen del hecho de que estos polímeros de oximetileno son cristalinos.

Sin embargo, el examen microscópico de secciones delgadas de dichos polímeros muestra también que hay una estructura esferolítica gruesa y no homogénea la cual,  
15 cuando se forma durante la solidificación de un fundido, produce diferentes valores de contracción, distorsiones y tensiones internas, que redundan en variaciones de las dimensiones de las unidades moldeadas que se manufacturan con dichos polímeros.

Durante las operaciones de moldeo por inyección, esta falta de homogeneidad, en combinación con la poca fluidez y con los tiempos prolongados de "asentamiento" de la resina no rellena natural en los moldes, ha limitado la  
20 aplicación comercial de este plástico sintético en forma considerable.  
25

413936



5 Sería en extremo conveniente hallar un dispositi  
vo para mejorar la elaborabilidad, o sea, la fluidez, los  
tiempos de asentamiento, etc., y/o mejorar la estabilidad  
dimensional del producto consistente en la resina moldeada,  
sin sacrificar las propiedades inherentes de la resina  
natural, como es su gran resistencia a la tracción, que  
la habilitan como un plástico industrial.

10 La patente británica 1.133.490, expedida el 13  
de noviembre de 1968, describe una composición de políme  
ro de oximetileno que contiene un silicato, preferentemen  
te talco pulverizado a razón de 0,0001 por ciento por 0,5  
por ciento por peso, basado en el peso del polímero de  
oximetileno, el polímero de oximetileno tiene una estruc  
tura homogénea finamente cristalina, con diámetros prome  
15 dio de cristal de 4 a 8 micras. Aunque este polímero de  
oximetileno modificado de tamaño esferolítico controlado  
muestra un incremento en su estabilidad dimensional, este  
aumento se acompaña de una disminución en las resistencias  
al choque y de ningún cambio perceptible en la elaborabi  
20 lidad.

Sumario del Invento

Un objetivo del presente invento consiste en pro  
porcionar una composición de polímero de oximetileno que  
tiene elaborabilidad y estabilidad dimensional mejoradas.

25 Asimismo, un objetivo de este invento estriba en

413936



suministrar una mezcla para moldear un polímero de oximetileno que poseen características mejoradas de termoendurecimiento.

5 Estos y otros objetivos se logran incorporando metasilicato de calcio acicular a una resina de moldeo de oximetileno, reforzada o no reforzada.

Descripción Detallada del Invento

10 Como se indica previamente, el polímero de oximetileno de este invento puede ser un oximetileno homopolimérico o un copolímero de oximetileno. Los dos no son el equivalente completo de uno a otro, como componente principal o primario de las composiciones poliméricas modificadas de este invento. El componente primario preferido es un copolímero de oximetileno.

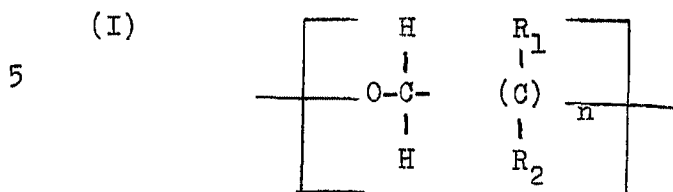
15 Los polímeros de oximetileno útiles en este invento pueden prepararse como se describe de manera amplia y más específica en los párrafos segundo a sexto de esta especificación y en las menciones que se asientan en ella. Un copolímero de oximetileno, de la clase que describe y reivindica la aludida patente de Walling y colaboradores, 20 se adapta especialmente para usarse como el copolímero que se modifica para producir las composiciones poliméricas que se refiere este invento.

25 Así pues, el copolímero de oximetileno que se emplea para llevar a cabo el presente invento puede ser un

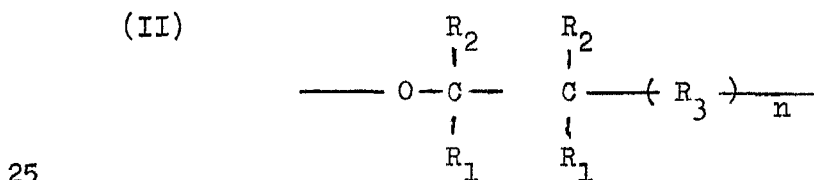
413936



polímero que posea una estructura que incluya unidades recurrentes representadas por la fórmula general:



en la cual: cada símbolo  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona del grupo que consta de hidrógeno, alquilo inferior y radicales alquilo inferior substituido con halógeno, y en la cual:  $n$  es un número entero comprendido entre cero y tres, inclusive, y cuando  $n$  es cero representa del 85% al 99,9% de las unidades recurrentes. De preferencia, cada radical alquilo inferior tiene de uno a dos átomos de carbono, inclusive. El copolímero de oximetileno puede definirse más específicamente como un copolímero materialmente insoluble en agua y normalmente sólido, cuyas unidades repetidas consisten en forma esencial en (A) grupos  $-\text{OCH}_2-$  diseminados con grupos (B) representados por la fórmula general:





en la cual: cada símbolo  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona del grupo que consta de radicales de hidrógeno, de alquilo inferior y de alquilo inferior sustituido con halógeno, cada símbolo  $R_3$  se selecciona del grupo que consta de radicales  
5 de metileno, oximetileno, alquilo inferior y metileno sustituido con haloalquilo y oximetileno sustituido con alquilo inferior o con haloalquilo, y  $n$  es un número entero comprendido entre cero y tres, inclusive.

Cada radical alquilo inferior tiene, de preferencia, de uno a dos átomos de carbono, inclusive. Las unidades  $-OCH_2-$  de (A) constituyen del 85% al 99,9% de las unidades recurrentes. Las unidades de (B) se incorporan al copolímero durante la etapa de copolimerización para producir el copolímero mediante la apertura del anillo de un  
10 éter cíclico que tiene átomos de carbono adyacentes, por la rotura de la  $o$ , mejor dicho, de una, ligadura de oxígeno a carbono..

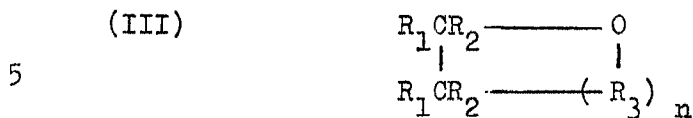
Polímeros de la estructura conveniente pueden prepararse polimerizando el trioxano junto con una cantidad  
20 que varía, aproximadamente, del 0,1 al 15 por ciento de moles de un éter cíclico que tiene cuando menos dos átomos de carbono adyacentes, de preferencia en presencia de un catalizador que contiene un complejo coordinado de fluoruro de boro, en el cual el átomo donador es oxígeno o azufre.

25 En general, los éteres cíclicos que se emplean

413936



para elaborar el copolímero de oximetileno son los que se representan por la fórmula general:

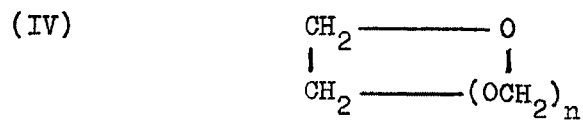


en la cual: cada símbolo  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona del grupo que consta de radicales de hidrógeno, alquilo inferior y alquilo inferior substituido con halógeno, y cada símbolo  $R_3$  se selecciona del grupo que consta de los radicales metileno, oximetileno, alquilo inferior y metileno substituido con haloalquilo y oximetileno substituido con alquilo inferior y con haloalquilo, y  $n$  es un número entero comprendido entre cero y tres, inclusive. De preferencia, cada radical alquilo inferior tiene de uno a dos átomos de carbono, inclusive.

10  
15

Los éteres cíclicos preferidos, que se utilizan para preparar los copolímeros de oximetileno, son el óxido de etileno y el 1,3-dioxolano, que pueden representarse por la fórmula:

20



25

413936



en la cual: n representa un número entero que varía de ce-  
ro a dos, inclusive. Otros éteres cíclicos que pueden em-  
plearse son los siguientes: 1,3-dioxano, óxido de trimetile  
no, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido  
5 de 1,3-butileno y óxido de 2,2-di-(clorometil)-1,3-propile  
no.

Los catalizadores preferidos que se usan para elab-  
orar los copolímeros de oximetileno son los aludidos com-  
plejos coordinados de fluoruro de boro, de los cuales se  
10 ofrecen numerosos ejemplos en la patente previamente cita-  
da de Walling y colaboradores. Debe consultarse esta paten-  
te para obtener mayores informes en cuanto a las condicio-  
nes de la polimerización, la cantidad de catalizador que  
se emplea, etc.

15 Los copolímeros de oximetileno que se obtienen a  
partir de los éteres cíclicos preferidos tienen una estruc-  
tura compuesta materialmente por grupos de oximetileno y de  
oxietileno en una proporción que varía, aproximadamente, en  
tre 6 y 1 y 1000 y 1.

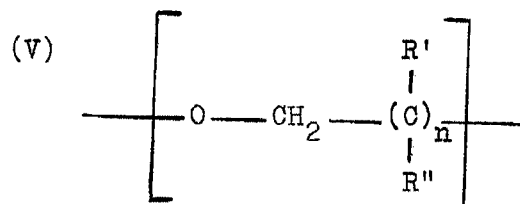
20 Los copolímeros de oximetileno que se describen  
brevemente con anterioridad son miembros del grupo más ex-  
tenso de copolímeros útiles para llevar a cabo el presente  
invento y que, cuando menos, tienen una cadena que contiene  
unidades de oximetileno recurrentes diseminadas entre gru-  
25 pos -OR- en la cadena polimérica principal. En los grupos

413936



-OR-, R representa un radical bivalente que contiene cuando menos dos átomos de carbono ligados directamente entre sí y colocados en la cadena polimérica entre las dos valencias, siendo inertes los substituyentes que haya en dicho radical, es decir, los substituyentes que están exentos de grupos funcionales interferentes, y que no provocan reacciones inconvenientes en las condiciones de que se trate. Entre los copolímeros que pueden emplearse convenientemente para llevar a la práctica este invento se encuentran los copolímeros de oximetileno que contienen de 60 a 99,9 por ciento de moles de grupos de oximetileno recurrentes, por 0,1 a 40 por ciento de moles de grupos -OR- y, más particularmente, de 60:99,6 por ciento de moles de los primeros por 0,4:40 por ciento de moles de los segundos. Como se indica antes, los copolímeros que más se prefieren son los que tienen del 85 al 99,9 por ciento de moles de grupos de oximetileno recurrentes y del 0,1 al 15 por ciento de moles de grupos -OR-. En una modalidad preferida, R puede ser, por ejemplo, un grupo alquileno o alquileno substituido que contiene cuando menos dos átomos de carbono.

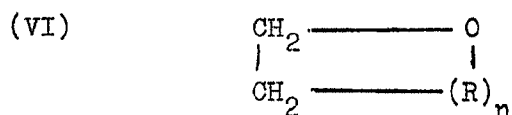
Para llevar a cabo el presente invento también son útiles los copolímeros de oximetileno que tienen una estructura que contiene unidades recurrentes que constan, esencialmente, de las que se representan por la fórmula general:



5  
 en la cual: n representa un número entero comprendido entre 0 y 5, inclusive; cuando representa 0 (cero) constituye del 60 al 99,9 por ciento de moles de las unidades recurrentes; y R' y R'' representan sustituyentes inertes,  
 10 es decir, sustituyentes que están exentos de grupos funcionales interferentes y que no provocan reacciones inconvenientes. Así pues, de modo conveniente pueden utilizarse copolímeros de oximetileno que tengan una estructura que contenga unidades recurrentes de oximetileno y de oximetileno, de los cuales, del 60 al 99,9 v.gr.: del 60 ó 70  
 15 al 99,9 por ciento de moles de las unidades recurrentes son unidades de oximetileno.

Con anterioridad se ha indicado que los copolímeros especialmente preferidos que se emplean para llevar  
 20 a cabo el presente invento son los que contienen, en su estructura molecular, unidades de oxialquileno que poseen átomos de carbono adyacente que derivan de éteres cíclicos que tienen átomos de carbono adyacente. Dichos copolímeros pueden prepararse copolimerizando trioxano o formaldehído  
 25 con un éter cíclico representado por la fórmula general:

413936



5 en la cual: n representa un número entero que varía de ce-  
 ro a 4, inclusive, y R representa un radical bivalente se-  
 leccionado del grupo que consta de: (a) CH<sub>2</sub>, (b) CH<sub>2</sub>O y  
 (c) cualquier combinación de CH<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>O.

10 Ejemplos de éteres cíclicos específicos que pue-  
 den usarse para elaborar los copolímeros de la clase in-  
 cluida por la fórmula VI, además de los éteres cíclicos pre-  
 viamente mencionados con respecto a los copolímeros que  
 abarca la fórmula IV, y de los acetales y ésteres cíclicos  
 que pueden emplearse en lugar de los éteres cíclicos, son  
 los siguientes: 1,3,5-trioxepano, 1,3-dioxepano betapropio-  
 15 lactona, gamabutirolactona, neopentil formal, pentaeritri-  
 tol diformal, paraldehído y monóxido de butadieno. Además,  
 los glicoles que incluyen por ejemplo glicol de etileno,  
 glicol de dietileno, glicol de 1,3-butileno, glicol de pro-  
 pileno, etc., pueden emplearse en lugar de los éteres cí-  
 20 clicos, acetales y ésteres previamente mencionados.

Aunque el formaldehído es una fuente conveniente  
 de la mitad oximetileno (es decir, R<sub>2</sub>O, en la cual: R<sub>2</sub> re-  
 presenta metileno o metileno substituido), debe entenderse,  
 naturalmente, por parte de los expertos en la técnica que,  
 25 en lugar del formaldehído, pueden usarse otras fuentes de



la mitad oximetileno, v.gr.: paraformaldehido, trioxano, aceltadehido, propionaldehido, etc. Asimismo, es posible emplear acetales cíclicos, v.gr.: 1,3,5-trioxepano, en lugar tanto del éter cíclico como del formaldehido.

5 | Tal como se emplea en la especificación y en  
| las cláusulas de esta solicitud, el término "oximetileno",  
a menos que del contexto se evidencie el propósito de dar  
un significado más específico, incluye oximetileno susti-  
tuido, en el cual los substituyentes son inertes con res-  
10 | pecto a las reacciones en cuestión; es decir, los substi-  
tuyentes están exentos de cualesquier grupo o grupos fun-  
cionales interferentes que podría producir, o que redunda-  
ran, en la aparición de reacciones inconvenientes.

Asimismo, tal como se emplea en la especifica-  
15 | ción y en las cláusulas de esta solicitud, el término "co-  
polímero" indica polímeros que se obtienen por la copoli-  
merización de dos o más monómeros diferentes (o sea, polí-  
meros que contienen en su estructura molecular dos o más  
unidades de monómero diferentes), e incluye terpolímeros,  
20 | tetrapolímeros y polímeros superiores de múltiples compo-  
nentes. El término "polímero" (a menos que del texto se  
evidencie que se trata del homopolímero o de un copolíme-  
ro) incluye dentro de su significado tanto a los homopolí-  
meros como a los copolímeros.

25 | En algunos casos, conviene en especial usar ter

413936



polímeros de oximetileno como el componente polimérico de oximetileno de las composiciones de este invento, v.gr.: para elaborar composiciones de moldeo especialmente adaptadas para usarse en la elaboración de artículos moldeados por soplado o configurados de otro modo, v.gr.: botellas u otros tipos de recipientes. Los terpolímeros de oximetileno que son particularmente útiles en dichas aplicaciones, así como para otros fines, incluyen a los que se describen en la solicitud pendiente de patente estadounidense, Expediente No. 444.787 (Caso No. 3760B), registrada el 10 de abril de 1965 (ahora abandonada) por W. E. Heinz y F. B. McAndrew, cedida a la misma cesionaria del presente invento y la cual, por esta referencia conexas forma parte de la descripción de la presente solicitud. La aludida solicitud pendiente, Expediente No. 444.787 es una continuación en parte de la solicitud Expediente No. 229.715, registrada el 10 de octubre de 1962 (ahora abandonada), la cual, a su vez, es una continuación parte de la solicitud Expediente No. 153.720 registrada el 20 de noviembre de 1961 (también abandonada ahora).

Los polímeros de oximetileno que se modifican para producir las composiciones de este invento son materiales termoplásticos que tienen un punto de fusión de 150°C., cuando menos y, normalmente, pueden molerse o elaborarse a una temperatura de alrededor de 200°C. Tienen un peso mole



413936

5 cular promedio mínimo de 10.000. Los polímeros de oximetileno que se prefieren poseen una viscosidad inherente de 1,0 cuando menos (medida a 60°C. en una solución al 0,1 por ciento por peso en p-clorofenol que contiene el 2 por ciento por peso de alfa-pineno).

10 El componente polímero de oximetileno de las composiciones de este invento, si así conviene, pueden ser polímeros de oximetileno que hayan sido estabilizados preliminarmente a un grado considerable. Dicha técnica de estabilización puede tener la forma de una estabilización por degradación de los extremos moleculares de la cadena polimérica, hasta un punto en el cual exista en cada extremo una ligadura de carbono a carbono relativamente estable. Por ejemplo, la degradación puede efectuarse por hidrólisis, como se describe en la patente estadounidense de Frank M. Berardinelli, No. 3.219.623, registrada el 3 de junio de 1964, como una continuación en parte de la solicitud Expediente número 102.097, registrada el 11 de abril de 1961, ahora abandonada. La patente No. 3.219.623 fue cedida a la misma cesionaria del presente invento y por esta referencia conexas forma parte de la descripción de la presente solicitud.

25 Los catalizadores adecuados para usarse en la polimerización del trioxano o del formaldehído, solo o con otros componentes copolimerizables, para producir los poli

413936



meros de oximetileno que se modifican para producir las com  
posiciones de este invento, pueden variar ampliamente. Los  
catalizadores que se prefieren son los catalizadores cati<sup>ó</sup>  
nicos, que incluyen catalizadores que contienen flúor inor  
gánico, como por ejemplo: trifluoruro de boro, trifluoruro  
5 de antimonio, fluoroborato de antimonio, trifluoruro de bis  
muto, oxifluoruro de bismuto, fluoruro níqueloso, trifluo  
ruro de aluminio, tetracloruro de titanio, fluoruro manga  
noso, fluoruro mangánico, fluoruro mercuríco, fluoruro de  
10 plata, fluoruro de zinc, bifluoruro de amonio, pentafluoru  
ro de fósforo, fluoruro de hidrógeno y compuestos que con  
tienen a estos materiales como los complejos coordinados  
de fluoruro de boro con compuestos orgánicos, particularmen  
te aquellos en los cuales el átomo donador es oxígeno o azu  
15 fre.

Otros catalizadores apropiados incluyen: cloruro  
de tionilo, ácido fluorosulfónico, ácido metansulfónico,  
triclорuro fosforoso, tetracloruro de titanio, cloruro fé  
rrico, tetracloruro de zirconio, tricloruro de aluminio,  
20 cloruro estánico y cloruro estanoso.

Los catalizadores que se prefieren en particular  
son materiales que contienen fluoruro de boro y el fluoruro  
de boro, v.gr.: el monohidrato de fluoruro de boro, el dihi  
drato de fluoruro de boro y el trihidrato de fluoruro de  
25 boro, así como los complejos coordinados de fluoruro de boro



con compuestos orgánicos como se menciona previamente.

Como se indica al principio de esta especificación, se incluye también dentro de la finalidad de este invento el hecho de utilizar polímeros de oximetileno que incluyen a los homopolímeros de trioxano o de formaldehído, 5  
cuyas moléculas han sido "coronadas" por métodos conocidos de eterificación o de esterificación.

Las composiciones poliméricas de oximetileno del presente invento pueden obtenerse preparando una mezcla 10  
esencialmente homogénea que incluye: (A) un polímero de oximetileno normalmente sólido y (B) metasilicato de calcio acicular. El metasilicato de calcio, que tiene una estrutura en forma de aguja, regularmente uniforme, debe encontrarse en dicha mezcla en la proporción aproximada 15  
del 2 al 75 por ciento por peso y, de preferencia y aproximadamente, del 10 al 65 por ciento por peso, basado en el peso del polímero de oximetileno.

La mezcla puede prepararse por cualquier medio conocido de los expertos en la técnica, mediante el cual 20  
se obtenga una composición esencialmente homogénea. Por ejemplo, el metasilicato de calcio acicular puede incorporarse al polímero plástico mientras se está amasando este último, v.gr.: en rodillos calentados o durante su paso a través de un aparato mezclador-extruidor del tipo de tor- 25  
nillo o de otro tipo. O bien, el metasilicato puede combi

413936



19 MAR. 1973

narse con el polímero finamente dividido en cualquier aparato mezclador apropiado y, en seguida, la mezcla se extruye para formar una composición esencialmente homogénea.

5 Las composiciones de polímero de oximetileno del presente invento también pueden incluir, si se estima conveniente, plastificadores, rellenos, pigmentos, estabilizadores térmicos, antioxidantes u otros estabilizadores como los que actúan contra la degradación producida por la luz ultravioleta.

10 Para que los expertos en la técnica puedan comprender mejor la forma en que el presente invento puede llevarse a cabo, se ofrecen los siguientes ejemplos por vía de ilustración y en forma alguna como limitación. Todas las partes y porcentajes se indican por peso, a menos que se  
15 exprese de otro modo.

#### EJEMPLO I

El polímero de oximetileno (polímero de acetal) que se usa en este ejemplo es un copolímero de trioxano y óxido de etileno que contiene, aproximadamente, el 2 por  
20 ciento por peso de unidades comonoméricas derivadas del óxido de etileno (POM). Se prepara como ya se ha descrito ampliamente en la presente y, más específicamente en la técnica aludida, v.gr.: la citada patente No. 3.027.352 de Walling y colaboradores. Tiene forma de hojuela o de  
25 gránulos, y alrededor del 70% del copolímero pasa a través

413936



de un tamiz de malla 40. Posee una viscosidad inherente (V.I.) de alrededor de 1,2 (medida a 60°C. en una solución al 0,1 por ciento por peso en p-clorofenol que contiene el 2 por ciento por peso de alfa-pineno).

5

EJEMPLOS II - VI

El polímero de oximetileno del Ejemplo I se mezcla con metasilicato de calcio acicular, en cargas del 5, 10, 20 y 30 por ciento por peso, basadas en el peso total de la composición, y las proporciones entre los índices de fusión 1 X y el índice de fusión 10 X, es decir, los datos referentes a las proporciones cortante inferior y cortante superior, son como se asientan en la Tabla I que se ofrece a continuación (el aparato que se utiliza y el método para determinar los índices de fusión se describen en la norma D-1238-57T de la ASTM).

15

TABLA I

	<u>CaSiO<sub>3</sub> acicular</u> <u>(% por peso)</u>	<u>IX</u>	<u>10X/1X</u>
20	-0-(Control)	9,1	17,0
	5	8,0	17,2
	10	7,3	16,8
	20	6,4	16,2
25	30	5,3	15

413936



Como puede verse de los ejemplos anteriores, la incorporación de metasilicato de calcio acicular a una resina POM no rellena, aumenta la viscosidad de la composición en un 40%, a un 30 por ciento por peso de carga con respecto a la viscosidad del control; sin embargo, y de mayor importancia, el reuso de dichas composiciones en los extruidores de elaboración redunda en que las sensibilidades cortantes permanecen aproximadamente al mismo nivel.

EJEMPLOS VII - IX

10 La hojuela de POM del Ejemplo I es tratada a través de un Extruidor Prodex de 6,35 cm, con temperaturas de cilindro y de troquel de alrededor de 216°C. Manteniendo la velocidad de tornillo constante a 95 rpm, la proporción de rendimiento del extruidor es, aproximadamente, de 817  
15 gramos por minuto.

Quando el 10 por ciento por peso, basado en el peso de la composición total de metasilicato de calcio acicular, se mezcla con la hojuela de POM del Ejemplo I y se trata como se describe antes, en el Extruidor Prodex, se ob  
20 tiene una proporción de rendimiento de 1,217 kg por minuto.

EJEMPLOS X - XI

El polímero de oximetileno que se utiliza en estos ejemplos es un copolímero de trioxano y óxido de etileno que contiene, aproximadamente, el 2 por ciento por peso  
25 de unidades comonoméricas derivadas de óxido de etileno (POM).

413936



Se prepara como se ha descrito ampliamente en la presente y como se cita más específicamente en la técnica mencionada, o sea, la aludida patente No. 3.027.352 de Walling y colaboradores. Está en forma de hojuela y alrededor del 70% del copolímero atraviesa un tamiz de malla 40. Tiene un índice de fusión de 27, aproximadamente.

Este copolímero de polioximetilo y las composiciones que se elaboran a partir de él y el 10 por ciento por peso, basado en el peso total de la composición, se tratan sucesivamente en una Máquina de Moldeo por Inyección de Tornillo de Movimiento Recíproco Stokes de 8 onzas, para llevar un molde 8 cavidades y de disco y plataforma de 7.906 cm. Las temperaturas y presiones de operaciones, que son esencialmente idénticas en ambas pruebas, son las siguientes:

<u>Zona</u>	<u>Temp. (°C.)</u>
Boquilla	227
Frente	216
Centro	210
Parte Posterior	204
Fusión	207
Molde	26,7-29
	<u>Presión (atmfs.)</u>
Inyección	7,35
Sostenimiento	6,30
Posterior	0

413936

19



73

Sin embargo, el tiempo total del ciclo, o sea, los tiempos de inyección y de enfriamiento, son materialmente diferentes y son como sigue:

<u>Zona</u>	<u>10% de CaSiO<sub>3</sub></u>	<u>0% de CaSiO<sub>3</sub> (Control)</u>
Inyección	3,5 segundos	4,0 segundos
Enfriamiento	7,5 "	8,0 "
RPM	MAX	MAX
Velocidad de la inyección	MAX	MAX.

Así pues, en tanto que el copolímero de control del ejemplo requiere un tiempo total de ciclo de alrededor de 12 segundos, el mismo copolímero con el 10 por ciento por peso de metasilicato de calcio acicular mezclado tiene un tiempo de ciclo menor de 11 segundos. La expresión "menor de once segundos", que se considera correcta para 11 segundos, es el tiempo de ciclo mínimo absoluto que se logra en la máquina Stokes de moldeo del ejemplo.

En comparación, cuando se efectúan pruebas que utilizan el 10 y el 20 por ciento por peso (basado en el peso total de la composición) de cargas de talco en lugar del metasilicato de calcio del presente invento, no ocurre ninguna disminución en los tiempos totales del ciclo.

EJEMPLOS XII - IX

Como se describe en los Ejemplos X y XI, el moldeo de 8 cavidades produce discos de plataforma de 7,905 cm.

19 A



413936

Los discos obtenidos por el copolímero de polioximetileno solo se comparan con los que se preparan mediante una composición de metasilicato de calcio acicular al 10 por ciento por peso y los datos de "variación total" o de "ovalización" son los siguientes:

Disco No.	Variación Total (Micrómetros)	
	0% de $\text{CaSiO}_3$ (control)	10% de $\text{CaSiO}_3$
10	431,8	203,2
	584,2	279,4
	660,4	228,6
	508,0	279,4
	228,6	228,6
	609,6	304,8
15	279,4	254,0
	609,6	355,6

Por lo tanto, concomitantemente con la reducción del ciclo, como se muestra en los Ejemplos X y XI, la incorporación de metasilicato de calcio acicular mejora la estabilidad dimensional.

#### EJEMPLOS XX - XXVI

El copolímero del Ejemplo I se mezcla con una variedad de rellenos inorgánicos y se moldea en barras de 20,955 cm, con el fin de examinar el grado de combadura que

413936



se asocia a dichos rellenos en los copolímeros del presente invento. Los resultados son como sigue:

	Vidrio(%/P)	CaSiO <sub>3</sub> Acicular(%/P)	Talco (%/P)	Fybex <sup>*</sup> (%/P)	Distorsión
5	20	-	-	-	Intensa
	20	-	10	-	Intensa
	20	-	-	10	Intensa
	0	-	-	25	Mediana
10	25	-	-	-	Intensa
	25	10	-	-	Pequeña
	0	40	-	-	Pequeña

<sup>\*</sup>Fybex: nombre industrial de DuPont: cristales de titanato de potasio.

Como puede observarse de los ejemplos anteriores, la incorporación de talco o de Fybex a un copolímero de polioximetileno relleno con vidrio influye poco para reducir los graves problemas de distorsión que se asocian a dichas mezclas de resina y vidrio. En realidad, el Fybex, que es un material fibroso, introduce distorsión cuando se usa solo con las resinas POM.

Sin embargo y de manera sorprendente, el metasilicato de calcio acicular que tiene una estructura inherente en forma de aguja, no sólo no produce distorsión cuando se



413936

mezcla con las resinas de POM solas, aun a cargas de relleno extremadamente grandes pero, en realidad, reduce de una manera drástica dicha distorsión y, en ciertos casos, elimina totalmente la distorsión en composiciones de resina de POM rellenas con vidrio.

EJEMPLOS XXVII-XXXIII

En los siguientes ejemplos se ofrecen los datos físicos correspondientes a barras de tracción que se preparan con: 1) un copolímero de polioximetileno que se elabora por el método del Ejemplo I, y que tiene un índice de fusión de 9,0; composiciones formadas por dicho copolímero y con varias de metasilicato de calcio acicular; un homopolímero coronado por un éster de polioximetileno, con un índice de fusión de 10 (Delrin 500 - NC10; nombre industrial de una resina de duPont); y una composición formada por dicho homopolímero y el por 10 por ciento por peso de metasilicato de calcio acicular.



	CaSiO <sub>3</sub> Aci- cular <sup>3</sup> (%/P)	Resisten- cia a la tracción (atmfs.)	Rotura al alargamien to (%)	Módulo de flexión	Entalla Izod
5	Copolímero (Control)	574	56	3,35x10 <sup>5</sup>	1,1
	5	567	18	-	0,8
	10	567	11	4,25x10 <sup>5</sup>	0,8
10	10(gama ami- no propil trietoxi si- lano) <sup>2*</sup>	567	11	4,25x10 <sup>5</sup>	0,8
	20	574	7		0,6
	30	546	4		0,6
	Homopolímero (Control)	685	17	4,23x10 <sup>5</sup>	1,1
15	10	616	10	5,09x10 <sup>5</sup>	0,6

\* un agente de apresto consistente en un aminosilano.

Como lo ilustran los ejemplos anteriores, las re-  
sistencias a la tracción permanecen esencialmente constan-  
te a medida que los copolímeros de polioximetileno del pre-  
sente invento se llenan con metasilicato de calcio acicu-  
lar, aun a cargas muy altas. Ocurre una ligera disminución,  
sin embargo, en dichas propiedades tensiles, cuando se usa  
la resina de homopolímero. Asimismo se observa que, cuando  
se usa un agente de apresto consistente en un silano, con



413936

CaSiO<sub>3</sub> acicular, puede lograrse un aumento en la rigidez.

EJEMPLOS XXXIV-XXXVIII

Se establece el porcentaje de la pérdida en peso del polímero por minuto, determinada por el calentamiento del copolímero de los Ejemplos XXVIII-XXXIII que se ha estabilizado con un antioxidante y con un expurgador a base de formaldehído, en un recipiente abierto en un horno de aire circulante y a una temperatura de 230°C., es decir, K<sub>d</sub> 230°C., y los resultados son los siguientes:

	<u>%/Peso de CaSiO<sub>3</sub> Acicular</u>	<u>K<sub>d</sub> 230°C.</u>
	Copolímero (control)	0,015
5	10	0,011
	30	0,011
	Homopolímero (Control)	0,022
10	10	0,32

Así pues, los ejemplos anteriores demuestran las características mejoras de elaborabilidad, estabilidad dimensional y termoendurecimiento que se alcanzan cuando un polímero de polioximetileno reforzado o no reforzado se mezcla con metasilicato de calcio acicular. Estas mejoras pueden sintetizarse como sigue:

- 1) aun cuando la viscosidad inicial de la mezcla aumenta, se sostiene la hipersensibilidad cortante, y pueden lograrse aumentos reales que exceden el 50% en las

413936

19



proporciones de rendimiento del extruidor;

2) concomitantemente con una reducción en los tiempos cíclicos del moldeo, la incorporación de  $\text{CaSiO}_3$  mejora considerablemente la estabilidad dimensional;

5           3) el metasilicato de calcio acicular, aunque posee una estructura inherente en forma de aguja, no sólo no provoca distorsión cuando se mezcla con resinas de poli-  
oximetileno solas, aun a cargas extremadamente grandes, si  
no que reduce drásticamente y, en ciertos casos, elimina  
10 totalmente la distorsión en composiciones de polioximetile-  
no rellenas de vidrio;

4) las resistencias a la tracción se conservan a grandes cargas de metasilicato de calcio acicular, y cuando se usa un agente de apresto consistente en un aminosila-  
15 no, con el material acicular, ocurre un aumento en las pro-  
piedades físicas, especialmente en la rigidez y

5) por último, en contraste con mezclas de homo-  
polímeros, la característica de termoendurecimiento  
( $K_{d230^{\circ}\text{C}}$ ) del polímero de polioximetileno mejora considera-  
20 blemente con la incorporación del metasilicato de calcio  
acicular.

Por supuesto, los expertos en la técnica deben entender que el presente invento no se limita a los políme-  
ros de oximetileno específicos, ni a los procedimientos y  
25 porcentajes para formular las composiciones y para hacer

413936



artículos moldeados a partir de ellos, que se han proporcionado en los ejemplos anteriores con fines de ilustración. Por ejemplo, en lugar de un copolímero de trioxano que tenga, aproximadamente, del 0,1 al 15 por ciento de moles de óxido de etileno y, de manera específica, el 2 por ciento de moles, pueden emplearse polímeros binarios en los cuales un porcentaje molar correspondiente de dioxolano substituye al óxido de etileno para formar el copolímero.

Asimismo, varios otros polímeros binarios y ternarios de oximetileno pueden usarse en lugar de los polímeros binarios y ternarios que se emplean en particular en los diversos ejemplos, y que se describen tanto amplia como específicamente en la aludida solicitud de Heinz y colaboradores, Expediente No. 44.787 (Caso No. 4856).

Los terpolímeros de oximetileno que se utilizan en las composiciones de este invento pueden describirse como terpolímeros normalmente sólidos y materialmente insolubles en agua, compuestos por: (1) del 75 al 99,9 por ciento por peso de una fuente de una cadena de unidades de oximetileno recurrentes, v.gr.: trioxano; (2) aproximadamente, del 0,1 al 18 por ciento por peso de un compuesto bi- o multifuncional superior, como por ejemplo un éter cíclico, que tiene un solo anillo de éter cíclico que contiene átomos de carbono adyacentes y de dos a diez átomos de carbono en el

413936



anillo, v.gr.: óxido de etileno y (3) de 0,01 a 7 por cien  
to por peso de un agente de ramificación de cadena que tie  
ne cuando menos dos grupos de oxígeno funcionales, y que  
se selecciona del grupo que consta de compuestos que tie  
5 nen cuando menos dos anillos de éter cíclico y de dos a  
diez átomos de carbono en cada anillo, y dialdehidos y di  
cetonas que tienen de dos a veinte átomos de carbono. Un  
ejemplo agente ramificador de cadena de (3) es un poli  
(1,2-epóxido), específicamente el bióxido de vinil ciclohe  
10 xano, un subgrupo de dichos terpolímeros consta de aquellos  
que tienen, por peso, del 96,1 al 97,9 por ciento de unida  
des de oximetileno, aproximadamente, del 2,0 al 2,9 por  
ciento de unidades de oxietileno y menos del 1% y, de pre  
ferencia, entre el 0,05 y el 0,80 por ciento, de unidades  
15 del agente ramificador de cadena.

Los compuestos bi- o multi-funcionales superiores  
(es decir, cuando menos bi-funcionales) son compuestos que  
tienen cuando menos dos centros reactivos, de manera que el  
compuesto sea capaz de reaccionar de un modo cuando menos  
20 bifuncional con la fuente de unidades de oximetileno y con  
el agente ramificador de cadena para formar un terpolímero  
normalmente sólido, termoplástico y moldeable. Los compues  
tos bi- o multifuncionales superiores que se usan para ela  
borar los terpolímeros deparan unidades -O-R dispersas en  
25 tre los grupos de oximetileno; en el grupo -O-R-, R repre-

413936



5       senta un radical bivalente que contiene cuando menos dos átomos de carbono ligados directamente entre sí y colocados en la cadena entre las dos valencias. De manera conveniente, dichos substituyentes son, por ejemplo, un hidrocarburo, un halo-hidrocarburo u otros grupos que son inertes con respecto al formaldehído en las condiciones de la polimerización.

10       Los compuestos que son cuando menos bifuncionales y que se emplean preferentemente para formar terpolímeros incluyen: (1) aquellos que tienen dos grupos funcionales cuando menos; (2) los que tienen una ligadura insaturada cuando menos; (3) los que tienen una estructura de anillo susceptible de abrirse y (4) combinaciones de dos o más de (1), (2) y (3). Los ejemplos específicos de compuestos que son bifuncionales cuando menos y que, de preferencia, son éteres cíclicos que tienen átomos de carbono adyacentes, incluyen: óxido de etileno, 1,3-dioxolano y otros que se han mencionado con anterioridad en la patente estadounidense No. 3.027.352 de Walling y colaboradores, en el artículo previamente mencionado de Kern y colaboradores y en la citada solicitud de Heinz y colaboradores.

25       Los agentes ramificadores de cadena, que se emplean en particular, puede variar de modo considerable; el agente de elección depende de algunos factores determinantes como, por ejemplo, la relación y las condiciones parti

413936

19 73



culares en las cuales se utilice, su costo, etc. Entre los  
agentes ramificadores de cadena apropiados pueden mencio-  
narse los que tienen cuando menos dos grupos de oxígeno  
funcionales, e incluyen: (1) éter cíclicos que tienen cuan-  
do menos dos anillos de éter cíclico, v.gr.: 2,2-(trimeti-  
len)bis-1,3-dioxolano y, en especial, los compuestos que  
tienen: (a) cuando menos dos anillos de epoxi, como los  
poliepóxidos, que incluyen diepóxidos, triepóxidos, etc.,  
(b) cuando menos dos anillos de formal, v.gr.: pentaeritri-  
tol diformal y (c) cuando menos un anillo de epoxi y cuan-  
do menos un anillo de formal, v.gr.: monoepóxido de mono-  
crotilideno trimetiloetano y (2) compuestos que tienen  
cuando menos dos grupos oxo como el dialdehído y las dice-  
tonas, v.gr.: tereftalida de glutaraldehído y el dímero  
de acroleína.

Los poliepóxidos adecuados incluyen los que pue-  
den prepararse por la epoxidación de compuestos que tie-  
nen dos o más ligaduras olefínicas. Por lo general, se em-  
plean los diepóxidos de diolefinas, y las ligaduras olefí-  
nicas epoxidizadas pueden ser de estructura alifática o ci-  
cloalifática. Entre los ejemplos más específicos de diepó-  
xidos que pueden usarse se incluye a los siguientes: bióxí-  
do de butadieno, bióxido de vinilciclohexano (1-epoxietil-  
-3,4-epoxiciclohexano), bióxido de linoneno, resorcinol,  
éter diglicídilico, éter bis-epoxibiciclopentílico de gli-

19 1973

413936



col de etileno, bióxido de biciclopentadieno y diepóxido de dicrotilideno pentaeritritol. Los poliepóxidos superiores apropiados incluyen a los diversos triepóxidos, v.gr.: triglicidil trimetilol propano.

5                    Los terpolímeros que se utilizan de preferencia para llevar a la práctica el presente invento contienen: (1) grupos de oximetileno dispersos entre (2) grupos de oxialquileno que tienen átomos de carbono derivados del compuesto bi- o multi-funcional superior que se emplee (pre  
10 ferentemente un éter cíclico que tenga átomos de carbono adyacentes y (3) grupos de oxialquileno que tienen átomos de carbono ligados a otras cadenas, los grupos últimamente mencionados derivan del agente ramificador de cadena. Los  
15 terpolímeros que más se prefieren son aquellos en los cuales los grupos de oxialquileno de (2) son grupos de oxietileno que derivan de la apertura de la estructura anular de un éter cíclico que contiene grupos de oxietileno, v.gr.: óxido de etileno, 1,3-dioxolano, etc.

20                    Los terpolímeros específicos que son útiles en la práctica del presente invento incluyen a los que se obtienen por la copolimerización de los siguientes componentes, en las partes aproximadas por peso que se han establecido:

25                    100 partes por peso de trioxano, 2 partes por peso de óxido de etileno y 0,1 parte por peso de óxido de vi

413936



nilciclohexeno;

100 partes por peso de trioxano, 2 partes por pe  
so de óxido de etileno y 0,5 parte por peso de diacetal de  
malonaldehido y de glicol de etileno;

5 100 partes por peso de trioxano, 2 partes por pe  
so de óxido de etileno y 2 partes por peso de triformal de  
sorbitol;

10 100 partes por peso de trioxano, 2 partes por pe  
so de óxido de etileno y 0,5 parte por peso de óxido de vi  
nilciclohexeno;

100 partes por peso de trioxano, 2 partes por pe  
so de óxido de etileno y 0,5 parte por peso de bióxido de  
butadieno;

15 100 partes por peso de trioxano, 2 partes por pe  
so de óxido de etileno y 0,3 parte por peso de triepóxido  
del éter trialílico de trimetilolpropano;

100 partes por peso de trioxano, 12,6 partes por  
peso de 1,3-dioxolano y 0,5 parte por peso de bióxido de  
vinilciclohexeno,

20 100 partes por peso de trioxano, 2 partes por pe  
so de óxido de etileno y 0,5 parte por peso del éter bigli  
cidílico de resorcinol;

25 100 partes por peso de trioxano, 2,1 partes por  
peso de óxido de etileno y 0,5 parte por peso de diformal  
de pentaeritritol;

413936



100 partes por peso de trioxano, 2,2 partes por peso de óxido de etileno y 1,0 parte por peso de diformal de pentaeritritol;

5 100 partes por peso de trioxano, 16,8 partes por peso de 1,3-dioxolano y 0,5 parte por peso de bióxido de vinilciclohexeno;

100 partes por peso de trioxano, 2 partes por peso de óxido de etileno y 0,1 parte por peso del éter diglicídico de bisfenol A.

10 Debe observarse que las otras propiedades convenientes se alcanzan utilizando metasilicato de calcio acicular en las mezclas de moldeo del polímero de oximetileno del presente invento.

15 Aunque el metasilicato de calcio se caracteriza por una estructura larga en forma de aguja, y porque conserva las propiedades de gran tracción en la composición copolimérica, los artículos que se moldean a partir de ella están esencialmente exentos de torsiones en condiciones asimétricamente desconectadas.

20 Asimismo, la incorporación de metasilicato de calcio acicular eleva considerablemente la resistencia del arco en los artículos moldeados, medida por el método 495 de la ASTM, y continúa aumentando dicha resistencia al incrementarse la concentración del metasilicato.

25 Aunque el nivel del metasilicato de calcio acicu

413936

19



lar en el polímero se determina en gran proporción por las propiedades que se desean, la escala preferida del presente invento varía, aproximadamente, del 2 al 75 por ciento por peso, siendo la escala más preferida la comprendida, 5 aproximadamente, entre el 2 y el 40 por ciento por peso, ambos porcentajes basados en el peso de la composición total. Además, cuando se incorpora un agente de refuerzo como el vidrio, la escala preferida es la del 5 al 50 por ciento por peso, prefiriéndose la escala que oscila, 10 aproximadamente, entre el 20 y el 40 por ciento por peso basado en el peso del polímero de polioximetileno.

Debe entenderse que la anterior descripción detallada se ofrece simplemente por vía de ilustración, y que pueden hacerse numerosas variaciones sin desviarse 15 del espíritu ni del alcance del invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 21 de Abril de 1.972, bajo el N° 246.444, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

413936

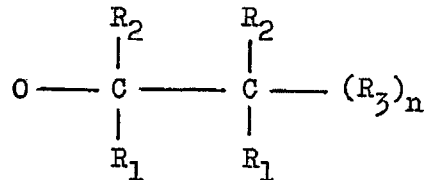
27



- REIVINDICACIONES -

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  
 5 recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar una resina de moldeo que tiene una elaborabilidad mejorada, que consiste en mezclar íntimamente: a) un copolímero de oximetileno que incluye del 85 por ciento al 99,9 por ciento por  
 10 peso de grupos  $-OCH_2-$  recurrentes dispersos entre grupos de fórmula:

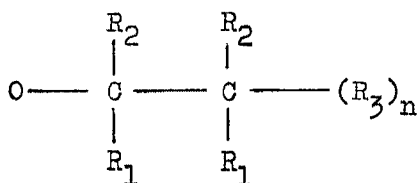


15 en la cual: cada símbolo  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan del grupo que consta de radicales hidrógeno, alquilo inferior y alquilo inferior sustituido con halógeno; cada símbolo  $R_3$  se selecciona del grupo que consta de radicales metileno, oximetileno, alquilo inferior y metileno sustituido con  
 20 un haloalquilo y de radicales alquilo inferior y oximeti-

24.8.75



leno substituido con un haloalquilo, y n es un número entero comprendido entre 0 y 3, inclusive; cada radical alquilo inferior tiene de 1 a 2 átomos de carbono, inclusive; dichos grupos  $-OCH_2-$  constituyen del 85 por ciento al 99,9 por ciento de las unidades recurrentes y los grupos representados por la fórmula:



se incorporan durante la etapa de copolimerización para producir dicho copolímero, al abrirse un anillo de un éter cíclico que tiene átomos de carbono adyacentes, mediante la rotura de una ligadura de oxígeno a carbono; el copolímero tiene un peso molecular promedio de 10.000 cuando menos, y un punto de fusión de 150°C., cuando menos, y b) aproximadamente, del 2 al 75 por ciento por peso, basado en el peso total de la composición, de metasilicato de calcio acicular exenta de un agente de acoplamiento.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual se añade un agente de refuerzo en una cantidad que oscila entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 50 por ciento por peso de la composición de moldeo to-

24.8.75

413936

27



tal.

5 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones  
1ª y 2ª, en el cual el metasilicato de calcio acicular  
se encuentra presente en la escala comprendida, aproxi-  
madamente, entre el 2 y el 40 por ciento por peso, basa-  
do en el peso total de la composición, y el agente de re-  
fuerzo se encuentra presente, aproximadamente, del 20 al  
40 por ciento por peso, basado en el peso del polímero.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,  
en el cual el agente de refuerzo es vidrio.

5ª.- Un procedimiento para preparar una resina de  
moldeo.

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

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

Madrid, 27 AGO. 1975

P.A.

Alberto de S...  
Por Poder.