

27 DIC 1973

Int. Cl. C08F
C08F, K

433410

433410

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIETA' ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

RESIDENCIA: 33, Via Grazioli, MILANO, Italia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION
DE UN POLIMERO ACETALICO.

Prioridad: Patente italiana n.º 32345-A/73 del 28-12-73

TR

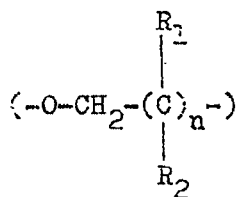
BAD ORIGINAL



1 La invención se refiere a una composición que comprende un polímero acetálico y un estabilizador que pertenece a una nueva clase.

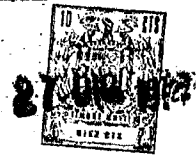
5 En la memoria descriptiva siguiente, por "polímeros" o "polímeros acetálicos" se comprende los productos de peso molecular que exceda de 10.000, que se obtienen en la técnica por polimerización de un aldehído o copolimerización de una pluralidad de diferentes aldehídos o por copolimerización de uno o más aldehídos diferentes con otros monómeros no aldehídicos, en los que los grupos hidroxílicos terminales de las macromoléculas se han convertido en otros grupos de mayor estabilidad térmica.

10 En la especialidad se ha preparado diversos polímeros aldehídicos o que comprenden fracciones monómeras aldehídicas tales como: homopolímeros de aldehídos o de sus oligómeros cíclicos, tales como formaldehído, trioxano, tetraoxano y acetaldehído; copolímeros de por lo menos dos aldehídos diferentes; copolímeros que contienen, en la cadena macromolecular, unidades de aldehído y unidades recurrentes que pueden definirse por la fórmula general



25 donde n es un número entero de cero a 5 y R₁ y R₂ son sustituyentes inertes que están libres de grupos funcionales que interfieren.

30 Copolímeros de este tipo se describen por ejemplo en la Patente Canadiense núm. 73.159.



1 Estos copolímeros pueden obtenerse por copo-
limerización de un aldehído (tal como formaldehído) o su
oligómero cíclico (tal como trioxano) con diferentes monóme-
ros tales como:

- 5 - éteres cíclicos, tales como óxido de etileno, 1,3-dioxo-
 lano y epiclorhidrina;
 - compuestos vinílicos no saturados tales como: estireno,
 vinilmetilcetona, acroleína y éter vinílico;
 - cetonas tales como dimetilcetona.

10 Se sabe que los polímeros acetálicos contie-
nen en cada macromolécula por lo menos un grupo hidroxilo
terminal que hace inestables a los polímeros a las tempera-
turas de fabricación y tratamiento.

15 Por tanto, se tratan estos polímeros inesta-
bles en la técnica, por medio de un reactivo adecuado con ob-
jeto de convertir los grupos hidroxiloterminales en otros
grupos de mayor estabilidad.

20 Con este fin, los grupos hidroxilo terminales
de las macromoléculas se transformaban en grupos ester por
reacción con anhídridos de ácidos carboxílicos o con cetonas
o a grupos ester del ácido carbámico o ácido tiocarbámico
por reacción con isocianatos o isotiocianatos, respectivamen-
te.

25 Se conocen otros procedimientos para transes-
terificación de los grupos hidroxilo terminales de los polí-
meros, o para eterificación de los mismos, por reacción por
ejemplo con ortoesteres y para la conversión a grupos metil-
éter por reacción con diazometano.

30 Como es bien conocido, a pesar de la conver-
sión de los grupos terminales, los polímeros acetálicos re-

27



1 sultan practicamente inútiles como plásticos debido a su
gran sensibilidad frente al oxígeno, calor, radiaciones ul-
travioleta y trazas de impurezas que están siempre presen-
tes en un polímero técnico.

5 Esto da lugar a una descomposición del polí-
mero acetálico, más particularmente con el calor, tal como
ocurre durante el moldeo al estado fundido.

10 Para eliminar estos fenómenos indeseables se
utilizan en la especialidad sustancias estabilizadoras que
se incorporan al polímero acetálico.

Normalmente se utilizan antioxidantes para in-
hibir el ataque debido a la acción del oxígeno y calor, es-
tando normalmente seleccionados dichos antioxidantes entre
fenoles sustituidos y difenoles sustituidos.

15 Sin embargo, en la práctica real, tal estabi-
lización por medio de un antioxidante es insuficiente y,
cuando se trata el polímero acetálico en estado fundido, se
desprenden constantemente sustancias que derivan de la degra-
dación del polímero.

20 Estos productos de degradación son, por ejem-
plo, formaldehído en el caso de polímeros o copolímeros de
dicho monómero, o productos de la transformación de formal-
dehído, tal como ácido fórmico. Los productos de la degrada-
ción de los polímeros acetálicos se bloquean por incorpora-
ción al polímero de sustancias de carácter básico, ya sea
25 de bajo o de elevado peso molecular. En el último caso, las
sustancias generalmente empleadas son las poliamidas.

30 Un problema que aparece en la estabilización
de polímeros acetálicos es el grado de mutua compatibilidad
del estabilizador y polímero, siendo preciso tener en cuen-



1 ta también el elevado grado de cristalinidad de los polí-
ros acetálicos.

5 Así, por ejemplo, el efecto estabilizante nor-
malmente proporcionado por las poliamidas queda limitado ge-
neralmente por fenómenos de incompatibilidad entre las polia-
midas y el polímero acetálico de manera que aún a baja concen-
tración del estabilizador se determina el fenómeno de separa-
ción de fase.

10 Otro problema relativo a la estabilización se
refiere a la homogeneización a nivel molecular del estabili-
zador con el polímero acetálico. Esto tropieza con dos obs-
táculos al menos de carácter técnico y químico-físico, res-
pectivamente.

15 Como es bien conocido, la adición de estabi-
lizadores al polímero tiene lugar, usualmente, durante la
extrusión y, normalmente, se consigue una homogeneización
con un extrusor que también ejerce un considerable efecto
de cizalla sobre las cadenas macromoleculares del polímero
acetálico.

20 Esta acción conduce a fenómenos de degrada-
ción mecánico-química del material que origina un decreci-
miento del peso molecular debido a división y, considerando
la peculiar estructura química del poliacetal, en último gra-
do a la inestabilidad frente al calor.

25 En cualquier caso, la división de la cadena
macromolecular da dos cadenas más cortas que llevan en un
extremo cada una un grupo inestable al calor.

30 En el caso de homopolímeros de formaldehído
y trioxano, las dos cadenas que resultan de la división se
degradan por el calor, liberando formaldehído e incluso "sol



1 tándose como cremallera" de una forma total.

En el caso de copolímeros, continúa la degra
dación hasta la primera unidad no aldehídica contenida en
la cadena, donde se interrumpe la secuencia por enlaces de
5 otro tipo. En cualquier caso, tiene lugar un decrecimiento
mayor o menor del peso molecular.

Las dificultades antes descritas se superan
o por lo menos se reducen considerablemente, según la pre-
sente invención, por el empleo de una composición que com-
prende un nuevo estabilizador para el polímero acetálico.
10

Así, la invención proporciona una composi-
ción estabilizada que comprende un polímero acetálico y un
copolímero bloque en una cantidad de 0,02 a 12 partes en pe-
so a 100 partes en peso del polímero acetálico, teniendo di-
15 cho copolímero bloque la siguiente estructura general



donde:

- A es un bloque polilactónico de unidades recurrentes:



que se puede obtener de una o más lactonas monómeras de la
siguiente fórmula general:



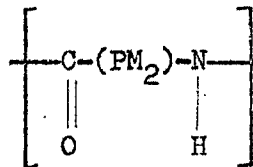
donde PM_1 es una cadena polimetilénica líneal que tiene de
2 a 13 átomos de carbono, no sustituida o que tiene por lo
30 menos un átomo de hidrógeno reemplazado por un radical alqui



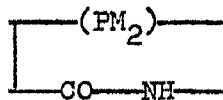
1 lo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo.

Las lactonas preferidas son ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, β -propiolactona, pivalolactona y ω -enantiolactona.

5 - B es un bloque polilactámico de unidades recurrentes:



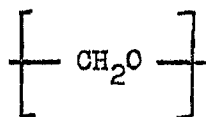
10 que puede obtenerse de una o más lactomas monómeras de la fórmula general:



15 donde PM_2 es una cadena polimetilénica lineal que tiene de 3 a 13 átomos de carbono, no sustituida o que tiene por lo menos un átomo de hidrógeno reemplazado por un radical alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo.

20 Las lactamas preferidas para el propósito de la invención son ϵ -caprolactama, ω -laurillactama, α -piperidona, ω -enantiolactama y α -pirrolidona.

- D es un bloque polioximetilénico de unidades recurrentes:



25 - R es un grupo ester, éter o uretano terminal.

30 El copolímero R-D-A-B-D-R preferido para el propósito de la invención tiene un peso molecular de al menos 1.000 a 50.000 y una proporción de bloques D de 5 a 90 por ciento en peso, variando la relación en peso de bloques B a A de 1:1 a 99:1, preferiblemente de 3:1 a 99:1.



1 En lo que sigue, el término "copolímero D-A-
B-D" denota el copolímero de bloque inestabilizado que lleva
grupos hidroxilo terminales y el término "copolímero estabi-
lizado D-A-B.D" indica dicho copolímero de bloque que lleva
5 los citados grupos terminales R.

La solicitud copendiente... (SIR Caso 42/73)
de los solicitantes describe el copolímero D-A-B-D como un
material nuevo útil en el campo de fibras e hilos y produc-
tos moldeados o como tecnopolímeros para utilizaciones espe-
10 ciales como sustitutos de metales.

Según la citada solicitud, el copolímero
D-A-B-D puede obtenerse preparando un copolímero bloque A-B
por reacción de los citados monómeros de lactama y lactona
en presencia de un catalizador aniónico y purificación del
15 copolímero resultante A-B con objeto de hacerlo adecuado a
su subsiguiente reacción con formaldehído.

El copolímero D-A-B-D se prepara entonces por
polimerización de formaldehído en un medio líquido de reac-
ción que comprende el copolímero purificado A-B disuelto o
20 preferiblemente suspendido en dicho medio.

Finalmente, el copolímero D-A-B-D se estabili-
za transformando sus grupos hidroxilo inestables termi-
nales en grupos R.

25 Según la invención, el copolímero bloque
R-D-A-B-D actúa como un nuevo y eficaz estabilizador para
los polímeros acetálicos.

Más particularmente, dicho estabilizador evi-
ta retrocesos debidos a la mutua incompatibilidad que se pre-
senta cuando se utilizan estabilizadores conocidos tales co-
30 mo poliamidas.



1 Los bloques de polioximetileno presentes en
el bloque copolímero R-D-A-B-D-R mejoran la mutua compati-
bilidad de las diferentes cadenas de éter y proporcionan una
cuidadosa homogeneización del polímero de acetal con el es-
5 tabilizador.

 En relación con esto deberá hacerse notar que
la proporción de bloques de polioximetileno en el copolíme-
ro bloque es un factor importante y los mejores resultados
se obtienen manteniendo la citada proporción dentro del in-
10 tervalo definido anteriormente.

 El bloque A del copolímero bloque mejora tam-
bién la homogeneización del estabilizador con el polímero
acetálico. Este efecto depende, no solo de las propiedades
químicas y estructurales del bloque A, sino también de la
15 proporción de dicho bloque en el copolímero bloque, permi-
tiendo el intervalo de valores de dicha proporción los me-
jores resultados que ya se han establecido.

 En cualquier caso, es posible la homogeneiza-
ción del estabilizador con el polímero acetálico en condicio-
20 nes suaves, por ejemplo, en un extrusor convencional que
efectúe una acción de mezcla tal que evite la división y de-
gradación que suponga un decrecimiento del peso molecular
del polímero acetálico así como una pérdida de producto útil.

 En otras palabras, es posible obtener una cui-
25 dadosa homogeneización del polímero acetálico y estabiliza-
dor, evitando al mismo tiempo el efecto de cizalla que da lu-
gar a los efectos indeseables previamente descritos.

 Por otra parte, la homogeneización cuidadosa
proporciona una utilización mejorada del estabilizador y en
30 último término el empleo de cantidades de estabilizador más



1 pequeñas que si se emplean estabilizadores convencionales.

Las propiedades físico-mecánicas, sobre todo las mecano-dinámicas del polímero acetálico se encuentran a veces, considerablemente afectadas por la presencia de componentes extraños, porque estas últimas sustancias constituyen un elemento perturbador en la estructura cristalina, por ejemplo en las partes moldeadas resultantes.

5
Aparece, por tanto, la necesidad del empleo de estabilizadores en una cantidad lo más baja posible, pudiendo hacerse esto con el estabilizador de la invención.

10 Por otra parte, el copolímero bloque R-D-A-B-D-R, además de por una actividad estabilizadora mejorada, se distingue por no ser extractable (por medio de soluciones acuosas o disolventes orgánicos) a partir del polímero acetálico o los artículos de él obtenidos.

15 Así, la composición según la invención puede emplearse en la manufactura de componentes mecánicos y de envases en los que pueden empaquetarse productos farmacéuticos y alimentos.

20 El copolímero bloque R-D-A-B-D-R se obtiene generalmente en forma de un polvo que tiene un tamaño de grano de 50 a 600 micras y una densidad de conjunto del orden de 0,1 - 0,5 g/ml que depende del método de preparación.

25 En la estabilización continua, el polímero acetálico en forma de polvo, se mezcla y se homogeneiza en frío con el estabilizador hasta una concentración del último del orden de 15-40% en peso de la mezcla (carga patrón). La mezcla rica en estabilizador así obtenida se añade sucesivamente a la corriente principal del polímero acetálico y se homogeneiza con calor en un aparato, tal como un extru-

30



1 sor, adecuado para obtener grageas de polímeros. Obvia-
te, las alimentaciones se ajustan de manera que la concen-
tración del estabilizador en el polímero acetálico caiga den-
tro del intervalo señalado antes.

5 Al estabilizar el polímero de acetal se puede
añadir un antioxidante a la composición como se ha señalado
antes. El antioxidante se selecciona normalmente entre feno-
les sustituidos y bifenoles sustituidos.

10 Ejemplos de tales compuestos son: 4,4'-tiobis-
(6-terc-butil-metacresol); 4,4'-butilidenbis(6-terc-butil-
metacresol); tetra(beta-4'-hidroxi-3', 5'-di-terc-butil-fe-
nil)propionato de pentaeritrita; (beta-4'-hidroxi-3', 5'-di-
terc-butilfenil)propionato de n-octadecilo; y 2,2'metilen-
bis(4-metil-6-terc-butil-fenol).

15 Se obtienen los resultados óptimos con una
proporción de anti-oxidante de 10 a 100 partes en peso por
cada 100 partes en peso del copolímero bloque R-D-A-B-D-R.

20 Dicho antioxidante se incorpora generalmente
a la composición en una proporción de 0,02 a 2 partes en pe-
so, preferiblemente de 0,1 a 0,6 partes en peso por cada 100
partes en peso de polímero acetálico.

25 En los siguientes Ejemplos experimentales,
las partes y los porcentajes se dan en peso a menos que se
especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Preparación del estabilizador

30 Se mezclan 110 partes de ϵ -caprolactama pura
a 110°C en una atmósfera inerte, agitando al mismo tiempo,
con 0,3 partes de sodio metálico en una dispersión de para-
fina al 50%. Al completarse la formación de la metal-lactama,



1 se añaden 100 partes de dimetilsulfóxido puro y 9 partes de ϵ -caprolactona.

Se lleva la temperatura a 150°C y se mantiene así durante un periodo de 3,5 horas, durante las cuales se consigue una elevación de la viscosidad de la solución, después se enfría, con lo que el copolímero bloque A-B precipita en forma de un polvo fino.

La suspensión resultante se lava cuidadosamente con tolueno para eliminar cualquier residuo soluble del medio de polimerización.

El análisis muestra:

- % de conversión de la carga de monómero = 98
- porcentaje de nitrógeno = 11,46
- porcentaje de lactona = 7,5
- 15 - viscosidad reducida (litros.g⁻¹) = 1,40

En los Ejemplos, la viscosidad del copolímero A-B se mide a 35°C utilizando de una solución en m-cresol que contiene 0,5% en peso de copolímero y se expresa en forma de cociente $\eta_{reducida} = \frac{\eta_{especifica}}{concentración}$ en litros.g⁻¹.

- 20 - punto de fusión (°C) = 210
- tamaño de grano
 - > 88 micras : 0,3%
 - 88-40 micras : 33,7%
 - 25 < 40 micras : 66,0%

Se cargan 200 partes del copolímero A-B preparado como antes en un reactor de polimerización que contiene 1000 partes de tolueno. El reactor se equipa con un agitador y un sistema que asegure las condiciones inertes por medio de una corriente de nitrógeno. Se suministra formaldehído pu



1 ro monómero en una cantidad de 2,5 partes por minuto, duran
te 12 minutos, siendo ajustada la temperatura a 20 - 25°C
por medio de un baño maría. Al completarse el suministro de
formaldehído se efectúa la agitación durante 10 minutos se-
5 guida por filtración. Después de lavar y secar en una estu-
fa de vacío a 60°C, se esterifica el copolímero bloque
D-A-B-D purificado.

Con este fin, se hace reaccionar una mezcla que
comprende 1,1 partes de anhídrido acético puro y 3,3 partes
10 de n-dodecano por cada parte de copolímero D-A-B-D a 140-
145°C durante 20 minutos. Al completarse la reacción, se en-
fría la suspensión resultante, se lava cuidadosamente con di-
metilsulfoxido, luego con acetona y finalmente se seca.

El análisis del copolímero estabilizado D-A-
15 B-D conduce a los siguientes datos:

- porcentaje global obtenido con respecto a
la alimentación = 97,2
- porcentaje de nitrógeno = 9,83
- porcentaje de A-B = 85,8
- 20 - viscosidad intrínseca = 1,35

En los Ejemplos se miden la viscosidad del
copolímero D-A-B-D, de los polímeros acetálicos y de las com-
posiciones estabilizadas de polímero acetálico, a 60°C uti-
lizando una solución de p-clorofenol con 2% de α -pineno que
25 contiene 0,5% en peso de copolímero, polímero o composición
acetálica y se expresa en forma de cociente $\eta_{\text{intrínseca}} =$
 $\frac{\eta_{\text{relativa}}}{\text{concentración}}$ en litros.g⁻¹.

30 - $K_{220} = 0,006$



1

Este último dato se obtiene en un ensayo de degradación térmica y se expresa como el porcentaje de pérdida en peso por minuto durante los treinta primeros minutos, medido a 220°C, en una atmósfera de nitrógeno con una termobalanza.

5

Estabilización del polímero acetálico

10

Se mezclan 23,2 partes del copolímero estabilizado D-A-B-D, obtenido como se ha descrito, con 16 partes de 4-metil-2-dehidro-2H-piridin-5(1H)-ol y con 60,8 partes de diacetato de polioximetileno de una viscosidad intrínseca de 1,40. Este homopolímero de formaldehído se ha obtenido por polimerización de formaldehído monómero puro en tolueno, en presencia de un iniciador aniónico y se esteriliza cuidadosamente con anhídrido acético con objeto de destruir los grupos terminales.

15

20

Se mezclan 987,5 partes de un diacetato de polioximetileno, que tiene una viscosidad intrínseca de 1,50 con 12,5 partes de los productos ricos en estabilizadores preparados como se han descrito antes. De esta forma, la composición resultante contiene 0,19% del copolímero estabilizado D-A-B-D y 0,20% del antioxidante fenólico; la composición se funde, se extruye y se convierte en grageas de 2 x 2 mm a 190-220°C con un extrusor de tornillo con cuchilla automática. Se efectúan los siguientes ensayos sobre las grageas:

25

- K_{20} : definido previamente
- D_{220} : degradación térmica a 220°C en aire, expresada en porcentaje de pérdida en peso del polímero después de 10 y 20 minutos de calefacción, respectivamente.

30

Estas determinaciones se llevan a cabo por



medio de una termobalanza, purgando continuamente los productos de la degradación por introducción de una corriente de nitrógeno y aire, respectivamente. Los resultados se recogen en la Tabla I sub POM-1. Paralelamente se efectúan ensayos sobre una muestra de comparación del mismo polímero de polipropileno estabilizado con 0,2% 4,4'-butildenbis(6-terc-butil-meta-cresol) en forma de grageas como se describió antes. Los resultados se dan en la Tabla I sub POM-1(c).

Tabla I

	color	η_{220}	$D_{220}^{10'}$	$D_{220}^{20'}$
POM-1	blanco	0,03	0,4	0,9
POM-1(c)	blanco	0,12	5,4	10,2

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se añade una mezcla de policaprolactama finamente subdividida y el antioxidante (beta-4'-hidroxi-3',5'-diterc-butilfenil)propionato de n-octadecilo en una proporción de 0,30% y 0,35%, respectivamente, a diacetato de polioximetileno en forma de polvo, que tiene una viscosidad intrínseca de 1,78, empleado ya en el primer Ejemplo.

Se homogeneiza con precisión la mezcla, fundiéndose después en la célula (del tipo empleado para termoplásticos) de un Plasti Conner PLV 51 (Brabender).

La célula se termoregula con un baño de aceite a 200°C, siendo el número de revoluciones del rotor de 120/min. Se llevan a cabo los ensayos con un tiempo de residencia de 6 y 12 minutos respectivamente.

Se miden los porcentajes de pérdidas en peso durante la plastificación y se determinan la viscosidad in-



1 trínseca y la estabilidad térmica del producto. Se dan los
resultados en la Tabla 2 sub POM-2. En la Tabla, ΔC signifi
ca el porcentaje de pérdida de peso del polímero durante la
5 fusión en la célula, en forma de productos gaseosos (for-
maldehído y productos de oxidación del mismo) y η_e signifi-
ca la viscosidad intrínseca.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

10 Se añaden una muestra de poliesterpoliamida
obtenida por copolimerización aniónica de caprolactama con
caprolactona en la misma relación mutua que en el copolíme-
ro A-B descrito en el Ejemplo 1 (7,5% de lactona) y (beta-
4'-hidroxi-3',5'-diterc-butilfenil)propionato de n-octadeci-
lo, en una proporción de 0,30% y 0,35%, respectivamente, al
15 mismo polvo de diacetato de polioximetileno que en el Ejem-
plo 2.

Se efectúan las mismas pruebas y determina-
ciones sobre la mezcla que en el Ejemplo 2.

Los resultados se recogen en la Tabla 2 sub
POM-3.

20 Ejemplo 4

Se añade una muestra del copolímero D-A-B-D,
estabilizado, preparado como se describe en el Ejemplo 1 y
(beta-4'-hidroxi-3',5'-diterc-butilfenil)propionato de n-oc-
tadecilo en una proporción de 0,30% y 0,35% respectivamen-
25 te, al mismo polvo de diacetato de polioximetileno que en
el Ejemplo 2. La mezcla se somete a los ensayos y determina-
ciones indicadas en el Ejemplo 2. Los resultados se recogen
en la Tabla 2 sub POM-4.

30

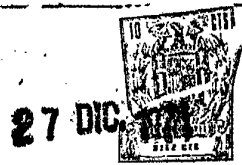


Tabla 2

	POM-2			POM-3			POM-4		
Tiempo	ΔC	K_{220}	η_e	ΔC	K_{220}	η_e	ΔC	K_{220}	η_e
6'	0,9	0,08	1,71	0,7	0,07	1,73	0,5	0,05	1,75
12'	1,3	0,06	1,66	1,0	0,06	1,69	0,7	0,05	1,74

Ejemplos 5 y 6 (ejemplos comparativos) y 7

Se funden las composiciones de diacetato de polioximetileno estabilizadas, descritas en los Ejemplos 2, 3 y 4, en la célula del Plasti Corder en régimen de termotato con baño de aceite a 220°C, siendo el número de revoluciones de los rotores de 20 rev/min.

Se llevan a cabo ensayos con periodos de residencia diferentes unos de otros. La Tabla 3 recoge los resultados relativos a dicho diacetato de polioximetileno estabilizado con policaprolactama (POM-5), poliester poliámidada (POM-6) y con el copolímero estabilizado D-A-B-D (POM-7) además del antioxidante.

Tabla 3

	POM-5			POM-6			POM-7		
Tiempo	ΔC	K_{220}	η_e	ΔC	K_{220}	η_e	ΔC	K_{220}	η_e
6'	0,6	0,21	1,75	0,5	0,14	1,76	0,4	0,08	1,77
12'	0,8	0,12	1,73	0,7	0,08	1,75	0,5	0,05	1,77
18'	1,0	0,07	1,71	0,8	0,06	1,73	0,6	0,04	1,76

Ejemplo 8

Preparación del estabilizador

Se mezclan 73 partes de alfa-pirrolidona, mientras se agita, en condiciones anhidras inertes a 60°C, con 0,3 partes del sodio metal finamente dividido en una dispersión de parafina al 50%. Al formarse la metal-lactama, se añaden



1 100 partes de tolueno anhidro. Se calienta la mezcla a 35°C,
 se mezcla con 35 partes de δ -valerolactona y se mantiene a
 esta temperatura durante 3,5 horas. El copolímero así for-
 mado A-B se lava cuidadosamente con una cantidad adicional
 5 de tolueno anhidro con objeto de separar los residuos solu-
 bles. El análisis del copolímero A-B da los siguientes resul-
 tados:

- % de conversión de la carga de monómero = 94,5
- porcentaje de nitrógeno = 10,98
- 10 - porcentaje de lactama = 66,5
- viscosidad reducida = 1,25

Procediéndose de la misma forma que en el Ejemplo 1,
 el copolímero resultante A-B se carga en una cantidad de
 200 partes, en un reactor que contiene 1000 partes de tolu-
 15 no. Se introduce formaldehído monómero puro, gaseoso, en el
 reactor en una cantidad de 2,5 partes/minuto durante 10 mi-
 nutos.

El copolímero resultante D-A-B-D se lava cuidadosa-
 mente con etanol en caliente, secándose después. Se esteri-
 20 fica el copolímero D-A-B-D con anhídrido acético de la for-
 ma descrita en el Ejemplo 1.

Se efectúan las siguientes determinaciones sobre
 el copolímero estabilizado D-A-B-D :

- porcentaje de rendimiento global con respecto
 25 a la alimentación = 93,2
- porcentaje de nitrógeno = 8,59
- porcentaje A-B = 78,5
- viscosidad intrínseca = 1,31
- K_{200} = 0,008

30



1 Estabilización del polímero acetálico

Se añaden 6,0 partes de una mezcla que contiene 3 partes de copolímero estabilizado D-A-B-D a una parte de diacetato de polioximetileno (viscosidad intrínseca 1,35) junto con 3 partes de tetra(beta-4'-hidroxi-3',5'-diterc-butilfenil)propionato de pentaeritrita a 991 partes de diacetato de polioximetileno (viscosidad intrínseca 1,61).

Después de una cuidadosa homogeneización se funde el polímero y se transforma en grageas de la forma descrita en el Ejemplo 1

Las grageas se someten después a ensayos de degradación térmica y a un tratamiento especial por calor (ensayo - 100), utilizando un aparato para la determinación del índice de fusión. Más particularmente, se introducen las grageas en el aparato y se determina el índice de fusión (en gramos) a 300°C después de varios periodos de residencia con una carga de 2,160 gramos. Así es posible seguir la variación de la fluidez con el tiempo, y de aquí el peso molecular, y simultáneamente del color de los productos extruídos.

Los resultados se recogen en las Tablas 4 y 5 sub POM-8.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)

Se añade una muestra de polisaida preparada por copolimerización del adipato de hexametildiamina, sebacato de hexametildiamina y ε-caprolactama, en una relación en peso de 4:4:3 y tetra(beta-4'-hidroxi-3',5'-diterc-butilfenil)propionato de pentaeritrita junto con en una proporción de 0,45% y 0,3% respectivamente, a un diacetato de polioximetileno en forma de polvo similar al empleado en el Ejemplo 8. Los productos están en forma de polvo fino y la mezcla se



1 homogeiniza con precisión. Se funde y se transforma en gra
 geas la mezcla como se describe en el Ejemplo 1 y se some-
 ten las grageas a los ensayos de degradación por el calor y
 ensayo-CR como en el Ejemplo 8.

5 Los resultados se dan en las Tablas 4 y 5 sub POM-9.

Tabla 4

	Color	K ₂₂₀	D ₂₂₀	
			10'	20'
POM-8	blanco	0,04	0,5	1,0
10 POM-9	blanco	0,05	0,8	1,3

Tabla 5 (ensayo-CR)

Tiempo de residencia	POM-8		POM-9	
	Indice de fusión (gramos)	color	Indice de fusión (gramos)	color
15 5'	8,2	blanco	8,3	blanco
10'	8,3	"	8,8	"
15'	8,2	"	9,5	"
20'	8,5	"	14,2	blanco ama rillante
20 30'	12,2	"	32,5	pardo
40'	18,7	blanco ama rillante	> 50	negro par duzco

Ejemplo 10

25 Se eterifica una fracción de copolímero D-A-B-D
 preparado como se describe en el Ejemplo 1 por medio de un
 reactivo que comprende 0,9 partes de ortoformato de trieti-
 lo, 1,5 partes de dimetilacetamida, 3,1 partes de n-dodeca-
 no (por cada parte de copolímero D-A-B-D) utilizando como
 catalizador el sulfato de dietilo en una proporción de 0,5%
 30 al líquido total, a 128-135°C durante 10 minutos.



1

Se efectúa un cuidadoso lavado con tolueno que contiene 1% de trietanolamina, después con acetona y se guido de esto se seca a 60° al vacío. El copolímero estabilizado D-A-B-D exhibe las siguientes propiedades:

5

- porcentaje de rendimiento de reacción = 99,8
- porcentaje de nitrógeno = 9,83
- porcentaje de A-B = 85,8
- viscosidad intrínseca = 1,35
- K₂₂ = 0,003

10

Se mezclan 98,5 partes de éter dietílico de polioximetileno de viscosidad intrínseca 1,40 con 5,0 partes de un producto polímero obtenido a partir de caprolactama y ácido beta-(4'-hidróxi-3',5'-diterc-butilfenil)propiónico (relación en peso 75:25) y 7,5 partes de una mezcla que contiene 1 parte del citado copolímero D-A-B-D estabilizado por cada dos partes de éter dietílico de polioximetileno.

15

El polímero formaldehído contiene así 0,25% de copolímero estabilizado D-A-B-D y 0,5% del producto polímero oxidante antes descrito.

20

Después de la homogeneización, se lleva a cabo la obtención de grageas como en el Ejemplo 1.

Los ensayos de degradación térmica se llevan a cabo sobre grageas, recogiendo los resultados en la Tabla 6 sub POM-10.

25

Ejemplo 11

Se mezclan 98,5 partes de un copolímero de acetal de viscosidad intrínseca 1,42 obtenido por polimerización de trioxano con 2% de óxido de etileno con 3,5 partes de 2,2'-metil-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y 7,5 partes de una mezcla que comprende 2 partes de copolímero ace-

30



1

tálico a una parte de copolímero D-A-B-D estabilizado descrito en el Ejemplo 10.

5

De esta manera, el copolímero acetálico contiene 0,25% de copolímero estabilizado D-A-B-D y 0,35% de antioxidante.

10

Después de una homogeneización precisa, se efectúan la fusión y obtención de grageas como en el Ejemplo 1. Las grageas se someten a ensayos de degradación térmica, dándose los resultados en la Tabla 6 sub POM-11.

Tabla 6

	color	K ₂₂₀	D ₂₂₀	
			10'	20'
POM-1	blanco	0,02	0,4	0,9
POM-1	blanco	0,02	0,5	1,0

15

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

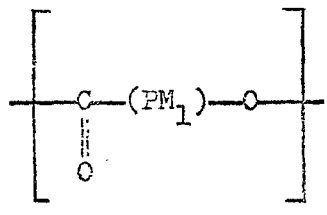
20

1. Un procedimiento para la estabilización de un polímero acetálico, caracterizado por la mezcla del polímero acetálico con una cantidad estabilizante de un copolímero bloque y homogeneización mecánica de la mezcla resultante, estando definido dicho copolímero por la estructura general R-D-A-B-D-R

25

donde

- A es un bloque polilactónico que consiste en unidades recurrentes:



30
[Handwritten signature]



27

1

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la homogeneización se lleva a cabo por extrusión.

5

3. Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el polímero acetálico se mezcla con el citado copolímero bloque hasta una concentración del último de 15 a 40% en peso de la mezcla, añadiéndose la mezcla a una cantidad adicional de polímero acetálico y extruyéndose el conjunto en caliente en forma de graseas.

10

4. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la mezcla de 0,02 a 12 partes en peso de copolímero bloque con 100 partes en peso de polímeros acetálicos.

15

5. Un procedimiento, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el copolímero bloque tiene un peso molecular de 1000 a 50.000, contiene de 5% a 90% en peso de bloques D, variando la relación en peso de bloques B a A de 1:1 a 99:1 y preferiblemente de 3:1 a 99:1.

20

6. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la lactona monómera se selecciona entre ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, β -propiolactona, pivalolactona y ω -enantiolactona.

25

7. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la lactama monómera se selecciona entre ϵ -caprolactama, α -piperidona, ω -lauryllactama, ω -piperidona y α -enantiolactama.

30

8. Un procedimiento, según cualquiera de



1

las reivindicaciones precedentes, caracterizado por mez-
clar, junto con el citado copolímero bloque y el citado po-
límero acetálico, un antioxidante seleccionado entre feno-
les sustituidos y bisfenoles sustituidos, en una proporción
de 0,02 a 2,0 y preferiblemente de 0,1 a 0,6 partes en pe-
so de antioxidante por cada 100 partes en peso de polímero
acetálico.

3

9. Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-
licita UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE UN POLI-
MERO ACETALICO.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva, que consta de venticin-
co páginas mecanografiadas.

14

Madrid, 27 diciembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

F.D.
[Handwritten signature]

20

25

[Handwritten signature]
30