



ES	(11) NUMERO 449846	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION 15-7-1976		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.225

PAT/EL
5217 FP

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 40 207.7-43	(32) FECHA 10-9-75	(33) PAIS R.F.A.
------------------------------------------------------	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	------------------------------------------	----------------------------------------

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLI(OXIMETILENOS)"

(71) SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt 1, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES) Herbert Amann y Gerhard Morlock

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La invención se refiere a masas de moldeo
a base de un poli(oximetileno), de un policondensado de
melamina-formaldehído, de un agente antioxidante, así co-
mo eventualmente de otros aditivos habituales para masas
5 de moldeo de poli(oximetileno).

En la DOS 1 694 097 están descritas masas
de moldeo de poli(oximetileno), que contienen un poli(oxi-
metileno), un agente antioxidante y 0,05 a 5% de un poli-
condensado de melamina-formaldehído, soluble en agua, o
10 de un copolicondensado de melamina-diciandiamida-formal-
dehído. Sin embargo, los policondensados descritos no son
estables a temperaturas elevadas y se desdoblán de nuevo,
al menos parcialmente, en melamina y formaldehído. Por
ello, en la transformación se desprende una parte de la
15 melamina. En la fabricación de cuerpos moldeados aparecen
"eflorescencias" y coloraciones. Los policondensados son
también extraídos por agua, al menos en parte, de los cuer-
pos moldeados acabados.

Objeto de la invención son por lo tanto ma-
20 sas de moldeo a base de un poli(oximetileno), un policon-
densado de melamina-formaldehído, un agente antioxidante,
así como eventualmente otros aditivos habituales para ma-
sas de moldeo de poli(oximetileno), caracterizadas por un
contenido de 0,001 a 30 por ciento en peso, referido al
25 peso total de la masa de moldeo, de un policondensado por
precipitación, insoluble en agua, finamente dividido, re-
ticulado, preparado a partir de formaldehído y melamina en
la proporción molar entre 1,2 : 1 y 10,0 : 1.

Aunque los policondensados por precipitación,
30 a utilizar como estabilizadores según la invención, son in

1 fusibles e insolubles en poli(oximetilenos) fundidos, éstos
provocan sorprendentemente en combinación con antioxi-
dantes una considerable mejora de la estabilidad térmica
de los poli(oximetilenos). Son también estables a tempe-
5 raturas elevadas y no desprenden apenas productos voláti-
les de desdoblamiento. En los cuerpos moldeados no apa-
recen "eflorescencias" y no se produce ningún depósito en
las máquinas de transformación. Puesto que ya no tiene
lugar ninguna reticulación posterior, está prácticamente
10 excluido un ensuciamiento o una coloración de las masas
de moldeo según la invención, incluso aunque la incorpo-
ración en polímeros se realice con formaldehído suscepti-
ble de separarse.

15 Los policondensados por precipitación inso-
lubles en agua, reticulados, finamente divididos, tienen
sus superficies específicas de hasta $250 \text{ m}^2/\text{g}$, las partícu-
las primarias son predominantemente inferiores a $1 \mu\text{m}$,
en partes inferiores a $0,1 \mu\text{m}$. Simultáneamente actúan
como centros de nucleación sobre la masa fundida de
20 poli(oximetileno). Su proporción en las masas de moldeo
de poli(oximetileno) según la invención es de 0,001 a 30
por ciento en peso, de preferencia de 0,01 a 5 por ciento
en peso, en especial de 0,08 a 1,0 por ciento en peso.

25 Los policondensados por precipitación pueden
ser preparados de modo conocido de por sí, haciendo reac-
cionar primero formaldehído y melamina en la proporción
molar entre 1,2 : 1 y 10 : 1, de preferencia entre 1,2 : 1
y 2,0 : 1, en solución o dispersión acuosa, para formar un
condensado previo soluble, que a continuación es reticula-
do y separado por precipitación. En la preparación del
30

condensado previo soluble se puede trabajar en un intervalo amplio de concentraciones, por ejemplo de 5 a 45 por ciento en peso, de formadores de polímero. La condensación se realiza en un medio débilmente alcalino, a temperaturas preferentemente de 50° a 80°C, disolviéndose la melamina por reacción por adición de formaldehído. El tiempo necesario para ello depende, además de la temperatura, en lo esencial de la proporción molar formaldehído;melamina. Cuanto mayor es esta proporción, tanto más rápidamente se disuelve la melamina. A las temperaturas indicadas, después de unos 30 a 60 minutos se obtiene una solución homogénea. A continuación, el condensado previo es acidificado con agitación vigorosa, y se calienta durante 1 a 2 horas a una temperatura entre aproximadamente 70° y 100°C. De este modo se produce una condensación adicional con formación de reticulaciones y precipitación del policondensado reticulado. La reacción de reticulación se puede llevar a cabo también incorporando el condensado previo gradualmente en agua caliente acidificada. Evidentemente se pueden utilizar también temperaturas superiores y tiempos de condensación más largos que los indicados. Esto puede ser conveniente si los policondensados reticulados finamente divididos no son aislados, sino que se utilizan en la forma en que se producen, a saber, como dispersión acuosa. Con ello, pequeñas cantidades de productos de condensación solubles en agua, que pueden estar también presentes en la mezcla de reacción, son asimismo reticulados y convertidos en insolubles en agua. La reticulación se lleva a cabo de preferencia en el intervalo de pH desde 5,0 a 6,9, en especial desde 6,0 hasta 6,9.

1 Para facilitar el mantenimiento del intervalo
de pH deseado, se pueden utilizar tampones. Si está
prevista la utilización de los policondensados reticula-
dos, finamente divididos, como dispersión (en la forma
5 en que se producen después de la policondensación) puede
ser conveniente mantener lo más pequeño posible el conte-
nido de sales de la dispersión, utilizándose en la conden-
sación previa la menor cantidad posible o incluso nada de
base adicional (aparte de melamina y eventualmente de
10 otros compuestos básicos susceptibles de ser incorporados
por condensación). La melamina se disuelve también en so-
lución acuosa de formaldehído sin utilización de una base
adicional, si la proporción formaldehído:melamina no es
superior a aproximadamente 4.

15 Es especialmente ventajoso que ya en la pre-
paración del condensado previo, pero en especial antes de
la reticulación, se añadan uno o varios coloides protecto-
res. Coloides protectores adecuados son por ejemplo goma
de tragacanto, agar-agar, almidón, metilcelulosa, poli(al-
20 cohol vinílico), copolímeros de nitrilo acrílico, acrilato
de sodio y acrilamida, copolímeros de estireno y ácido
maleico, copolímeros por bloques de óxido de etileno y óxi-
do de propileno, alcoholes grasos oxietilados, sales de
metales alcalinos de poli(ácidos oxicarboxílicos), de
25 copolímeros de ácido metacrílico y metacrilato de metilo
y de almidón carboximetilado. Coloides protectores espe-
cialmente preferidos son gelatina y carboximetilcelulosa
(como sal de sodio) o mezclas de éstas dos. Los coloides
protectores se utilizan convenientemente en cantidades de
30 aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 por ciento en

1 peso, de preferencia 0,5 - 5,0 por ciento en peso, referi-
do al peso del formaldehído y de la melamina. La cantidad
empleada depende, además de la actividad del coloide pro-
5 tector, sobre todo de la concentración de los formadores
de polímero. Con concentraciones crecientes, a igual pro-
porción de coloide protector (referido a los formadores de
polímero) los productos precipitados se hacen más gruesos.
Este efecto puede contrarrestarse por elevación de la pro-
10 porción de coloide protector. La policondensación con
precipitación proporciona también productos muy finamente
divididos, incluso con concentraciones de 20% de melamina
y de formaldehído, si se utilizan coloides protectores es-
pecialmente activos, tales como por ejemplo carboximetil
15 celulosa sódica. En ciertas circunstancias, los coloides
protectores son incorporados parcialmente en el policon-
densado.

La melamina toma parte casi completamente en
la reacción de reticulación. Por el contrario, la reacción
del formaldehído disminuye con una concentración decrecien-
20 te y con una proporción molar creciente de formaldehído:me-
lamina. En el caso de una concentración de 20% de forma-
dores de polímero en la masa de reacción y una proporción
molar de formaldehído:melamina = 2, aproximadamente 95%
del formaldehído se incorpora en el polímero, mientras que
25 para una proporción molar de formaldehído:melamina = 6,
sólo se incorpora aproximadamente 70%.

En los policondensados por precipitación in-
solubles en agua, reticulados, finamente divididos, a uti-
lizar según la invención, hasta 20 por ciento en moles de la
30 melamina puede ser reemplazado por una o varias otras sus-

1 tancias susceptibles de ser incorporadas por condensación.
Ejemplos de tales sustancias son compuestos amidínicos, ta
les como diciandiamida o 2,5-diamino-1,3,4-triazol; urea
y derivados de urea, por ejemplo, etilenurea; amidas, ta
5 les como malonamida o diamida de ácido isoftálico; aminas
alifáticas, tales como monoetanolamina o dietanolamina;
aminas aromáticas, tales como orto-toluidina, para-tolui-
dina, o para-fenilendiamina; amino-amidas, tales como para-
aminobenzamida; fenol y fenoles estéricamente impedidos,
10 tales como 2,4-di-(butil terciario)-fenol; hidrazina e
hidrazidas, por ejemplo N,N'-bis-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionil-hidrazina. La preparación
de tales copolicondensados se realiza del modo descrito,
con utilización de una mezcla de partida con una composi-
15 ción adecuada. En ciertas circunstancias pueden ser nece-
sarios para ello tiempos de condensación más largos y/o
temperaturas de reacción más elevadas.

En el poli(oximetileno), los policondensados por
precipitación pueden ser incorporados en forma de la dis-
20 persión producida en la preparación, eventualmente después
de ajuste del valor del pH al intervalo deseado, como pro-
ducto húmedo tal como se obtiene en la centrifugación, co-
mo dispersión del producto filtrado y lavado, como polvo
seco, eventualmente después de una molienda previa por
25 vía húmeda o seca, como concentrado (tanda patrón) des-
pués de mezclado y eventualmente de homogeneización con un
poli(oximetileno) o con otro polímero compatible con po-
li(oximetileno).

La incorporación en el poli(oximetileno)
30 puede ser llevada a cabo discontinuamente o de preferencia

1 continuamente en máquinas amasadoras, convenientemente a
temperaturas superiores al punto de fusión del poli(oxime
tileno). La adición se realiza directamente o después de
un mezclado previo en dispositivos adecuados, eventualmen-
5 te con secado simultáneo o subsiguiente.

En ciertas circunstancias puede ser ventajoso, durante la incorporación de los policondensados por precipitación en el poli(oximetileno), añadir sustancias básicas, por ejemplo aminas, hidróxidos de metales alcali-
10 nos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, sales, en especial sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, monobásicos o multibásicos. Tales aditivos se emplean de preferencia en forma disuelta. Pueden ser añadidos ya al policondensado por precipitación o a su dispersión, pero también pueden ser incorporados simultáneamente por mezclado en el poli(oxi-
15 metileno). La cantidad de sustancias básicas a utilizar depende, entre otras cosas, del contenido de ácido del policondensado por precipitación a utilizar y de los demás aditivos, pero también del poli(oximetileno) mismo, así como de la cantidad de ácido eventualmente formada durante la incorporación. Puede ser calculada fácilmente por ensayos. Adiciones demasiado grandes de sustancias básicas perjudican la estabilidad de las masas de moldeo terminadas,
20 mientras que en el caso de adiciones demasiado pequeñas, la degradación de la proporción inestable eventualmente presente no transcurre de manera suficientemente rápida.

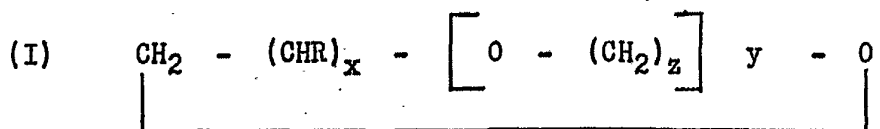
Los poli(oximetilenos) que forman el componente principal de las masas de moldeo según la invención,
25 pueden ser homopolímeros de formaldehído o de trioxano, o
30

1 copolímeros de trioxano. Pueden tener una estructura li-
neal, pero también pueden ser ramificados o reticulados.
Pueden ser utilizados aisladamente o como mezclas.

5 Por homopolímeros de formaldehído o de
trioxano se entienden los polímeros cuyos grupos termina-
les hidroxilo semiacetálicos están estabilizados química-
mente contra la degradación, por ejemplo por esterifica-
ción o por eterificación. Por copolímeros de trioxano se
entienen copolímeros de trioxano y al menos un compuesto
10 copolimerizable con trioxano.

Tales compuestos copolimerizables con trioxa
no son, por ejemplo éteres cíclicos con 3 a 5, de prefe-
rencia 3 miembros en el anillo; acetales cíclicos distin-
tos del trioxano, en especial formales, con 5 a 11, de
15 preferencia 5 a 8 miembros en el anillo; y poliacetales
lineales, en especial poliformales. Los cocomponentes
mencionados son utilizados en cada caso en cantidades de
0,01 a 20, de preferencia 0,1 a 10, en especial 1 a 5 por
ciento en peso.

20 Como comonomeros son especialmente adecuados
compuestos de la fórmula (I)



25 en la que R significa un átomo de hidrógeno, un radical
alcohilo con 1 a 6, de preferencia 1, 2 ó 3 átomos de car-
bono, que puede estar sustituido con 1, 2 ó 3 átomos de
halógeno, de preferencia átomos de cloro, un radical alc
ximetilo con 2 a 6, de preferencia 2, 3 y 4 átomos de car-
30 bono, un radical fenilo o un radical fenoximetilo, x es un

1 número entero de 1 a 3 cuando y es igual a 0, y es un número entero de 1 a 3 cuando x es igual a 0 y z es igual a 2, y z representa un número entero de 3 a 6, de preferencia 3 ó 4, cuando x es igual a 0 e y es igual a 1.

5 Como éteres cíclicos son adecuados sobre todo compuestos epoxídicos, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de estireno, óxido de propileno, y epiclorhidrina, así como éteres glicidílicos con alcoholés o fenoles monovalentes o plurivalentes.

10 Como acetales cíclicos son adecuados sobre todo formales cíclicos de α, ω -dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 8, de preferencia 2, 3 ó 4 átomos de carbono; cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida a distancias de 2 átomos de carbono por un átomo de oxígeno, por ejemplo glicolformal (1,3-dioxolano),
15 propanodiolformal (1,3-dioxano), butanodiolformal (1,3-dioxepano) y diglicolformal (1,3,6-trioxocano), así como 4-clorometil-1,3-dioxolano, hexanodiolformal (1,3-dioxonano) y butenodiolformal (1,3-dioxaciclohepteno-(5)). No
20 obstante, también son adecuados, en especial para la preparación de terpolímeros de trioxano, diformales, por ejemplo diglicerindiformal.

Como poliacetales lineales son adecuados tanto homopolímeros o copolímeros de los acetales cíclicos
25 anteriormente definidos, como también condensados lineales de α, ω -dioles alifáticos o cicloalifáticos con aldehidos o tioaldehidos alifáticos, de preferencia con formaldehido. En especial se utilizan homopolímeros de formales cíclicos de α, ω -dioles alifáticos con 2 a 8, de preferencia 2, 3 ó 4 átomos de carbono, por ejemplo (poli(1,3-
30

1 -dioxolano), poli(1,3-dioxano), y poli(1,3-dioxepano).

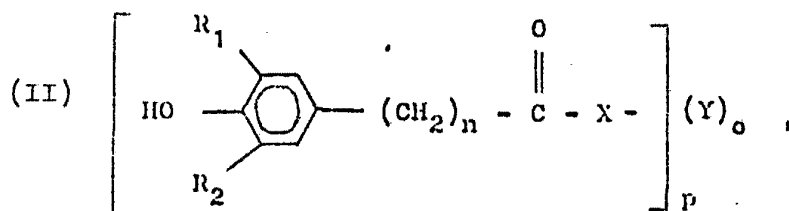
Los valores para el índice de viscosidad de los poli(oximetilenos) utilizados según la invención (medidos en una solución del polímero en dimetilformamida, que contiene 2 por ciento en peso de difenilamina, a 5 135°C, en una concentración de 0,5 g/100 ml) deben ser por lo general de como mínimo 30 (ml/g). Los puntos de fusión de los cristalitos de poli(oximetileno) están en el intervalo desde 140 hasta 180°C, de preferencia 150 a 170°C, 10 sus densidades son de 1,38 a 1,45 g. ml⁻¹, de preferencia 1,40 a 1,43 g. ml⁻¹ (medidas según DIN 53 479).

Los copolímeros de trioxano preferentemente binarios o ternarios, utilizados según la invención, son preparados de modo conocido por polimerización de los monó- 15 meros en presencia de catalizadores catiónicamente activos, a temperaturas entre 0 y 150°C, de preferencia entre 70 y 140°C (véase por ejemplo DAS 1 420 283). Como catalizadores son utilizados en este caso, por ejemplo ácidos de Lewis, por ejemplo trifluoruro de boro y pentafluoruro de antimonio, y compuestos complejos de ácidos de Lewis, preferen- 20 temente eteratos, por ejemplo trifluoruro de boro-dietil-eterato y trifluoruro de boro-di-(butil terciario)-eterato. Además son adecuados ácidos protónicos, por ejemplo ácido perclórico, así como compuestos con estructura de sales, por ejemplo hexafluorofosfato de trifenilmetilo, tetrafluoroborato de trietiloxonio, perclorato de acetilo, o ésteres 25 del ácido perclórico, por ejemplo perclorato de metoximetilo o perclorato de butilo terciario. Para la regulación del peso molecular pueden ser utilizadas todas las sustancias de las que es conocido que actúan como transferidores 30

de cadena en la polimerización de trioxano. La polimerización puede realizarse en masa, en suspensión o en solución. Para la eliminación de las porciones inestables, los copolímeros pueden ser sometidos a una degradación parcial, controlada, térmica o hidrolítica, hasta los grupos terminales alcohol primario (véanse DAS 1 445 273 y 1 445 294). Sin embargo es especialmente preferido utilizar directamente los copolímeros brutos, y llevar a cabo cualquier degradación necesaria simultáneamente con la incorporación del policondensado por precipitación.

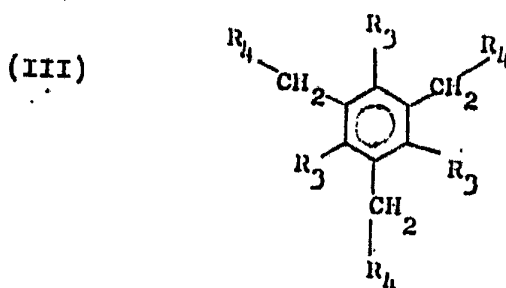
Los homopolímeros de formaldehído o de trioxano utilizados según la invención son preparados asimismo de modo conocido por polimerización catalítica del monómero (véanse por ejemplo DAS 1 037 705 y DAS 1 137 215).

Para la protección contra el efecto perjudicial del oxígeno del aire, en especial a temperaturas elevadas, las masas de moldeo según la invención tienen que contener además un agente antioxidante. De preferencia se utilizan antioxidantes fenólicos, sobre todos los que tienen 2 a 6 radicales hidroxifenilo en la molécula. Son especialmente adecuados compuestos de la fórmula (II).

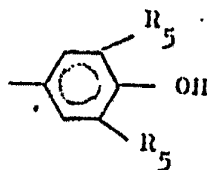


en la que R_1 significa un radical metilo o un radical alcohilo ramificado con 3 a 8 átomos de carbono, R_2 significa un radical alcohilo ramificado con 3 a 8 átomos de car-

1 bono, X significa un átomo de oxígeno o el grupo -NH-, Y
 significa un radical alifático desde divalente a hexavalente,
 de cadena recta o ramificada, cuya cadena puede estar
 interrumpida por un radical ciclohexileno o fenileno, o por
 5 átomos de oxígeno o de azufre, \underline{n} significa cero o un número
 entero de 1 a 6, de preferencia 2, \underline{o} significa el número
 1 y \underline{p} significa un número entero de 2 a 6, o en el caso
 de que X sea igual a -NH-, eventualmente también \underline{o} signifi-
 ca 0 y \underline{p} significa el número 2. Son también bien adecuados
 10 compuestos de la fórmula (III).



en la que R_3 significa un radical alcohilo con 1 a 4 átomos
 de carbono, R_4 significa el radical



25 y R_5 significa un radical alcohilo ramificado con 3 a 8 átomos
 de carbono. Ejemplos de los antioxidantes a utilizar
 son bis-3-(3',5'-di-(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-pro-
 pionato de etanodiol, bis-3'-(3'', 5''-di-(butil terciario)-
 -4''-hidroxi-fenil)-propionato de 2,2-dimetil-propanodiol,
 30 bis-(3,5-di(butil terciario)-4-hidroxi-benzoato) de hexa

1 nodiol, N,N'-etilen-bis-(3,5-di(butil terciario)-4-hidroxi-
-benzamida). Especialmente adecuados son N,N'-bis-3-(3',5'
-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionil-hidrazina,
bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propio-
5 nato de hexanodiol, N,N-hexametilen-bis-3-(3',5'-di(butil
terciario)-4'-hidroxifenil)-propionamida, tetrakis- \square meti-
len-3-(3',5'-di-(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propio-
nato \square -metano y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3',5'-di-(bu-
til terciario)-4'-hidroxibencil)-benceno. Los agentes
10 antioxidantes se utilizan en cantidades de 0,001 a 2, de
preferencia de 0,1 a 1,0 por ciento en peso, referido al
peso del poli(oximetileno).

Finalmente, las masas de moldeo según la in-
vención pueden contener también otros aditivos habituales
15 para masas de moldeo de poli(oximetileno), en las canti-
dades habitualmente utilizadas. Ejemplos de tales otros
aditivos son: otros estabilizantes frente al calor conoci-
dos de por sí, por ejemplos productos de condensación de
amidas de ácidos carboxílicos, tales como las diamidas de
20 los ácidos oxálico, malónico, isoftálico, o tereftálico, y
la triamida del ácido trimesínico, derivados de s-triazina
difícilmente volátiles, tal como melamo, melemo y melon;
absorbentes de luz ultravioleta y agentes de protección
contra la luz, por ejemplo 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazo
25 les, 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alcohol-s-triazinas, 4-hi-
droxibenzofenona, derivados de 1,3-bis-(2'-hidroxibenzóil)-
benceno y diamidas de ácido oxálico, tales como dianilida
de ácido oxálico; sustancias de carga y/o sustancias refor-
zantes en forma de polvo, de fibras o de laminillas, o de
30 otra forma adecuada, por ejemplo a base de metales, aleacio-

1 nes metálicas, óxidos, carbonatos y silicatos metálicos,
tales como hierro, aluminio, cobre, óxido de aluminio, dió
xido de titanio, ácido silícico precipitado, carbonato
de calcio, caolín, mica, amianto, o a base de vidrio, car
5 bono, polímeros orgánicos, tales como celulosa, poliamidas,
poliésteres, poli(nitrilo acrílico), poli(alcohol viníli
co), poliuretanos, y polímeros, copolímeros y terpolímeros
de butadieno; lubricantes, por ejemplo grafito, disulfuro
de molibdeno, politetrafluoretileno, agentes auxiliares
10 de transformación, por ejemplo ésteres, amidas y sales de
ácidos grasos; agentes de nucleación, por ejemplo talco,
trióxido de antimonio, ácido silícico pirogénico finamen
te dividido, ácido silícico pirogénico, finamente dividi
do, hidrofobizado por reacción en los grupos OH, o 2,4-dia
15 mino-6-hidroxi-s-triazina; pigmentos o colorantes, tales
como sulfato de bario, litopón, colorantes de cadmio, colo
rantes de óxido de cromo, colorantes de ftalocianina; acep
tadores de ácido, tales como aminas aromáticas de varios
núcleos, óxidos básicos, hidróxidos y sales; agentes de
20 protección contra la llama, por ejemplo fósforo rojo.

Las masas de moldeo según la invención se
preparan por mezclado de los componentes existentes, con
venientemente de manera predominante en forma de polvo o
de granulado, y a continuación homogeneización. Sin embar
25 go, ciertos componentes individuales pueden también ser
añadidos en solución o en forma dispersada, en el disposi
tivo de mezclado o sólo en el dispositivo de homogeneiza
ción. En el caso de que se empleen poli(oximetilenos),
que son preparados por copolimerización en masa de trió
30 xano, y resultan en forma de grandes bloques, es muy venta

1 joso aplicar por rociado una dispersión del policondensado
por precipitación sobre el polímero aún caliente, inmedia-
tamente después de la polimerización, antes, durante o
después del desmenuzamiento. Con ello se logra un rápido
5 enfriamiento del polímero y se evita un deterioro oxidati-
vo.

El mezclado se realiza habitualmente a tem-
peratura ambiente, de preferencia a una temperatura de 15
a 30°C, y la homogeneización se realiza en cualquier dis-
10 positivo mezclador calentable, por ejemplo rodillos, ca-
landras, amasadoras o extruidoras, a una temperatura por
encima del punto de fusión de los cristalitas del poli(oxi-
metileno), es decir, a una temperatura de 150 a 250°C, de
preferencia de 170 a 220°C. Durante el mezclado, y sobre
15 todo durante la homogeneización, se produce una desaglome-
ración de los policondensados reticulados de melamina-
formaldehído. En la masa de moldeo terminada, la parte
predominante de las partículas de los policondensados
reticulados de melamina-formaldehído tiene un tamaño in-
20 ferior a 10 μm , de preferencia inferior a 5 μm , en especial
inferior a 2 μm .

La invención se ilustra más detalladamente
por los siguientes ejemplos. El tiempo de solidificación
indicado en algunos ejemplos se determina calentando mues-
25 tras cada una de 3,0 mg de peso en el calorímetro de ex-
ploración diferencial (Differential-Scanning Calorimeter
"Perkin Elmer DSC 2") con una velocidad de 40°C/min, a
190°C, se mantienen 5 minutos a esta temperatura y después
se enfrían a 149°C, asimismo con una velocidad de 40°C/min,
30 y luego se mantienen a esta temperatura. Entonces se mide

1 con el cronómetro el tiempo hasta alcanzar el máximo de calor de cristalización liberado, calculado a partir del momento en que se alcanza la temperatura de 149°C.

Preparación de un copolímero de trioxano:

5 Una mezcla de 2500 g de trioxano, 69 g de 1,3-dioxepano y 4 g de butilal se mezcla intensamente a 80°C con 15 ml de una solución de perclorato de butilo terciario en 1,2-dimetoxietano (0,2 g/litro), y después se polimeriza en un recipiente abierto con una altura de carga de aproximadamente 5 cm. Después de 4 minutos se interrumpe la polimerización por molienda del bloque de polímero caliente y enfriamiento del producto molido en agua desalinizada. El copolímero se separa luego por filtración, se lava y se seca durante 3 horas a 65°C/20 torr.

15 Ejemplo 1

a) Preparación de un policondensado de melamina-formaldehído:

20 Una mezcla de 162 g de una solución de formaldehído al 37 por ciento (2 moles de formaldehído), 50 ml de agua desalinizada y 2 g de una solución acuosa al 50 por ciento de dihidrógenofosfato de monoetanolamina se ajusta a pH 7,0 por adición de NaOH 2n. Después de ello se añaden 63 g de melamina (0,5 moles) y se calienta con agitación a 60°C. Después de la disolución de la melamina, el valor del pH es de 7,4. Al cabo de 30 minutos, el condensado previo se añade gota a gota y con agitación intensa a una solución, caliente a 75°C, de 2,5 g de carboximetilcelulosa sódica (grado medio de sustitución 0,2, viscosidad en solución al 2 por ciento en peso, medida según Höppler a 20°C: 29 cP) en 2000 ml de agua

25

30

1 desalinizada, cuyo valor del pH había sido ajustado pre-
viamente a 6,0 por adición de ácido sulfúrico al 10 por
ciento. Al cabo de 21 minutos está terminada la adición
gota a gota, la temperatura se eleva entonces a 90°C, y
5 la condensación se continúa durante 1,5 horas a esta tem-
peratura. A continuación se ajusta el valor del pH a 7,5
por adición de NaOH2n, se filtra aún en estado caliente,
se lava con agua y acetona, y se seca el policondensado
a 80°C/20 torr. Rendimiento: 88 g de policondensado de
10 melamina-formaldehído (MF).

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g del copolímero, 4 g de policonden-
sado MF, 4 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidro
xifenil)-propionato de hexanodiol y 6 ml de una solución
15 acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se mezclan
en un mezclador de flúidos. Después la mezcla es homoge-
neizada en una extruidora de doble husillo, con desgasi-
ficación a través de cuatro bocas de desgasi-ficación, y
es extruída en cordones, enfriada en un baño de agua y
20 finalmente granulada. El número de revoluciones de la ex-
truidora es de 150 rpm, la temperatura de la masa en las
tres primeras zonas es de 200 a 220°C, en la cuarta zona
de 210-215°C, y antes de la boquilla de unos 210°C. El
granulado seco pierde, al calentar durante 2 horas a 220°C
25 en aire, 3,6% de su peso. El tiempo de solidificación es
de 11,2 segundos. La estabilidad es considerablemente me-
jor y el tiempo de solidificación mucho más corto que en
el caso de un producto de comparación sin policondensado
de melamina-formaldehído.

30 Experiencia de comparación 1

1 1000 g de copolímero y 4 g de bis-3-(3,
5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionato de
hexanodiol son mezclados, homogeneizados, extruídos y
tratados posteriormente como se ha descrito en el ejem-
5 plo 1b). El producto de comparación pierde al calentar
durante 2 horas a 220°C en aire, 7,1% de su peso. El
tiempo de solidificación es de 44,8 segundos.

Ejemplo 2

10 1000 g de copolímero y 1 g de policonden-
sado MF, preparado según el ejemplo 1 a), así como 4 g de
bis-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionato
de hexanodiol y 2 ml de una solución acuosa al 0,1 por
15 ciento de carbonato de sodio son homogeneizados, extruí-
dos y tratados posteriormente como se ha mencionado en el
ejemplo 1 b).

La pérdida de peso del producto al calen-
tar durante 2 horas a 220°C en aire, es de 5,1%, y el tien-
po de solidificación de 23,8 segundos.

Ejemplo 3

20 a) Preparación de un policondensado de melamina-formalde-
hido:

25 Se prepara un condensado previo como se
ha descrito en el ejemplo 1 a), y se hace fluir con agi-
tación intensa, en un intervalo de 22 minutos, sobre una
solución ajustada a pH 6, caliente a 75°C, de 2,5 g de ge-
latina (DAB 7) en 1090 ml de agua desalinizada. El trata-
miento posterior se realiza como se ha mencionado en el
ejemplo 1 a). Rendimiento: 101,5 g.

30 b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1 1000 g de copolímero, 4 g de policonden-
sado MF, 4 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidro
5 xifenil)-propionato de hexanodiol y 6 ml de una solución
acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se homoge-
neizan, extruyen y tratan posteriormente como se ha men-
cionado en el ejemplo 1 b).

La pérdida de peso del producto al calen-
tar durante 2 horas en aire a 220°C es de 2,3%, y el tiem-
po de solidificación es de 24,0 segundos.

10 Ejemplo 4

a) Preparación de un policondensado de melamina-formalde-
hido:

Una mezcla de 126 g de melamina (1 mol),
324 g de solución de formaldehído al 37 por ciento (4 mo-
15 les de formaldehído), 2000 ml de agua desalinizada, 6 g
de poli(alcohol vinílico) (grado de hidrólisis 98-99% en
moles, viscosidad de una solución acuosa al 4 por ciento
en el viscosímetro Höppler, DIN 53 015 a 20°C: aproximada-
mente 4 cP) se ajustan a pH 9 con NaOH 2 n y se agitan
20 durante 30 minutos a 75°C. Después se ajusta a pH 6,0 con
ácido sulfúrico al 10 por ciento, después del comienzo de
la precipitación se eleva la temperatura a 90°C y se pro-
sigue la policondensación durante 1,5 horas a esta tempe-
ratura. La transformación posterior se realiza como se ha
25 mencionado en el ejemplo 1 a). Rendimiento: 190 g.

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g de copolímero, 4 g de policondensa-
do MF, 4 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxi
30 fenil)-propionato de hexanodiol y 1 ml de una solución
acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se homoge-

1 neizan, extruyen y tratan posteriormente e como se ha mencio-
nado en el ejemplo 1 b).

La pérdida de peso en el producto al ca-
lentar durante 2 horas en aire a 220°C es de 2,2%, el
5 tiempo de solidificación es de 17,8 segundos.

Ejemplo 5

a) Preparación de un policondensado de melamina-formalde- hido:

10 Una mezcla de 126 g de melamina (1 mol),
324 g de solución al 37 por ciento de formaldehido (4 mo-
les de formaldehido), 2000 ml de agua desalinizada, 0,5 g
de poli(alcohol vinílico) (grado de hidrólisis 98 - 99 por
ciento en moles, viscosidad de una solución acuosa al 4 por
15 ciento en el viscosímetro Höppler DIN 53015 a 20°C: apro-
ximadamente 4 cP) y 0,5 g de un copolímero por bloques de
óxido de etileno-óxido de propileno, de peso molecular
4.100, a base de 50 por ciento en peso de poli(oxietileno)
y 50 por ciento en peso de poli(oxipropileno) (preparado
20 por reacción por adición de óxido de etileno con poli(oxi-
propileno) de peso molecular 2050), es ajustada a pH 9 con
NaOH 2n y agitada a 75°C durante 30 minutos. La precipi-
tación y la transformación se llevan a cabo como en el ejem-
plo 4 a). Rendimiento: 185 g.

25 b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g de copolímero, 4 g de policondensado
MF, 4 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-
-propionato de hexanodiol y 1 ml de solución acuosa al 0,1
por ciento de carbonato de sodio son homogeneizados, extruí-
30 dos y tratados posteriormente como se ha mencionado en el

1 ejemplo 1 b).

La pérdida de peso del producto al calentar durante 2 horas en aire a 220°C es de 3,1%. Su tiempo de solidificación es de 36,4 segundos.

5 Ejemplo 6

a) Preparación de un policondensado de melamina-formaldehido:

Una mezcla de 126 g de melamina (1 mol), 130 g de solución al 37 por ciento de formaldehido (1,6 moles de formaldehido), 713 ml de agua desalinizada, 3,24 g de gelatina (DAB 7) y 0,8 g de carboximetilcelulosa sódica (grado medio de sustitución 0,7, viscosidad en solución al 2 por ciento, medida según Höppler a 20°C: 29 cP) se ajustan a pH 8,5 con 2 ml de KOH al 10 por ciento, y se calientan con agitación durante 30 minutos a 75°C. El valor del pH, que ahora es de 8,0, se reduce a 6,5 por adición de 4 ml de ácido sulfúrico al 10 por ciento. Al cabo de 7 minutos la masa se vuelve turbia. Se eleva la temperatura a 90°C y se continúa condensando durante 1,5 horas. Después de ello la suspensión tiene un valor de pH de 5,4. Se ajusta a pH 7,5 por adición de 2,5 ml de KOH al 10 por ciento, se filtra en caliente, se lava hasta neutralidad y se seca a 80°C/20 torr. Rendimiento: 157 g.

25 b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g de copolímero, 4 g de policondensado MF, 4 g de N,N'-hexameten-bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionamida y 4 ml de solución acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se homogeneizan, extruyen y tratan posteriormente como se ha mencio-

30

nado en el ejemplo 1 b). El producto obtenido tiene, al calentar durante 2 horas a 220°C en aire, una pérdida de peso de 0,91%. Su estabilidad es muchísimo mejor que la de un producto de comparación sin policondensado de melamina-formaldehido.

Experiencia de comparación 2

1000 g de copolímero y 4 g de N,N'-hexametileno-bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionamida se homogeneizan, extruyen y tratan posteriormente igual a como se ha descrito en el ejemplo 1 b). El producto de comparación pierde al calentar durante 2 horas a 220°C en aire, 9,4% de su peso.

Ejemplo 7

a) Preparación de un policondensado de melamina-formaldehido:

Una mezcla de 63 g de melamina (0,5 moles), 162 g de solución al 37 por ciento de formaldehido (2 moles de formaldehido) y 1500 ml de agua desalinizada se calientan con agitación durante 30 minutos a 60°C. Entonces tiene un valor del pH de 7,1. Después de la elevación de la temperatura a 75°C, el condensado previo se mezcla con agitación intensa con una solución de 5 g de gelatina (DAB 7) en 450 ml de agua desalinizada, cuya temperatura es asimismo de 75°C. La mezcla tiene un valor del pH de 6,35. Al cabo de 3-4 minutos la masa se enturbia, entonces la temperatura se aumenta a 95°C y se prosigue la policondensación durante 1,5 horas más. Después de ello la suspensión tiene un valor de pH de 5,5. Se ajusta a pH 7,5 por adición de 2 ml de KOH al 10 por ciento, se filtra,

1 se lava hasta neutralidad y se seca a 80°C/20 torr. Rendimiento: 92,5 g.

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

5 1000 g de copolímero, 8 g de policondensado MF, 4 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionato de hexanodiol y 10 ml de solución acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se homogeneizan, extruyen y tratan posteriormente como se ha mencionado en el ejemplo 1 b). El producto obtenido pierde al calentar durante 10 2 horas a 220°C en aire, 2,4 por ciento de su peso, y su tiempo de enfriamiento es de 17,4 segundos.

Ejemplo 8 . .

15 a) Preparación de un policondensado de melamina-formaldehido:

Una mezcla de 189 g de melamina (1,5 moles), 243 g de solución al 37 por ciento de formaldehido (3,0 moles de formaldehido) y 750 ml de agua desalinizada se calienta con agitación durante 30 minutos a 60°C, y 20 entonces tiene un valor del pH de 7,2. Después de la elevación de la temperatura a 75°C, el condensado previo se mezcla con una solución de 5,6 g de gelatina (DAB 7) y 1,4 g de carboximetilcelulosa sódica (grado medio de sustitución 0,7, viscosidad en solución al 2 por ciento, medida 25 según Höppler a 20°C: 29 cP) en 510 ml de agua desalinizada, cuya temperatura es asimismo de 75°C. La mezcla tiene un valor del pH de 6,8. Al cabo de 8-9 minutos, la masa se enturbia, la temperatura se aumenta entonces a 95°C, y se prosigue la policondensación durante 1,5 horas más. 30 Después de ello, la suspensión tiene un valor del pH de 6,5.

Entonces se ajusta el peso de la masa de reacción exactamente a 1600 g por adición de agua desalinizada, se divide la masa de reacción y una mitad se trabaja del mismo modo que en el ejemplo 7 a). Rendimiento, referido a la masa total: 248 g. Concentración de la suspensión de policondensado MF: 15,5%.

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g de copolímero, 25,8 g de suspensión de policondensado MF (al 15,5%), 4 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-propionato de hexanodiol y 2 ml de solución acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio son homogeneizados, extruídos y tratados posteriormente como se ha mencionado en el ejemplo 1 b). El producto obtenido pierde al calentar durante 2 horas a 220°C en aire, 2,7% de su peso.

Ejemplo 9

a) Preparación de un policondensado de melamina-formaldehido: -

Una mezcla de 126 g de melamina (1 mol), 3,05 g de etanolamina (0,05 moles), 108 g de solución al 37 por ciento de formaldehido (1,33 moles de formaldehido) y 600 ml de agua desalinizada se calienta con agitación durante 30 minutos a unos 60°C; tiene después de ello un valor del pH de 7,7. Después de elevación de la temperatura a 75°C, el condensado previo se mezcla con una solución de 3,4 g de gelatina (DAB 7) y 0,85 g de carboximetilcelulosa sódica (grado medio de sustitución 0,7, viscosidad en solución al 2 por ciento, medida según Höppler a 20°C: 29 cP) en 185 ml

1 de agua desalinizada, cuya temperatura es asimismo de unos
75°C. El valor del pH de la mezcla se reduce desde 7,4 a
6,35 con agitación vigorosa por adición de 15 ml de ácido
5 sulfúrico al 10 por ciento. Seis minutos más tarde la ma-
sa se enturbia. La policondensación se prosigue durante
1,5 horas a aproximadamente 90 a 95°C. A continuación el
valor del pH se eleva desde 5,95 a 7,3 por adición de 10 ml
de KOH al 10 por ciento, se filtra, se lava hasta neutrali-
dad y se seca. Rendimiento: 151 g.

10 b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g de copolímero, 4 g de copoliconden-
sado MF, 4 g de N,N'-hexamtilen-bis-3-(3',5'-di(butil ter-
ciario)-4'-hidroxifenil)-propionamida y 3 ml de solución
acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio son homoge-
15 neizados, extruídos y tratados posteriormente como se ha
mencionado en el ejemplo 1 b). El producto obtenido pier-
de al calentar durante 2 horas a 220°C en aire, 0,8% de
su peso.

Ejemplo 10

20 a) Preparación de un policondensado de melamina-formalde-
hido:

Una mezcla de 126 g de melamina (1 mol), 108
g de solución al 37 por ciento de formaldehído (1,33 moles
de formaldehído) y 500 ml de agua desalinizada se calienta
25 con agitación durante 30 minutos a unos 75°C, y después se
mezcla con una solución de 3,15 g de gelatina (DAB 7) y 0,8
g de carboxi-metilcelulosa sódica (grado medio de sustitución
0,7, viscosidad en solución al 2 por ciento, medida
según Höppler a 20°C: 29 cP) en 230 ml de agua, que posee
30 aproximadamente la misma temperatura. Por adición de 2 ml

1 de ácido sulfúrico al 10 por ciento se ajusta a un valor
de pH de 6,4. Después se eleva la temperatura a 90-95°C
y se prosigue la policondensación durante 1,5 horas. Por
5 adición de 3 ml de KOH al 10 por ciento se eleva el va-
lor del pH desde 5,35 a 7,8, se filtra, se lava hasta
neutralidad y se seca. Rendimiento: 157 g.

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

10 1000 g de copolímero, 4 g de policondensado MF,
4 g de tetrakis- [metilen-3-(3',5'-di(butil terciario)-
-4'-hidroxifenil)-propionato]-metano y 2 ml de solución
al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se homogeneizan,
se extruyen y se tratan posteriormente como se ha mencio-
nado en el ejemplo 1 b). El producto obtenido pierde al
15 calentar durante 2 horas a 220°C en aire, 3,3% de su peso.
Su estabilidad es significativamente mejor que la de un
producto de comparación sin policondensado de melamina-
-formaldehído.

Experiencia de comparación 3

20 - 1000 g de copolímero y 4 g de tetrakis- [meti-
len-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxifenil)-pro-
pionato]-metano son asimismo homogeneizados, extru-
idos y tratados posteriormente como se ha descrito en el ejem-
plo 1 b). El producto de comparación pierde al calentar
25 durante 2 horas a 220°C en aire, 6,3% de su peso.

Ejemplo 11

a) Preparación de un policondensado de melamina-formal-
dehído:

30 Una mezcla de 101 g de melamina (0,8 moles),

1 390 g de solución al 37 por ciento de formaldehído (4,8
moles de formaldehído), 500 ml de agua desalinizada y
0,5 ml de KOH al 10 por ciento se agita con calentamiento,
se mantiene durante unos 30 minutos a 60°C, y después se
5 atempera a 75°C. Después de ello el condensado previo
se mezcla con una solución, ajustada a una temperatura
aproximadamente igual, de 4,9 g de gelatina (DAB 7) y 1,25
g de carboximetilcelulosa sódica (grado medio de sustitu-
ción 0,7, viscosidad en solución al 2 por ciento, medida
10 según Höppler a 20°C: 29 cP) en 490 ml de agua desaliniza-
da. La mezcla, que tiene un pH de 6,25, se enturbia al
cabo de 6 minutos. Se prosigue la policondensación duran-
te 1,5 horas a 90-95°C. Durante este tiempo el valor del
pH cae a 5,85. A continuación se filtra en caliente, se
15 lava con agua desalinizada y se seca. Rendimiento: 173 g.

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

1000 g de copolímero, 4 g de policondensado MF,
4 g de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxibencil)-benceno y 4 ml de solución al 0,1
20 por ciento de carbonato de sodio son homogeneizados, ex-
traídos y tratados posteriormente como se ha mencionado en
el ejemplo 1 b). El producto obtenido pierde al calentar
durante 2 horas a 220°C en aire, 3,1% de su peso. Su esta-
25 bilidad es ampliamente mejor que la de un producto de com-
paración sin policondensado de melamina-formaldehído.

Experiencia de comparación 4

1000 g de copolímero y 4 g de 1,3,5-trimetil-2,4,6-
30 -tris-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxibencil)-benceno

1 son asimismo homogeneizados, extruídos y tratados poste-
riormente como se ha descrito en el ejemplo 1 b). El pro-
ducto de comparación pierde al calentar durante 2 horas
a 220°C en aire, 11,5% de su peso.

5 Ejemplo 12

a) Preparación de un policondensado de melamina-formal-
dehido:

Una mezcla de 252 g de melamina (2,0 moles),
211 g de solución al 37 por ciento de formaldehido (2,6
10 moles de formaldehido) y 1000 ml de agua desalinizada se
calienta con agitación durante 30 minutos (temperatura fi-
nal 90°C), tiene entonces un valor de pH de 7,5. Luego el
condensado previo se mezcla con una solución caliente a
unos 60 - 70°C, de 6,6 g de gelatina (DAB 7), 1,65 g de
15 carboximetilcelulosa sódica (grado medio de sustitución
0,7, viscosidad en solución al 2 por ciento, medida según
Höppler a 20°C: 29 cP), 3,8 ml de ácido sulfúrico al 10
por ciento y 515 ml de agua desalinizada. La mezcla tie-
ne un valor de pH de 6,5. La masa se enturbia al cabo de
20 unos 5 minutos. Entonces la policondensación se prosigue
durante 1,5 horas a temperaturas entre 90° y 100°C. Des-
pués la suspensión, que tiene un valor de pH de 5,8, se
ajusta a pH 8,1 por adición de 5 ml de KOH al 10 por cien-
to, y se filtra en caliente. El policondensado se lava
25 a fondo y después se seca. Rendimiento: 296 g.

b) Preparación de una masa de moldeo según la invención:

6000 g de copolímero, 24 g de policondensado
MF, 24 g de bis-3-(3',5'-di(butil terciario)-4'-hidroxi
30 fenil)—propionato de hexanodiol y 24 ml de una solución
acuosa al 0,1 por ciento de carbonato de sodio se mezclan,

1 extruyen y tratan posteriormente como se ha indicado en
el ejemplo 1 b). Después de la extrusión, se pesa el de-
pósito que se ha formado en el cristal de la mirilla de
la primera boca de vacío, y además se determina su conte-
5 nido de nitrógeno. Peso del depósito: 9,2 mg, contenido
de nitrógeno: 0,0%.

Los productos volátiles, pero fácilmente
condensables, en el granulado se determinan del modo
siguiente: se calienta 10 g de granulado durante 2 horas
10 en un aparato de sublimación a aproximadamente 0,8 torr
en un bloque de aluminio calentado a 250°C. La tempera-
tura interna alcanza unos 217-220°C. El depósito en el
apéndice de refrigeración se pesa, y se investiga en
cuanto al nitrógeno. Peso del depósito: 9,4 mg; contenido
15 de nitrógeno: 0,55%.

El comportamiento de solidificación del gra-
nulado se determina según el método DSC descrito. Tiempo
de solidificación: 35,0 segundos.

Experiencia de comparación 5

20 a) Preparación de un policondensado de melamina-formal-
dehido soluble en agua:

Según el ejemplo 2 de la DOS 1 694 097, 10 g
de melamina, 2 g de trietanolamina y 6 ml de formalina
al 30 por ciento se hierven en 150 ml de agua durante 30
25 minutos. El contenido de sustancias sólidas de la solu-
ción acuosa, determinado por secado durante 5 horas a
65^a/20 torr, es de 7,9%.

b) Preparación de una masa de moldeo con utilización del
policondensado antes descrito:

30 Se mezclan 2000 g de copolímero con 101 g de

1 la solución acuosa del policondensado de melamina-formal-
dehído (correspondientes a 8 g de policondensado) y se
elimina el agua por secado a aproximadamente 65^o/20 torr.
A continuación se mezclan 8 g de bis-3-(3',5'-di(butil
5 terciario)-4'-hidroxifenil)-propionato de hexanodiol.
El mezclado y la extrusión subsiguiente, así como la trans-
formación posterior, se llevan a cabo como se ha mencio-
nado en el ejemplo 1 b).

10 Después de la extrusión, se pesa el depósi-
to que se ha formado en el vidrio de la mirilla de la pri-
mera boca de vacío, y además se determina su contenido
de nitrógeno. Peso del depósito: 95 mg; contenido de
nitrógeno: 64,0%.

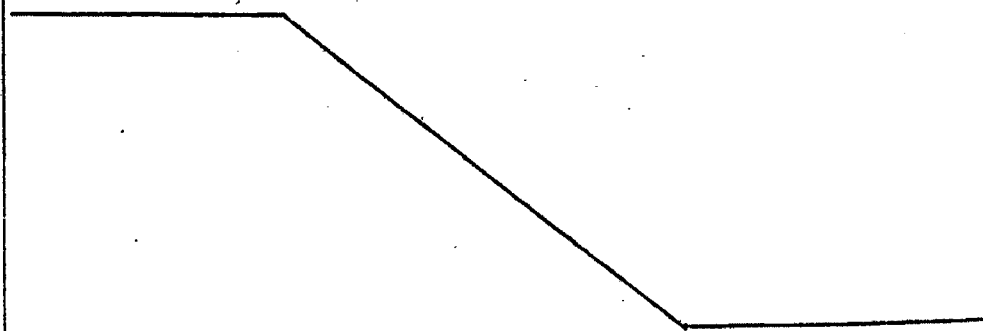
15 La determinación de los componentes voláti-
les en 10 g de granulado se lleva a cabo como se ha des-
crito en el ejemplo 12 b). Peso del depósito en el apén-
dice de refrigeración: 18,3 mg; contenido de nitrógeno:
26,6%.

20 El comportamiento de solidificación del gra-
nulado se determina según el método DSC descrito. Tiempo
de solidificación: 49,8 segundos.

Comparación de los resultados del ejemplo 12
y de la experiencia de comparación 5:

25

30




1		Sublimado de melamina a partir de 1 Kg de poli(oximetileno) en el vidrio de la extrudidora	Sublimado de melamina a partir de 10 g de poli(oximetileno) (ensayo de sublimación)	Tiempo de solidificación
5				
10	Ejemplo 12	0,0 mg	0,08 mg	35,0 segundos
	Experiencia de comparación 5	45,6 mg	7,30 mg	49,8 segundos

15 Las cantidades indicadas están calculadas a partir del contenido de nitrógeno del depósito.

20 - REIVINDICACIONES -

25 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:

30 1ª.- Procedimiento para estabilizar poli(oximetilenos) con un policondensado de melamina-formaldehído y



1 un agente antioxidante, caracterizado porque en calidad de
policondensado de melamina-formaldehido se utiliza un
policondensado por precipitación insoluble en agua, reti-
culado, finamente dividido, preparado a partir de forma-
5 dehido y melamina en la proporción molar entre 1,2 : 1 y
10,0 : 1.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque se utiliza un policondensado por
precipitación insoluble en agua, reticulado, finamente di-
10 vidido, en el que se ha reemplazado hasta 20 por ciento
en moles de la melamina por otras sustancias copolimeriza-
bles por condensación.

3ª.- PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR
POLI(OXIMETILENOS).

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

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15.JUL.1976

20 P.A.

Alberto de Llanusa
For Poder.

25

30)

fb.