

23 FEB. 1978

ES

11

21

NUMERO

454488

10

AI

**CONCEDIDA**

22

FECHA DE PRESENTACION

Case 34/75



ESPAÑA

**PATENTE DE INVENCION**

<b>30</b> PRIORIDADES:	<b>32</b> FECHA	<b>33</b> PAIS
<b>31</b> NUMERO		
30685 A/75	23 Diciembre 1975	Italia

<b>47</b> FECHA DE PUBLICIDAD	<b>51</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL	<b>62</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co8L	

**64** TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE MOLDEO POLIACETALICA GRANULAR"

**71** SOLICITANTE (S)

SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

33, Via Grazioli, MIBAN (Italia)

**72** INVENTOR (ES)

Pierino RADICI - Roberto CROCE y Paolo COLOMBO

**73** TITULAR (ES)

SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.

**74** REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a composiciones de moldeo que comprenden un polímero acetálico y un nuevo modificador estructural para dicho polímero acetálico.

5.

En la presente descripción se denominará polímeros o polímeros acetálicos a aquellos productos que tienen un peso molecular superior a 10.000, los cuales se obtienen en el arte mediante polimerización de un aldehído, o mediante copolimerización de diferentes aldehídos, o mediante copolimerización de uno o mas aldehídos distintos con otros monómeros no aldehídicos, en donde los grupos hidroxílicos terminales de las macromoléculas se han transformado en otros grupos que tienen una estabilidad térmica superior.

10.

15.

En el arte se ha preparado un gran número de polímeros aldehídicos o polímeros que comprenden monómeros aldehídicos, tales como:

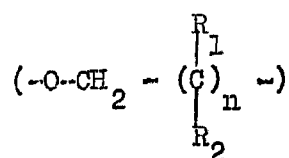
20.

- los homopolímeros de aldehídos o de sus oligómeros cíclicos, tales como formaldehído, acetaldehído, trioxano y tetraoxano;

- los copolímeros de, por lo menos, dos aldehídos distintos;

25.

- los copolímeros que contienen en las cadenas macromoleculares unidades aldehídicas y unidades recurrentes, que pueden definirse por la fórmula general:



en donde  $n$  es un número entero comprendido entre 0 y 5 y  $R_1$  y  $R_2$  son sustituyentes inertes.

Los copolímeros de este tipo, son por ejemplo, los que se describen en la patente canadiense nº 773.159.

5. Estos copolímeros pueden obtenerse copolimerizando un aldehído (tal como formaldehído), o un oligómero cíclico respectivo, (tal como trioxano), con monómeros distintos como, por ejemplo:

- 10. - éteres cíclicos, tales como óxido de etileno, 1,3-dioxolano y epíclorhidrina;
- compuestos vinílicos insaturados, tales como estireno, vinil-metil-cetona, acroleína, éter vinílico y acetato vinílico;
- cetenos, tales como deceteno y dimetil ceteno.

15. Se sabe que los polímeros acetálicos contienen, por cada macromolécula, por lo menos un grupo hidroxílico terminal, que hace que dichos polímeros resulten inestables a las temperaturas de elaboración y tratamiento.

20. Por consiguiente, en el arte estos polímeros inestables se tratan por medio de un reactivo apropiado para transformar los grupos hidroxílicos terminales en otros que tengan mayor estabilidad.

25. Para este fin los grupos hidroxílicos terminales de las macromoléculas se transforman en grupos estéricos mediante reacción con anhídridos de ácidos carboxílicos o con cetenos, o en grupos estéricos de ácido carbámico o tiocarbámico mediante reacción con isocianatos o, respectivamente, isotiocanatos.

Se conocen también procedimientos para la

transesterificación de los grupos hidroxílicos terminales de los polímeros o para la eterificación de éstos mediante reacción, por ejemplo, con ortoésteres.

5. Los polímeros acetálicos encuentran amplio uso en el arte, especialmente para la producción de partes moldeadas, cuyas características dependen en gran manera del grado de cristalinidad de dichos polímeros.

10. En efecto, las características fundamentales de las partes moldeadas, tales como densidad, dureza, tenacidad, alargamiento bajo esfuerzos de tracción, resistencia a los esfuerzos mecánicos, estabilidad dimensional y adsorción de humedad, dependen de la cristalinidad.

15. En particular, estas propiedades dependen de la estructura morfológica cristalina que se obtiene cuando se transforma el polímero acetálico en partes acabadas por medio de moldeo por inyección o extrusión y también el peso molecular del polímero utilizado y la distribución de los pesos moleculares de éste.

20. La orientación molecular o cristalización se produce durante el enfriamiento de la masa que está en contacto con las paredes frías del molde.

25. El examen microscópico de secciones delgadas de partes moldeadas por ejemplo mediante moldeo por inyección, revela una estructura esferulítica que depende de varios factores, tales como la temperatura del molde y la presión de la inyección. En general esta estructura esferulítica es irregular y varía como una función de la distancia de la superficie de la parte moldeada que está

en contacto con la pared interna del molde.

5. La no homogeneidad de la estructura dentro de la misma zona y en distintas zonas de la parte moldeada, implica la existencia de un gran número de microfisuras y tensiones internas, con la consiguiente disminución de las características de dicha parte.

10. Por otra parte se sabe que una estructura cristalina mas regular resulta en una mejora de las características físico-mecánicas, y sobre todo de una superior estabilidad dimensional de las partes moldeadas, que pueden determinarse, por ejemplo, a través de mediciones de la densidad antes y después del recocido.

15. Esta estructura es obtenible por medio de un control apropiado de las condiciones de moldeo, en particular elevando la temperatura del molde.

Sin embargo, este proceso resulta mas costoso, debido al aumento de los tiempos de residencia de la parte en el molde y, por consiguiente, de los ciclos de moldeo.

20. Se conoce también que la adición de sustancias apropiadas al polímero acetálico pueden modificar en la forma deseada la morfología cristalina de las partes moldeadas.

25. Ejemplos de estos modificadores son: polímeros olefínicos tales como polietileno y polipropileno; copolímeros de etileno-acetato de vinilo; polibutadieno; poliisopreno, poliestireno; poliacrilonitrilo; acetato de polivinilo; polivinilbutiral; poliéteres; óxido de polietileno; óxido de polipropileno; politetrahidrofura-

no; poliésteres obtenidos de ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos lineales que tienen, respectivamente, de 4 a 12 y de 2 a 8 átomos de carbono.

5. El empleo de estos modificadores estructurales implica, esencialmente, dificultades en su homogenización con polímero acetálico.

Estas dificultades son tanto de naturaleza técnica como físico-química.

10. Los modificadores se adicionan, por lo general, durante la etapa de extrusión. Para obtener una homogenización muy buena se utilizan, por lo general, extrusores que ejercen también considerables esfuerzos de corte sobre las cadenas macromoleculares del polímero acetálico. Esta acción origina la degradación mecánico-química del polímero, causando, por consiguiente, la inestabilidad

15. térmica y una disminución mas o menos importante del peso molecular.

Un inconveniente en el empleo de modificadores conocidos estriba en que su punto de fusión es con frecuencia inferior al del polímero acetálico.

20.

Por consiguiente, estos modificadores tienden a acumularse en zonas en donde alcanzan una mayor concentración con la disminución consiguiente de las características de las partes moldeadas o, cuando menos, una disminución de su eficacia.

25.

Algunos modificadores conocidos tienen el inconveniente de disminuir la estabilidad térmica en el aire de los polímeros acetálicos en donde se incorporan.

Los modificadores previamente citados tienen

también solubilidad en disolventes orgánicos distinta de la de los polímeros acetálicos. En particular, dichos modificadores son solubles en disolventes orgánicos convencionales, tales como, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos clorados en general, mientras que los polímeros acetálicos son prácticamente insolubles en dichos disolventes.

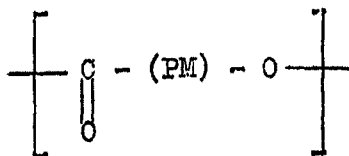
5. Por consiguiente, surge la posibilidad de tenerse que extraer los modificadores de los artículos manufacturados obtenidos de polímeros acetálicos, lo que es particularmente perjudicial, por ejemplo, en el caso de contenedores de productos farmacéuticos o alimentos.

10. Estos inconvenientes se superan o, cuando menos, se reducen en gran parte por medio de la composición de moldeo poliacetálica del presente invento, que contiene un modificador perteneciente a una nueva clase.

15. Así pues, el invento proporciona una composición de moldeo que comprende un polímero acetálico y de 0,01 a 15 partes en peso, por cada 100 partes en peso de dicho polímero acetálico, de un copolímero de bloque de la estructura A-B, en donde:

20. - A es un bloque polilactónico constituido por una cadena de unidades recurrentes:

25.



en donde PM es una cadena polimetilénica lineal que tiene de 2 a 13 átomos de carbono, insustituída o con, por lo menos, un átomo de hidrógeno substituido por un radical elegido entre radicales de alquilo, cicloalquilo, aralquilo y arilo, o un átomo de halógeno,

5.

- B es un bloque polioximetilénico constituido por unidades recurrentes  $[CH_2-O]$ , en donde los grupos terminales del bloque B de dicho copolímero de bloque son grupos estéricos, etéreos, u oretánicos, estando

10.

presente el bloque A en dicho copolímero en una cantidad comprendida entre 20 y 90% en peso.

El bloque polilactónico puede obtenerse de uno o mas monómeros lactónicos distintos, siendo las lactonas preferidas la beta-propiolactona, beta-butirolactona, delta-valerolactona, épsilon-caprolactona, omega-enantolactona, los derivados metílicos de épsilon-caprolactona en las posiciones alfa, gamma y delta, pivolactona, alfa, alfa-dimetil-beta-isopropiliden-beta-propiolactona.

15.

20.

El peso molecular del copolímero de bloque está comprendido, por lo general, entre 1.100 y 1.000.000 y de preferencia entre 1.500 y 300.000.

25.

El polímero de bloque A-B senha descrito en la solicitud de patente copendiente de la peticionaria nº 452.820 (Caso 20/75) como un nuevo material obtenible siguiendo un procedimiento que comprende:

- preparar un polímero A polimerizando una o mas lactona-monómeros en presencia de un catalizador aniónico;
- purificando el polímero A resultante;

- preparando el copolímero A-B haciendo reaccionar monómero formaldehído con dicho polímero A, y
- convirtiendo el grupo hidroxílico terminal del bloque B en un grupo de éster, éter o uretano.

5. Ahora se ha descubierto que dicho copolímero de bloque A-B constituye un modificador efectivo de estructura para los polímeros acetálicos.

10. En particular la presencia del copolímero de bloque A-B en las composiciones de moldeo acetálicas no crea los inconvenientes debidos a fenómenos de incompatibilidad que se producen cuando se utilizan modificadores de estructura convencionales.

15. En efecto, el bloque polioximetilénico presente en el copolímero de bloque A-B permite una excelente homogeneización entre el polímero acetálico y el modificador. Para este fin es importante mantener el contenido del bloque polioximetilénico en el copolímero de bloque A-B dentro de la gama de valores anteriormente indicada.

20. En cualquier caso la homogeneización entre el modificador y el polímero acetálico puede llevarse a cabo bajo condiciones suaves, por ejemplo en extrusiones con una actividad mezcladora tal que se eviten fenómenos de escisión y degradación.

25. La buena homogeneización permite una mejor utilización de dicho modificador y, en definitiva, el empleo de cantidades inferiores de modificador que operando según el arte conocido.

Además, la homogeneización insatisfactoria conduce a una disminución de las propiedades físico-mecá-

nicas de los artículos moldeados, debido a que la estructura cristalina del polímero acetálico se ve afectada por las variaciones de la concentración de los diversos aditivos.

5. El copolímero de bloque A-B, además de una mayor actividad específica tiene, con respecto a modificadores conocidos, la característica de no ser extraíble (con soluciones acuosas o con disolventes orgánicos) de los polímeros acetálicos o de partes moldeadas. Este hecho
10. permite su empleo en la preparación de contenedores para productos farmacéuticos o alimenticios.

- La composición de moldeo puede prepararse mezclando el polímero acetálico con partidas maestras conteniendo del 20 al 40% en peso de copolímero A-B y subsiguiente homogeneización mediante la fusión de la
15. mezcla en aparatos apropiados (extrusores). Durante esta etapa pueden adicionarse también aditivos antiácidos y antioxidantes.

- Los aditivos antiácidos preferidos se eligen
20. entre los compuestos débilmente básicos, tales como nylon-6, nylon-11, nylon-12, terpoliamidas obtenidas de épsilon-caprolactama, hexametilendiamina adipato y hexametilendiamina sebacato, poliesteramidas de bloque tales como las obtenidas mediante polimerización aniónica
25. de épsilon-caprolactona y épsilon-caprolactama y urea y sus derivados.

Los aditivos antiácidos se incorporan, por lo general, en una cantidad de 0,01-2 partes en peso, y de preferencia de 0,1-1,0 partes en peso por cada 100

partes en peso de polímero acetálico.

5. Los antioxidantes se eligen, por lo general, a partir de fenoles y bisfenoles sustituidos. Ejemplos de estos antioxidantes son: 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-metacresol); 4,4'-butiliden-bis(6-tercibutil-metacresol); pentaeritritil-tetra-beta(4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-fenil)propionato; n-octadecil-beta(4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-fenil)propionato y 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tercibutil-fenol).

10. Los antioxidantes se incorporan, generalmente, en una cantidad de 0,02 a 2,0 partes en peso y, de preferencia, 0,1-0,6 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero acetálico.

15. En los ejemplos experimentales siguientes las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1.

Preparación de polímero A.

20. Se adicionan 0,015 partes de n-butil-litio a 114 partes de épsilon-caprolactona pura disueltas en 200 partes de n-heptano anhidro mantenido bajo agitación a 30°C en atmósfera inerte. Al cabo de algunos segundos se inicia la polimerización, con formación de una suspensión de polímero A, y se agita la suspensión así obtenida durante 20 minutos.

25. Luego se filtra la suspensión y se lava a fondo el residuo con heptano bajo condiciones inertes, de modo que se separe cualquier reactivo sin reaccionar.

El análisis de una muestra del polímero A

así obtenida ofrece los resultados siguientes:

- porcentaje de conversión sobre los monómeros: 96,8
- viscosidad reducida (medida a 30°C en benceno con una concentración de polímero de 0,2 g/dl): 0,44
- 5. - punto de fusión (en °C): 60-61
- granulometría (en tanto por ciento): > 88 micras: 2,8  
88-44 micras: 69,3  
< 44 micras: 27,9

10. La suspensión de polímero A, almacenada a 0°C, está lista para la reacción subsiguiente con formaldehído.

#### Preparación del copolímero A-B

15. Se introduce formaldehído monómero gaseoso y puro a una velocidad de 2,5 partes por minuto en un reactor de polimerización conteniendo 1000 partes de heptano y con un agitador vigoroso. En el reactor se mantienen condiciones estrictamente controladas con respecto a la ausencia de humedad y oxígeno insuflando nitrógeno anhidro por medio de un dispositivo apropiado,

20. Se alimentan 22l partes de polímero A en el reactor en forma de la suspensión en heptano antes de la adición de formaldehído. Se sumerge el reactor en un baño de agua de modo que se mantenga la temperatura interna a 20-25°C.

25. Se alimenta formaldehído durante 32 minutos y su absorción y polimerización son extremadamente rápidas, de modo que no se halle prácticamente presente formaldehído monómero en los productos descargados.

Después de dicho período de tiempo se agita la suspensión de copolímero durante 15 minutos y luego

se filtra. Se seca el copolímero A-B en una estufa de vacío a 50°C y luego se lava a fondo con tolueno a 30-40°C. Por último se lava con acetona y se seca.

El análisis para el copolímero A-B muestra:

5. - rendimiento global (%): 87  
- bloque A (%): 77,0 (análisis final: C = 51,8%;  
H = 8,27%)  
- viscosidad inherente: 0,48 (medido a 60°C en una  
solución en para-clorofenol con 2% de alfa-pineno  
10. conteniendo 0,5 g de copolímero por dl).

#### Estabilización del copolímero A-B

- Se esterifican 100 partes de copolímero A-B a 150°C en un reactor provisto de agitador y bajo atmósfera inerte, por medio de una mezcla de 100 partes de anhídrido acético puro y 250 partes de n-undecano. Se mantiene la agitación durante 18 minutos mientras que se controla la presión interna del reactor de modo que se mantenga la masa reaccional al punto de ebullición.
- 15.

- Se filtra el copolímero A-B estabilizado, se lava con acetona, luego con agua y de nuevo con acetona, y por último se seca en estufa de vacío a 50°C.
- 20.

El rendimiento de la reacción es igual al 96% y el copolímero A-B estabilizado tiene características similares a las del copolímero no estabilizado.

25. 14,5 partes de copolímero A-B estabilizado, 3,5 partes de pentaeritritol-tetrabeta-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)propionato y 4,5 partes de una terpoliamida obtenida mediante polimerización de hexametildiamina adipato, exametilendiamina sebacato y caprolactama

en una relación de 35:30:35 se adicionan a 977,5 partes de polioximetilen-acetato con una viscosidad inherente igual a 1,40.

5. El polioximetileno se ha obtenido mediante polimerización de monómero formaldehído puro en tolueno y en presencia de un iniciador aniónico y luego se ha esterificado con anhídrido acético para mejorar su estabilidad térmica.

10. La mezcla, después de una intensa homogenización, se funde y transforma en gránulos de 2x2 mm por medio de una estrusora de tornillo provista con una cuchilla de corte automática, operando a 190-220°C.

Sobre el granulado se llevan a cabo las pruebas siguientes:

15. - Índice de fusión
- K<sub>220</sub> - Prueba de degradación térmica a 220°C en atmósfera de nitrógeno: velocidad de descomposición en tanto por ciento en peso por minuto durante los primeros 30 minutos medido mediante una termobalanza. Los productos gaseosos de degradación se separan de forma continua mediante el paso de un flujo de nitrógeno.
20. - D<sub>220</sub> - Prueba de degradación térmica a 220°C: porcentaje de pérdida en peso después de 10 y 20 minutos de permanencia, medido con una termobalanza.
25. Los productos gaseosos de degradación se separan de forma continua mediante el paso de flujo de aire.
- Prueba de longitud de la espira. Determinación de la

5. fluidez a distintas temperaturas del molde. La prueba de la espiral se lleva a cabo por medio de moldeo por inyección, operando con temperaturas del molde de 30 a 110°C. La temperatura de los moldes se regula por medio de circulación de aceite.

Los resultados de las pruebas se exponen en la Tabla 1 bajo POM-1.

10. Las mismas pruebas se llevan a cabo con fines comparativos sobre una muestra del mismo polioximetileno acetilado al que se adiciona 0,35% de pentaeritritol-tetrabeta(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)propionato y 0,45% de la misma terpoliamida, granulándose la mezcla resultante como se ha descrito anteriormente.

15. Los resultados se exponen en la Tabla 1 bajo POM-2.

Tabla 1

	POM-1	POM-2
Indice de fusión a 195°C (g/10 min.)	12,40	12,02
K <sub>220</sub> (%)	0,03	0,03+
20. D <sub>220</sub> (%) 10 minutos	0,4	0,4
20 minutos	0,6	0,6
Longitud de la espiral (cm)		
Molde a 30°C	30	24
Molde a 110°C	40	40

25. EJEMPLO 2.

Se adicionan 0,007 partes de n-butil-litio a 114 partes de épsilon-caprolactona pura en 200 partes de tolueno anhidro, mantenido bajo agitación a unos 0°C en atmósfera inerte.

Después de algunos segundos se inicia la polimerización y la solución se vuelve viscosa. Se polimeriza la mezcla durante 10 minutos, siendo la conversión del monómero del 94,3%.

5. Se precipita el polímero A adicionando heptano, se filtra y se lava a fondo con heptano.

El análisis de la muestra del polímero A da los resultados siguientes:

- viscosidad reducida: 0,78 (medida en benceno)  
10. - punto de fusión: 60-61°C.

La preparación, la purificación y la esterificación del copolímero A-B se llevan a cabo siguiendo el procedimiento del ejemplo.

15. El copolímero estabilizado A-B así obtenido tiene las características siguientes:

- rendimiento global: 78,8%  
- contenido del bloque A: 50,4%  
- viscosidad inherente: 1,18 (medida en p-clorofenol).

20. 25 partes de este copolímero de bloque A-B, 4,0 partes de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tercibutilfenol) y 4,0 partes de terpoliamida del ejemplo 1, se adicionan a 967 partes de polioximetileno acetilado con una viscosidad inherente de 1,35.

25. El polioximetileno se ha obtenido de forma similar al descrito en el ejemplo 1.

Después de la homogeneización a fondo se funde la mezcla y se transforma en gránulos de 2x2 mm por medio de una extrusora de tornillo, operando a 190-220°C y con una cuchilla de corte automática.

Los resultados de las pruebas llevadas a cabo sobre el granulado (índice de fusión,  $K_{220}$ ,  $D_{220}$ ) se exponen en la Tabla 2 bajo POM-3.

5. Se producen pequeñas barras de prueba de polímero A según las normas ASTM mediante moldeo por inyección, operando a temperaturas de moldeo de 30 y 110°C.

Las barras de prueba se someten a recocido durante 1 hora a 150°C en un aceite blanco inerte.

10. La densidad antes y después del recocido se determina sobre las barras de prueba. Los resultados se exponen en la Tabla 2 bajo POM-3.

15. Las pruebas se repiten, con fines comparativos, utilizando el mismo polioximetileno acetilado mezclado con 0,4% de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutil-fenol) y 0,4% de la misma terpoliamida.

Los resultados se exponen en la Tabla 2 bajo POM-4.

Tabla 2

	POM-3	POM-4
20. Índice de fusión a 195°C (g/10 min)	13,5	13,4
$K_{220}$ (%)	0,03	0,03
$D_{220}$ (%) 10 minutos	0,2	0,2
20 minutos	0,9	0,9
Densidad (g/cc) - Molde a 30°C		
25. antes del recocido	1,4112	1,4158
después del recocido	1,4148	1,4222
Densidad (g/cc) - Molde a 110°C		
antes del recocido	1,4163	1,4225
después del recocido	1,4168	1,4240

EJEMPLO 3.

5. Se adicionan 10 partes de un copolímero de bloque A-B, preparado tal como en el ejemplo 1 y estabilizado mediante eterificación y 8,0 partes de un polimerizado obtenido a partir de caprolactama y ácido beta(4-hidroxil-3,5-di-tercibutilfenil)propiónico en una relación de 88:12, a 982 partes de polioximetileno eterificado, con una viscosidad inherente de 1,25.

10. El polimerizado citado se ha obtenido tal como se ha descrito en la patente italiana nº 912.753. El copolímero de bloque A-B, preparado como se ha descrito en el ejemplo 1, se ha eterificado con trietilformato en presencia de sulfato de metilo. La eterificación no ha modificado sustancialmente las propiedades del copolímero A-B.

15.

El polioximetileno se ha obtenido mediante polimerización en masa de trioxano en presencia de un iniciador catiónico y luego eterificado con trietil ortoformato en presencia de sulfato de etilo.

20. Después de homogenización a fondo se funde la mezcla y se transforma en gránulos de 2x2 mm por medio de una extrusora de tornillo, operando a 190-220°C y con una cuchilla de corte automática.

25. Los resultados de las pruebas (Índice de fusión,  $K_{220}$  y  $D_{220}$ ) efectuados sobre el granulado se exponen en la Tabla 3 bajo POM-5.

Se preparan, mediante moldeo por inyección, discos con un espesor de 3 mm y un diámetro de 68 mm.

La resistencia al impacto (caída de bola) se

determina sobre los discos.

Los resultados se exponen en la Tabla 3 bajo POM-5

Tabla 3

	POM-5	POM-6	POM-7
5. Índice de fusión a 195°C (g/10 min)	17,1	17,2	17,1
K <sub>220</sub> (%)	0,010	0,015	0,010
D <sub>220</sub> (%) 10 minutos	0,2	0,3	0,2
20 minutos	0,4	0,5	0,4
10. Resistencia al impacto (g.m)	520	430	415

EJEMPLO 4 (comparativo)

Operando como se ha descrito en el ejemplo 3, se adicionan 0,77% de polímero A (preparado como se ha descrito en el ejemplo 1) y 0,8% del polimerizado del ejemplo 3 al polioximetileno esterificado.

Los resultados se exponen en la Tabla 3 bajo POM-6.

EJEMPLO 5 (comparativo)

Se opera como en el ejemplo 3, adicionando 0,8% del polimerizado del ejemplo 3 al polioximetileno esterificado.

Los resultados se exponen en la Tabla 3 bajo POM-7.

EJEMPLO 6

Se extraen 100 g del granulado obtenido en el ejemplo 3 (POM-5) en un extractor Soxhlet con benceno hirviente durante 24 horas, manteniéndose una atmósfera inerte mediante nitrógeno fluyente.

El disolvente recogido se evapora luego bajo

vacío en un evaporador giratorio. No se recupera residuo.

EJEMPLO 7 (comparativo)

Se extraen, como en el ejemplo 6, 100 g del granulado obtenido en el ejemplo 4 (POM-6).

- 5. El disolvente aromático, cuando se evapora, deja 0,765 g de residuo. Este residuo funde a 60°C. El análisis final muestra que dicho residuo está constituido esencialmente por policaprolactona (%C = 63,1 %H = 8,75).

= . =

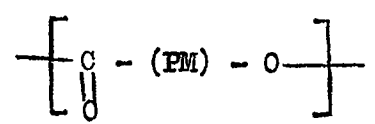
10. REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 30685 A/75 del 23 Diciembre de 1975.

- 15. 1. Un procedimiento para la preparación de una composición de moldeo poliacetálica granular, caracterizado porque se combinan, durante el proceso de extrusión a temperaturas entre 190°C y 220°C y condiciones suaves de presión, 100 partes en peso de un polímero acetálico con 0,01
- 20. a 15 partes en peso de un agente con sus grupos hidroxílicos terminales y modificador de su estructura cristalina, esencialmente constituido por un copolímero de bloqueo, tipo A-B, donde:


- A es un bloque polilactónico formado por una cadena de unidades recurrentes de fórmula

25.



en que PM es una cadena polimetilénica lineal



- con 2 a 13 átomos de carbono, insustituídos o que presenta al menos un átomo de hidrógeno substituido por un radical elegido entre alquilo, cicloalquilo, aralquilo y arilo, o un átomo de halógeno, y
5. - B es un bloque polioximetilínico formado por unidades recurrentes de fórmula  $-\text{[CH}_2\text{-O]}$ , en donde los grupos terminales del bloque son grupos estéricos, etéreos o uretánicos,
10. estando presente el bloque A en dicho copolímero en una proporción comprendida entre 20 y 90% en peso, y, el producto que se forma en la reacción durante el proceso de extrusión, se combina opcionalmente, con un compuesto antiácido y un compuesto antioxidante, durante la misma
15. etapa, y se reduce finalmente a gránulos por medios usuales.
2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización dicho copolímero de bloque A-B, reactivo con los grupos
20. hidroxílicos del polímero acetálico, tiene un peso molecular comprendido entre 1.100 y 1.000.000, y preferentemente entre 1.500 y 300.000.
3. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado
25. en su realización porque dicho bloque polilactónico -A en el polímero de bloque A-B reactivo citado procede de uno o mas lactoma-monómeros elegidos entre beta-propiolactona, beta-butirolactona, delta-valerolactona, épsilon-caprolactona, omega-enantolactona, derivados metílicos de épsilon
- 

caprolactona en las posiciones alfa, gamma y delta, piv-  
lactona y alfa, alfa-dimetil-beta-isopropiliden-beta-pro-  
piolactona.

4. Un procedimiento para la preparación de una
5. composición de moldeo poliacetálica granular.

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 22 páginas foliadas y  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de Diciembre de 1.976

p. a.

P. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

