

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(Case 34/76)

**PATENTE DE INVENCION**

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
21		12	66023		
22		13	FECHA DE PRESENTACION		
			16-1-78		

466023

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	19353-A/77		17 Enero 1.977		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

5A	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOMOPOLIMEROS ACETALICOS ETERIFICADOS ESTABLES"

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R., S.p.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Via Grazioli, 33 MILAN (Italia)

72	INVENTOR (ES)
	Pierino RADICI - Sergio CUSTRO - Mario ERMONI - 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 un tratamiento para mejorar la estabilidad de homopolímeros acetálicos eterificados.

- En la presente descripción las expresiones
5. "homopolímeros acetálicos" o simplemente "homopolímeros" se utilizarán para referirse a aquellos productos que tienen un peso molecular de por lo menos 10,000 que se obtienen con la polimerización de formaldehído o con la polimerización de un oligómero cíclico de formaldehído, elegido entre trioxano y tetraoxano.
10. Como se sabe la polimerización de formaldehído; o de sus oligómeros cíclicos, dá homopolímeros acetálicos con por lo menos un grupo hidroxílico terminal por macromolécula:
15. Por consiguiente es necesario transformar estos grupos hidroxílicos en otros grupos mas estables para obtener los homopolímeros acetálicos cuya estabilidad química y térmica es indispensable para su elaboración.
20. Para este fin los grupos hidroxílicos se convierten generalmente en grupos estéricos mediante reacción con anhídridos de ácidos carboxílicos, y en particular con anhídrido acético, o en grupos etéricos, especialmente mediante transesterificación, por reacción con dialquil-acetales, ortoésteres, cetales y ortocarbonatos.
25. Los homopolímeros acetálicos eterificados tienen mayor estabilidad química y térmica que los que contienen grupos terminales estéricos. La descomposición térmica de los grupos estéricos en un atmósfera de nitrógeno se produce, generalmente, entre 240° y
30. 260°C, mientras que la de los grupos etéricos se

POOR  
QUALITY

produce a 280-320°C.

- Existen otros motivos valiosos para preferir convertir los grupos hidroxílicos de los homopolímeros acetálicos en grupos etéreos. En efecto, los grupos
5. estéricos pueden hidrolizarse fácilmente mediante reactivos alcalinos. Además, la mayor resistencia de los grupos etéricos frente a la acción química y térmica hace que resulte mas simple y menos honerosa la elección de aquellos estabilizadores y aditivos que se adicionan
  10. normalmente a los polímeros acetálicos.

En la práctica no es posible sustituir todos los grupos hidroxílicos terminales de los homopolímeros acetálicos por grupos etéreos directamente en una reacción simple.

15. Sin importar el procedimiento de eterificación que se elija los homopolímeros eterificados así obtenidos siempre contienen pequeñas cantidades de grupos terminales que difieren de los grupos etéreos, y fundamentalmente grupos hemiacetálicos ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ),
20. grupos estéricos (usualmente grupos formato) y grupos ortoestéricos ( $-\text{CH}(\text{OR})_2$ ).

- Los grupos hemiacetálicos son aquellos, inicialmente presentes en el homopolímero acetálico, que no sufren ninguna transformación durante el tratamiento
25. de eterificación. La inestabilidad térmica conocida de estos grupos resulta en un desvinculamiento gradual de la cadena macromolecular, con liberación del monómero aldehídico.

- Los grupos terminales estéricos pueden estar
30. presentes en el homopolímero acetálico antes del tratamiento de eterificación, o pueden formarse durante dicho tratamien-

to. su estabilidad térmica es inferior a la de los grupos etéreos y su descomposición térmica conduce también a una degradación de la cadena macromolecular en la forma anteriormente descrita. Además, la presencia de los

5. grupos terminales estéricos hace que el homopolímero acetálico resulte parcialmente vulnerable al ataque por reactivos alcalinos.

Los grupos terminales ortoestéricos se forman durante la reacción de eterificación y tienen una

10. estabilidad térmica, particularmente en el aire, superior que la de los grupos formato, pero claramente inferior que la de los grupos etéricos.

La temperatura de descomposición de los grupos ortoestéricos es del orden de 195-200°C y su resis-

15. tencia a los reactivos alcalinos es inferior a la de los grupos etéricos.

Por consiguiente es interesante separar selectivamente la fracción inestable constituida por cadenas polioximetilénicas con los grupos terminales

20. inestables con el fin de ofrecer a los homopolímeros eterificados citados el mayor grado de estabilidad química y térmica.

Un método conocido para eliminar la fracción inestable de los homopolímeros acetálicos eterificados

25. consiste en tratar dichos homopolímeros con compuestos básicos, en presencia o ausencia de compuestos líquidos polares, a temperatura comprendidas entre 100° y 240°C, operando en suspensión, en solución o en estado fundido.

Una desventaja de este método consiste en que

30. la presencia de compuestos básicos induce la formación de productos secundarios, constituidos por derivados del

- formaldehído que se produce, y por consiguiente una coloración indeseable. La separación de estos productos secundarios resulta henerosa y normalmente incompleta dada su estructura y peso molecular. Resulta posible también reducir el fenómeno de coloración operando en solución tampón acuosas a un valor pH comprendido entre 10 y 11,2, en presencia de compuestos débilmente básicos que son capaces de formar productos de adición con formaldehído, tal como urea, dicianidamida y amoniaco.
- 5.
10. Los resultados que así se obtienen no son nunca totalmente satisfactorios por cuanto las reacciones secundarias que deterioran el color del homopolímero acetálico se producen todavía, aunque con menor extensión, como resultado de los prolongados tiempos y temperaturas elevadas que se requieren en vista de la baja velocidad de la hidrólisis.
15. Operando según el método descrito surge de nuevo la necesidad de separar los subproductos formados mediante intenso y honeroso lavado.
20. Otros tipos de tratamiento en medios acuosos que se aproximan al valor de pH neutro, tal como de 6 a 7,5, son escasamente eficaces y resultan en desventajas que se derivan de la acidificación del medio como un resultado de la producción de ácido fórmico mediante hidrólisis y oxidación-reducción del formaldehído (reacción de Cannizzaro).
25. Según el presente invento las desventajas antes descritas son superadas y se elimina selectivamente la fracción inestable de la eterificación de homopolímeros acetálicos.
30. Así, pues el invento proporciona un procedi-

miento para la eliminación de las cadenas polioximetilénicas inestables de un homopolímero acetálico eterificado, que se caracteriza por tratarse térmicamente dicho homopolímero en estado fundido a una temperatura de

5. por lo menos 180°C, en presencia de uno o más haluros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, durante un período tal que se asegure la degradación sustancialmente completa de dichas cadenas inestables.

De preferencia el tratamiento térmico se

10. lleva a cabo, por lo menos en parte, bajo presión subatmosférica, por ejemplo a una presión comprendida entre 15 y 700 mm de Hg, para facilitar la separación de los productos de degradación volátiles. El tratamiento térmico se lleva a cabo, de preferencia, bajo

15. agitación, con lo que se mejora la separación de los productos de degradación volátiles y se evita el sobrecalentamiento local. Los haluros citados pueden adicionarse y mezclarse con dicho homopolímero antes de llevar éste al estado fundido, o una vez que dicho

20. homopolímero se encuentra en el estado fundido.

Es aconsejable fundir el polímero acetálico eterificado rápidamente y de preferencia dentro de un período comprendido entre 1 y 60 segundos. Esto puede efectuarse haciendo uso de la posibilidad de suministrar

25. elevadas cantidades de energía por medio de una máquina, tal como una extrusora.

La extrusión resulta particularmente apropiada para obtener el procedimiento del presente invento mientras que, además de la fusión del homopolímero acetálico eterificado y su homogenización con el haluro de

30. un metal alcalino o metal alcalinotérreo, permita también

la eliminación (desgasificación) de los componentes volátiles mediante la aplicación de una presión inferior a la atmosférica en una o mas zonas a lo largo del cuerpo de la extrusora.

5. Para este fin son útiles una o dos extrusoras de tornillo y son preferibles las extrusoras de tornillo doble autolimpiante.

10. En una modalidad preferida la mezcla homogénea se conduce a lo largo del cuerpo de la extrusora a través de una pluralidad de zonas de desgasificación con renovación continua de las superficies de la masa tratada, de modo que los componentes volátiles liberados (en particular formaldehído) se separan rápidamente y se evite el sobrecalentamiento local en dicha masa.

15. La temperatura de la mezcla durante el tratamiento se mantiene por lo general a valores comprendidos entre 180° y 260°C y de preferencia entre 180° y 230°C, dependiendo la temperatura particular elegida de los homopolímeros acetálicos eterificados de que se trate, y del haluro particular elegido, así como de las características del aparato utilizado.

20. El presente invento se basa, esencialmente, en el empleo de haluros de metal alcalino y alcalinotérreo para acelerar el ataque de grupos terminales inestables de los homopolímeros acetálicos eterificados.

25. Los haluros preferidos son los fluoruros y los cloruros de litio, sodio, potasio y bario.

30. Los citados haluros se utilizan, por lo general, en una cantidad comprendida entre 0,0002 y 0,5% en peso, y de preferencia en una cantidad comprendida entre 0,001 y 0,05% en peso con respecto al homopolímero acetálico eterificado. Los haluros pueden adicionarse al polímero acetálico eterificado en forma de un "master-batch" (partida maestra) o disolverse en un

disolvente apropiado. Los disolventes apropiados para este fin son aquellos que son volátiles a temperatura de 180°C o mas y entre todos se prefiere el agua. El homopolímero acetálico eterificado, en forma de polvo, puede amortiguarse mediante rociado con la solución de haluro, o puede dispersarse en la propia solución.

5.

Luego se alimenta la mezcla resultante en la extrusora y es conveniente que el contenido de disolvente no sea superior al 5%, y de preferencia del 1% en peso.

10.

La solución de haluro puede adicionarse también al homopolímero una vez que éste se encuentra en el estado fundido. Así pues, la solución de haluro puede adicionarse directamente a la extrusora en la zona siguiente a la zona de compresión para el homopolímero acetálico eterificado. En este caso la cantidad de disolvente volátil puede ser del orden del 20% en peso con respecto al homopolímero acetálico eterificado, si bien es mas conveniente que se mantenga a valores comprendidos entre 1 y 5% en peso.

15.

20.

La extrusora utilizada para el procedimiento del presente invento incluye una o mas zonas en donde la mezcla tratada se mantiene bajo elevada presión y una o mas zonas de desgaseado a una presión inferior a la atmosférica.

25.

Estas últimas zonas se mantienen, por lo general, a una presión comprendida entre 15 y 700 mm de Hg y en el caso de mas zonas la presión decrece de cada zona de desgaseado a la siguiente.

30.

El período total de tiempo para el tratamiento está comprendido, generalmente, entre 0,2 y 10

minutos, y de preferencia entre 0,5 y 5 minutos.

En cada caso el tiempo seleccionado depende del homopolímero acetálico eterificado particular que ha de tratarse, y de la cantidad y tipo de haluro

5. utilizado, así como de las otras condiciones operativas, así como de las características de la extrusora. Proce-  
diendo en la forma descrita, la fracción inestable se separa casi por completo del homopolímero acetálico de esterificación y como resultado se confiere a éste
10. elevados niveles de estabilidad química y térmica y resistencia a la coloración. Así pues, la fracción inestable a la reacción alcalina, que antes del tratamiento está comprendida por lo general entre 0,5 y 30% en peso, se reduce después del tratamiento a valores que no
15. excedan del 0,2% en peso.

Como se sabe, la fracción álcali-estable se determina manteniendo el homopolímero acetálico eterificado a 150°C en solución en alcohol bencílico conteniendo 1% de trietanolamina, durante 30 minutos.

20. Se aumenta la resistencia térmica, así como la resistencia química.

- Así pues, por ejemplo, la degradación térmica de los homopolímeros eterificados a 220°C en atmósfera de nitrógeno, expresada en porcentaje de
25. pérdida de peso por minuto durante los primeros diez minutos, es típicamente de 0,05-3% antes del tratamiento, y del orden de 0,001-0,02% después del tratamiento.

- El homopolímero acetálico eterificado, después del tratamiento descrito y la adición de
30. estabilizadores, puede elaborarse siguiendo técnicas usuales.

Los citados estabilizadores están constituidos, como se sabe, por sustancias antiácidas, tal como urea, dicianidiamida, poliamidas y amidas poliestéricas, y por sustancias antioxidantes, generalmente elegidas entre compuestos fenólicos tal como octaceil 3-(3',5'-

5. -di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato; pentaritritol tetra [3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato]; 1,6-di [3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propioniloxi]-n-hexano; 2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-metilfenol); 1,1-di-5'-tercibutil-4'-hidroxi-2'-metilfenil)butano;
10. 1,1,3-tris(5'-tercibutil-4'-hidroxi-2'-metilfenil)butano; 4,4'-tio-bis(6-tercibutil-metal-cresol). La cantidad general de estabilizadores adicionada está comprendida, normalmente, entre 0,05 y 3% en peso con respecto al homopolímero acetálico eterificado.

15. El momento de adición de dichos estabilizadores no es crítico, y según una modalidad el antioxidante se adiciona al homopolímero acetálico eterificado antes del tratamiento mientras que las otras sustancias se adicionan después de dicho tratamiento.

20. Los homopolímeros acetálicos tratados de conformidad con el presente invento, además de poseer elevada estabilidad química y térmica, mantienen las características de color inalteradas aún después de fusión repetida.

#### EJEMPLO 1.

25. Se somete a pruebas para determinar la estabilidad térmica ( $K_{220}$ ) y la resistencia al ataque alcalino (ASF) un homopolímero polioximetilénico eterificado mediante reacción con trimetilortoformato en presencia de dimetilsulfato y con una viscosidad
30. inherente de 1,77 dl/g (medido a 60°C en una solución en p-clorofenol con 2% de alfa-pineno conteniendo 0,5

g de polímero por 100 cc), después de la adición de alrededor de 0,30% en peso de 1, 1,3-tris(5'-tercibutil-4'-hidroxi-2'-metilfenil)butano.,

5.  $K_{220}$  - Pérdida porcentual de peso por minuto a 220°C en atmósfera de nitrógeno, durante un período de 60 minutos. La determinación se lleva a cabo en una termobalanza en donde el paso de nitrógeno asegura la purga de los productos de degradación.
10. ASF - Se mantiene en solución una muestra en alcohol bencílico conteniendo 1% en peso de trietanolamina a una temperatura de 150°C-152°C, durante un período de 30 minutos con una relación en peso de polímero/disolvente de 1:10; el homopolímero eterificado se precipita luego mediante enfriamiento y, después de filtración, se lava a fondo con metanol y se seca; el porcentaje del polímero que queda viene dado como la fracción álcali estable (ASF).
- 15.

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

20. Se suspende el citado polioximetileno eterificado en una solución acuosa conteniendo 0,03% en peso de fluoruro sódico. Después de filtración el polímero conteniendo 20,3% en peso de disolvente volátil (agua) se seca hasta un contenido de agua (determinado por el método de K. Fisher) de 0,08% en peso. Por consiguiente,
25. el contenido de fluoruro sódico es igual al 0,0061% en peso.

30. Después de la adición de alrededor del 0,3% en peso del antioxidante antes descrito se alimenta el polímero en una extrusora de doble tornillo de laboratorio con un diámetro de 28mm y una relación entre longitud/diámetro de 25:1.

La extrusora incluye las zonas sucesivas siguientes: carga, fusión, compresión, primer desgaseado, compresión, segundo desgaseado, dosificación.

5. La primera zona de desgaseado opera a 170 mm de Hg y la segunda a 40 mm de Hg.

Las temperaturas, en dichas zonas son, de promedio, como sigue: 190º, 220º, 210º, 210º, 200º y 190ºC.

10. El tiempo de residencia total en la extrusora es de una media de 40-45 segundos y el tiempo de fusión es de 6-10 segundos.

El extrudado se enfría y transforma en gránulos de 2 x 2 mm por medio de un cortador automático.

15. Los gránulos de color blanco se someten a pruebas cuyos resultados se exponen en la Tabla 1 bajo POM-2.

TABLA 1

	$\eta_e$ (dl/g)	$K_{220}$ (% min)	AFS (%)
20. POM-1	1,77	0,22 hasta una pér- dida de 8,9% en peso,	90,3
POM-2	1,76	0,05 después 0,015 (va- lor constante)	99,8

EJEMPLO. 2.

25. Se mezcla un homopolímero polioximetilénico eterificado mediante reacción con trietilortoformato en presencia de ácido p-toluensulfónico y con una viscosidad inherente de 1,21 dl/g, con 0,25% en peso de pentaeritritol tetra [3-(3', 5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato] y 0,25% en peso de polivinil-pirrolidona  
30. con un peso molecular de 30.000.

Las mezclas se someten a pruebas cuyos

resultados se exponen en la Tabla 2 bajo POM-3.

El mismo polímero, conteniendo 0,25% en peso de antioxidante antes citado, se alimenta en la extrusora de doble tornillo del ejemplo 1 que opera bajo las condiciones de temperaturas descritas en el citado ejemplo 1.

- 5.
- En la zona que precede a la primera zona de desgasificación, se introduce una cantidad igual al 1% en peso del polímero de una solución acuosa conteniendo 0,3% en peso de fluoruro de litio, mientras que en la zona precedente a la segunda zona de desgasado se introduce una cantidad igual al 1% en peso del polímero de una solución acuosa conteniendo 25% en peso de polivinil-pirrolidona con un peso molecular de 30.000.
- 10.

- 15.
- La presión en la primera y segunda zonas de desgasado es de 650 y 70 mm de Hg, respectivamente.

El tiempo medio de residencia en la extrusora es de 60 segundos y el tiempo medio de fusión es de 10-15 segundos.

- 20.
- El polímero, transformado en gránulos, se somete a pruebas cuyos resultados se exponen en la Tabla 2 bajo POM-4.

- 25.
- El índice de fusión expuesto en esta tabla se determina a 195°C, según la norma ASTM D 1238 57 T y el valor  $K_{220}$  (0,14) relativo a POM-3 se registró hasta una pérdida total del 3,9% en peso.

- 30.
- Además, por  $D_{220}$  se entiende la degradación térmica en el aire a 220°C, que es la pérdida de peso porcentual después de 10 y 20 minutos, medido con una termobalanza; el peso de aire asegura la purga continua de los productos de degradación volátiles.

Tabla 2

$\eta_{sp}/c$ (dl/g)	Índice de fusión (g/10 minutos)	$K_{220}$ (%/min)	$D_{220}$ (10')	ASF(%) (20')
POM-3 1,21	23 (producto burbujeante)	0,14	> 5 0,05 después	93,8
POM-4 1,22	19,5	0,01	0,2	0,47, 99,8

5.

El polímero granular POM-4 se somete a un tratamiento térmico a 230°C (prueba CR) en aire, utilizando equipo para la determinación del índice de fusión. Los gránulos se cargan en el aparato y, después de varios

10.

intervalos de tiempo se determina el índice de fusión bajo una carga de 2160 g.

De este modo es posible seguir la variación en el tiempo de fluidez y, por consiguiente, del peso molecular, y aún del polímero extruido.

15.

Los resultados de la prueba se ofrecen en la Tabla 3.

Tabla 3

<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Índice de fusión (g/10 min.)</u>	<u>Color</u>
5	25,1	blanco
10	25,0	blanco
15	25,2	blanco
20	25,1	blanco
25	25,3	blanco
30	25,2	blanco

25.

EJEMPLO 3 (comparativo)

Se mezcla un homopolímero polioximetilénico eterificado mediante reacción con trietilortoformato en presencia de ácido perclórico y con una viscosidad inherente de 1,44 dl/g, con 0,5% en peso de polivinil-pirrolidona (peso molecular 30.000) y 0,5% en peso de

30.

1, 1-di(5'-tercibutil-4'-hidroxi-2'-metilfenil)butano.

Se homogeniza a fondo la mezcla y se extruye en las condiciones descritas en el ejemplo 1.

Los gránulos se someten a pruebas y los resultados de éstas se exponen en la Tabla 4 bajo POM-6.

EJEMPLO 4.

Se mezcla el homopolímero polioximetilénico eterificado del ejemplo 3 con polivinil-pirrolidona y con el antioxidante en las mismas cantidades del ejemplo 3 y también con 2% en peso del mismo homopolímero conteniendo 2,5% en peso de cloruro sódico. La extrusión se lleva a cabo tal como se ha expuesto en el ejemplo 1 y los gránulos se someten a pruebas, cuyos resultados se ofrecen en la Tabla 4 bajo POM-7.

En la misma tabla bajo POM-5 se exponen los resultados de algunas pruebas llevadas a cabo sobre el polímero sin tratar.

Tabla 4

	Color	$\eta_e$ (dl/g)	Índice de fusión (195°C-g/10')	$K_{220}$ (%/min)	$D_{220}^{10'}$	$D_{220}^{20'}$	ASF (%)
20.	POM-5	-	1,44	-	-	-	79,5
	POM-6	blanco grisáceo	1,45	11 (producto bur- bujante)	0,19	2,5	6,2 83
	POM-7	blanco	1,45	9,0	0,016	0,15	0,3299,8

EJEMPLO 5 (comparativo)

Se mezcla un homopolímero polioximetilénico eterificado mediante reacción con trimetil-ortobenzoato en presencia de ácido sulfúrico y con una viscosidad inherente de 1,64 dl/g, con 0,4% en peso de 2,2'-metileno-bis(6-tercibutil-4-metilfenol). Se extruye la mezcla como en el ejemplo 1. En la zona siguiente a la primera zona de desgaseado se introduce una cantidad igual al

2% en peso de dicho polímero de una solución metanólica conteniendo 15% en peso de una terpoliamida obtenida mediante la copolimerización de hexametilendiamina-adipato, épsilon-caprolactama y hexametilendiamina-sebacato en una relación ponderal de 35:35:30.

5. En la tabla 5 y bajo POM-9 se exponen los resultados de las pruebas llevadas a cabo sobre los gránulos resultantes.

EJEMPLO 6.

10. Se mezcla el homopolímero polioximetilénico eterificado del ejemplo 5 con 0,4% en peso de 2,2'-metileno-bis(6-tercibutil-4-metilfenol) y 1% en peso de una mezcla de dicho homopolímero con 0,20% en peso de fluoruro potásico y 0,10% en peso de cloruro de bario.

15. La partida maestra se preparó previamente dispersando el polímero en la solución acuosa de los haluros y llevando la dispersión hasta sequedad después de filtración.

20. La mezcla, homogenizada a fondo, se alimenta en la extrusora de tornillo doble del ejemplo 1 y se trata bajo las condiciones de dicho ejemplo 1.

25. Además, en la zona siguiente a la primera zona de desgaseado se introduce una cantidad igual al 2% en peso con respecto al polímero de una solución metanólica conteniendo 15% en peso de la terpoliamida descrita en el ejemplo 5.

En la Tabla 5 bajo POM-10 se ofrecen los resultados de las pruebas llevadas a cabo sobre los gránulos producidos.

30. En la misma tabla bajo POM-8 se exponen los valores de algunas características del polioximetileno eterificado sin tratar.

Tabla 5

Color	$\eta_e$ (dl/g)	Indice de fusión (195°C- g/10)	$K_{220}$ (%/min.)	$D_{220}$ (10')	$D_{220}$ (20')	AFS(%)
POM-8	- 1,64	-	-	-	-	92,0
POM-9	blanco grisáceo 1,63	6,5 (producto burbujeante)	0,10	2,0	4,5	95,5
POM-10	blanco 1,64	6,0	0,01	0,1	0,3	>> 99,8

EJEMPLO 7.

10. Se suspende en una solución acuosa, conteniendo 0,20% en peso de fluoruro potásico, un homopolímero polioximetilénico en forma de polvo esterificado mediante reacción con ortoformato trietilico en presencia de trifluoruro de boro dietileterado, que tiene una viscosidad inherente de 1,84 dl/g.

15. Se efectúa la filtración y el polímero, que contiene 24,0% en peso de disolvente volátil (agua), se seca hasta un contenido de agua de 0,05% en peso. El contenido de fluoruro potásico en el producto seco es de 0,0048% en peso. Se mezcla dicho producto con 0,35% en peso de tetra [ 3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato ] de pentaeritritol y 0,10% en peso de dicianidamida.

20. Después de la homogenización a fondo se extruye la mezcla bajo las condiciones del ejemplo 1.

25. Se someten los gránulos a las pruebas y los resultados de éstos se exponen en la Tabla 6 bajo POM-12.

30. En la misma Tabla, bajo POM-11, se exponen los valores de algunas determinaciones llevadas a cabo sobre el polímero sin tratar en forma de polvo.

Tabla 6.

	$\eta_{sp}$ (dl/g)	Indice de fusión (195°C-g/10')	K <sub>220</sub> (%/min.)	D <sub>220</sub> (10') (20')	ASF (%)
POM-11	1,82	--	0,17	--	85,2
5. POM-12	1,82	1,85	0,02	0,2 0,3	99,8

El polímero POM-12 se somete al tratamiento térmico a 230°C (prueba CR) descrito en el ejemplo 2. Los resultados se exponen en la Tabla 7.

Tabla 7.

	<u>Tiempo (min)</u>	<u>Indice de fusión (g/10')</u>	<u>Color</u>
	5	3,1	blanco
	10	3,1	blanco
	15	3,2	blanco
15.	20	3,0	blanco
	25	3,1	blanco
	30	3,1	blanco

= . . =

NOTA

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

- 1.- Un procedimiento para la obtención de homopolímeros acetálicos eterificados estables, que esencialmente comprende eliminar las cadenas polioximetilénicas inestables de un homopolímero acetálico eterificado, caracterizado por tratar térmicamente dicho homopolímero en el estado fundido a una temperatura de, por lo menos, 180°C, en presencia de uno o mas haluros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, durante un periodo tal que se asegure la degradación sustancialmente completa de dichas cadenas inestables.

- 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo, por lo menos en parte, bajo presión subatmosférica en función a facilitar la separación de los productos de degradación volátiles.
5. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo bajo agitación.
10. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado, porque el tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 180° y 260°C.
15. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo más especialmente a una temperatura comprendida entre 180° y 230°C.
20. 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos haluros se eligen entre fluoruros y cloruros de litio, sodio, potasio y bario.
25. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos haluros participan en el tratamiento en proporción comprendida entre 0,0002 y 0,5% en peso con respecto al homopolímero acetálico eterificado.
30. 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente la concentración de dichos haluros en el tratamiento está comprendida entre 0,001 y 0,05% en peso con respecto al homopolímero acetálico eterificado.

- 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo extruyendo el homopolímero en una extrusora de un tornillo o de tornillo doble, estableciéndose una o mas zonas a presión subatmosférica a lo largo del cuerpo de la extrusora.
5. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización el homopolímero acetálico eterificado se lleva al estado fundido en un tiempo de 1 a 60 segundos.
10. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado porque dicha presión subatmosférica está comprendida entre 15 y 700 mm de Hg.
15. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización dichos haluros se incorporan y homogenizan con dicho homopolímero antes de llevar a éste al estado fundido.
20. 13.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en una realización opcional dichos haluros se incorporan y homogeneizan con dicho homopolímero una vez que éste se encuentra en estado fundido.
25. 14.- Un procedimiento para la obtención de homopolímeros acetálicos eterificados estables.
30. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 Enero 1977

P.a.s.

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ F. NIETO

lm

