

348832



30

1er CERTIFICADO DE ADICION

I.C.I. Case No. Q. 19870.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 329.057, concedida el 2 de Mayo de 1967, por: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN POLIMERO DEGRADADO"

==.==.==.==.==.==.==

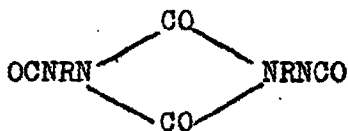
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra"

==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a composiciones degradables que contienen polímeros termoplásticos de la clase que se deriva de la polimerización de monómeros monoe-
tilénicamente insaturados y es un perfeccionamiento del
5. invento objeto de la patente No. 329057.



- La patente arriba mencionada se refiere a composiciones degradables que tienen como sus dos componentes esenciales un polímero especificado que contiene átomos de hidrógeno activo y un generador de poliisocianato que se define como un compuesto que se puede disociar térmicamente, para producir un compuesto que tiene, al menos, dos grupos isocianato. Entre los generadores de poliisocianato mencionados en la memoria de la citada patente se hallan los dímeros de uretidiona de diisocianatos. Estos dímeros tienen la estructura
- 5.
- 10.



- en la que R es un residuo orgánico divalente.
15. Las composiciones se caracterizan por ser capaces de someterse a elaboración térmica, v.g., laminación o moldeo, a temperaturas moderadamente elevadas, v.g., 120°C, durante varios minutos sin sufrir una degradación indebida y aún así pudiendo degradarse bastante fácil y rápidamente mediante un aumento adicional de temperatura, v.g., 180°C-200°C. Pueden emplearse, por ejemplo, para fabricar tubo o como aislamiento para cables y alambres.
20. Hemos descubierto ahora que el uso de oligómeros de uretidiona de diisocianatos aromáticos (o las mezclas de los mismos) de pesos moleculares elevados pueden reducir adicionalmente la tendencia que tienen las composiciones a degradarse prematuramente durante la elaboración térmica a temperaturas moderadamente elevadas. Esto tiene la ventaja de permitir una mayor libertad en la elección de las condiciones de laminación y/o moldeo. En particu-
- 25.
- 30.



lar, se pueden emplear temperaturas algo más elevadas y/o tiempos más largos.

Según el presente invento proporcionamos, por consiguiente, una composición que comprende un copolímero que contiene átomos de hidrógeno activo y un generador de poliisocianato según se reivindica en la mencionada patente, caracterizada porque el generador de poliisocianato comprende al menos un oligómero de uretidiona de un diisocianato aromático, cuyo oligómero contiene al menos tres unidades enlazadas de dicho diisocianato, o una mezcla de por lo menos un oligómero de uretidiona con un dímero de uretidiona, por lo menos, de un diisocianato aromático.

Los oligómeros mencionados pueden estar representados por la fórmula:



en la que Ar es un residuo orgánico divalente de forma que cada grupo isocianato se enlace directamente con un núcleo aromático y n es un número entero de uno por lo menos, v.g., 1-20 y normalmente 1-8. Tales oligómeros pueden formarse a partir de diisocianatos aromáticos que se hallen libres de sustituyentes orto a los grupos isocianatos, particularmente los diisocianatos que tienen una estructura que comprende dos residuos aromáticos llevando cada uno un grupo isocianato como único sustituyente y hallándose enlazados entre sí bien en posición meta o para a cada uno de dichos grupos isocianatos mediante un enlace directo o mediante un átomo divalente apropiado o grupo,



v.g., -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO- y alquileo, v.g. -CH₂-.

- Pueden formarse disolviendo el diisocianato en un disolvente orgánico en presencia de una base orgánica, v.g., una amina terciaria. Calentando la solución se aumenta generalmente el peso molecular del producto. Los oligómeros se suelen precipitar generalmente de la solución. En algunas circunstancias, v.g., como en el caso del diisocianato de 4,4'-difenilmetano, puede ocurrir la polimerización a las formas trimera u oligomera superior si la solución que contiene el catalizador se deja simplemente reposar a temperatura ambiente. En la mayoría de los casos, los productos suelen ser generalmente mezclas de oligómeros de peso molecular variado, algunas veces mezclados también con dímero.
- 5.
- 10.
15. Hemos descubierto que estos trímeros de uretidio na y oligómeros superiores y las mezclas de los mismos entre sí y/o con dímeros resultan particularmente idóneos para ser empleados en composiciones con polímeros mixtos en losque los átomos de hidrógeno activo sean amídicos por naturaleza, v.g., como en el caso de copolímeros de etileno con acrilamida y metacrilamida. Los oligómeros de diisocianato de 4,4'-difenilmetano pueden aislarse porque pueden obtenerse fácilmente y sin dificultad a partir del monómero disponible comercialmente y dar composiciones que sean suficientemente inactivas a las temperaturas de trabajo de hasta 140°C o aún mayores para poderse trabajar sin mucha dificultad y aún así poderse degradar con facilidad a aproximadamente 190°C.
- 20.
- 25.
30. Con estos dímeros, o las mezclas de los mismos, se pueden obtener composiciones degradables a productos que



tengan una combinación particularmente útil de propiedades para aislamiento de cables eléctricos o alambres, cuando el polímero es un polímero mixto de etileno/metacrilamida que contiene aproximadamente de un 2 a un 6% de metacrilamida.

5.

El invento se ilustra mediante los ejemplos siguientes, que en modo alguno suponen limitación alguna a su alcance y en los que las partes se expresan como partes en peso.

10.

Ejemplo 1

En cada una de una serie de experimentos, se disolvieron 320 partes de diisocianato de 4,4'-difenilmetano recién destilado, en 1500 partes de clorobenceno destilado en presencia de 1,28 partes de 4-dimetilaminopiridina y se agitó la solución a una temperatura predefinida bajo atmósfera de nitrógeno durante varias horas. En cada caso se separó un sólido, de color amarillo pálido normalmente, que se recogió, se lavó con clorobenceno y se secó.

15.

20.

El peso molecular de cada producto sólido se determinó calculando el contenido en grupo terminal isocianato mediante análisis por rayos infrarrojos y se registró el valor obtenido en la Tabla que sigue:

Experimento	Condiciones de reacción		Peso molecular medio del producto
	Temperatura °C	Tiempo (hora)	
A	8-10	7 1/2	646
B	20	24	1345
C	55	24	1800
D	75	24	2085



30 DIC 22

Así, el producto del Experimento A es esencialmente una mezcla de dímero/trímero mientras que los productos B, C y D se componen principalmente de oligómeros en los que n tiene un valor de 4 a 7.

5. Cada una de las muestras anteriores se molió con un polímero mixto de etileno/metacrilamida en un molino de dos rodillos calentado con vapor a aproximadamente 100°C. La cantidad de cada muestra empleada fué la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con todos los grupos amida del polímero. Entonces se mantuvo cada composición a 140°C durante un periodo determinado de tiempo y después se midió su viscosidad en fundido en un viscosímetro de cono y placa y se registró en la tabla que sigue
- 10.

Compuesto Polifuncional	Naturaleza del polímero		Viscosidad registrada del fundido a una proporción de esfuerzo cortante de 0,0562 seg ⁻¹
	% en peso de metacrilamida	Indice de fluencia del fundido	
A	5,9	60	se hace demasiado alta para poderse medir
B	4	2	2 x 10 ⁶ poises al cabo de 16 minutos
C	4	2	3,4 x 10 ⁵ poises al cabo de 30 minutos
D	4	2	3,0 x 10 ⁵ poises al cabo de 30 minutos

Todas las composiciones pudieron degradarse en pocos minutos a 190-200°C.

Ejemplos 2-6



5. Se dejó reposar a temperatura ambiente por espacio de 72 horas una solución que tenía la constitución descrita en el Ejemplo 1. Se separó un sólido color amarillo pálido y se recogió, se lavó con clorobenceno y se secó. El peso molecular medio (calculado mediante análisis del contenido en grupo terminal isocianato) se vió que era de 726.

10. Esta mezcla se usó en varias concentraciones y con varios polímeros mixtos de etileno/metacrilamida para formar composiciones degradables moliendo a aproximadamente 120°C. Estas composiciones se convirtieron con facilidad en películas o muestras moldeadas empleando técnicas normales de presión y moldeo con temperaturas del orden 120°C a 140°C. Se puede efectuar un rápido endurecimiento a 190°C, siendo suficientes 15 minutos o menos en general para conseguir un 90% de endurecimiento en un vulcanizador Wallace-Shawbury.

20. Las muestras endurecidas eran insolubles en líquidos orgánicos que se sabe disuelven los copolímeros de etileno/metacrilamida sin degradar, v.g., tetrahidrofurano hirviendo, y no se deformaron cuando se calentaron al punto de fusión o reblandecimiento de los copolímeros sin degradar.

Ejemplo	Copolímero			Parte de agente de degradación/100 partes de polímero mixto	tiempo al 90% de endurecimiento a 190°C
	Etileno (en peso)	Metacrilamida (en peso)	Indice de fluencia del fundido		
2	94,1%	5,9 %	60	8,65	15 mins
3	91,5%	8,5	40	6,23	3,4 mins.



4	91,5%	8,5%	40	12,46	6 mins
5	90,7%	9,3%	1,5	13,68	12,5 mins
6	90,3%	9,7%	90	14,23	9,5 mins

Se descubrió que la composición del Ejemplo 2 se elaboraba con más facilidad y se moldeaba mejor que las de los Ejemplos 3 a 6.

NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el número 97/67 de 2 de enero de 1967, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita 1^{er} Certificado de Adición en España sobre: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 329.057, concedida el 2 de mayo de 1967, por: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN POLIMERO DEGRADADO", caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 329.057, concedida el 2 de mayo de 1967, por: Procedimiento para obtener un polímero degradado, caracterizadas porque el generador de polisocianato comprende al menos un oligómero de ureti-
- 25.

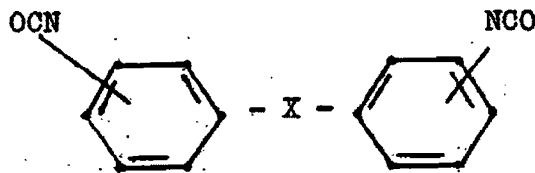


diona de un diisocianato aromático, cuyo oligómero contiene al menos tres unidades enlazadas de dicho diisocianato, o una mezcla de por lo menos uno de dichos oligómeros de uretidiona con un dímero de uretidiona por lo menos de un diisocianato aromático.

5.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el diisocianato aromático tiene la estructura:

10.



en la que X es un enlace directo o un átomo divalente o grupo y cada -NCO se enlaza en posición orto o para a X.

15.

3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el diisocianato aromático es diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

20.

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque los átomos de hidrógeno en el copolímero son amídicos.

25.

5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque el copolímero que tiene átomos de hidrógeno activo es un copolímero de etileno y metacrilamida que contiene del 2 al 6% en peso de metacrilamida.

30.

6.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 329.057, concedida el 2 de mayo de 1967, por: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN POLIMERO DEGRADADO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

30 DIC 1950

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Por el Firmado: F. Hernández Rada