

384854

SE
ACION I.P.C.
CL. 08
SUBCL. G
P.- 46.063

n-4752
U.S. App. N° 869.377

Memoria descriptiva

26 OCT 1954

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **CELANESE CORPORATION**

entidad / ~~de nacionalidad~~ **norteamericana**

con domicilio en **522 Fifth Avenue, Nueva York, N.Y., Esta-
dos Unidos de América**

por: **"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA MEZCLA DE POLIOXI
ETILENO"** (Clase Internacional 08g)

BAD ORIGINAL

Esta invención se refiere a mezclas de polí-
meros y poliuretanos de oximetileno. Más en particu-
lar, esta invención se refiere a mezclas de polímeros
de oximetileno con grupos terminales que no reaccio-
nan hacia los grupos de isocianato, isotiocianato o -
hidroxilo y un poliuretano terminado con un grupo de -
isocianato, isotiocianato o hidroxilo.

Los polímeros de oximetileno que tienen uni-
dades recurrentes $-CH_2O-$ han sido conocidos durante -
muchos años. Pueden prepararse polymerizando una fuen-
te de unidades de oximetileno tal como el formaldehído
anhídrido o trioxano, un trímero cíclico del formaldehí-
do.

Los polímeros de oximetileno hasta ahora co-
nocidos son de una naturaleza relativamente rígida. -
Por ejemplo la resistencia al impacto por el método -
Izod de un homopolímero de oximetileno con peso molecu-
lar de desde alrededor de 30.000 hasta 50.000 es de un
valor de alrededor de 1,0 hasta 1,8 y tiene una resis-
tencia al impacto tensil de alrededor de 4,9 hasta -
8,40 kg/cm^2 .

Esta invención se dirige a una mezcla de un
polímero de oximetileno y un poliuretano, en el cual -
se disminuye la rigidez relativa en gran parte del --
polioximetileno mediante la incorporación en el mismo --
de un poliuretano. Algunas otras propiedades de la --
mezcla parecen ser un mero resultado adicional de los
dos ingredientes. Sin embargo, deberá notarse que las
tres propiedades físicas de las mezclas materia de es-
ta descripción han mostrado una deflexión sorprendente

dentro de cierta consistencia molar. Esta deflexión no podría predecirse por comparación de las propiedades físicas particulares de los dos ingredientes.

5 Las composiciones de esta invención tienen propiedades de una naturaleza más elástica que aquellas de los polioximetileno sin modificar y consecuentemente pueden emplearse en varias aplicaciones que hasta ahora se habían considerado poco prácticas para los polímeros de oximetileno.

10 Uno de los componentes de la mezcla que se describe en esta invención es un polímero de oximetileno. Los homopolímeros de oximetileno sin tratar son relativamente inestables. Para evitar esta característica comercialmente no deseable, puede tratarse el homopolímero para mejorar su estabilidad introduciendo en 15 la cadena polimérica y/o anejando a los extremos de la cadena polimérica, estructuras resistentes a la separación térmica. Los polímeros pueden incorporar unidades de oxialquileno diseminadas respecto a los átomos de 20 carbono adyacentes y preferentemente unidades de oxietileno como se describe en la patente estadounidense número 3.027.352, otorgada a Walling, Brown y Sartz. Los copolímeros de este tipo pueden describirse como con 25 cuando menos una cadena conteniendo unidades de oximetileno ($-\text{CH}_2\text{O}-$) diseminadas o entremezcladas con unidades ($-\text{OR}-$) en las cuales R es un radical divalente conteniendo cuando menos dos átomos de carbono directamente ligados entre sí y colocados en la cadena entre las dos valencias, el radical R siendo inerte con cualquier sustituyente. En la mayoría de las circunstancias del copo-

limero la presencia de grupos de oxialquileno es su-
ficiente para estabilizar térmicamente el polímero, -
por lo tanto, la gran mayoría de los copolímeros de
oximetileno contiene cuando menos hidrógeno reactivo
5 a través del grupo terminal hidroxilo. Sin embargo, -
los grupos hidroxilo terminales pueden tratarse quími-
camente como se describe en lo sucesivo en ésta.

De acuerdo con esta invención, también se -
ha previsto la inclusión de polímeros de oximetileno
10 con cadenas ramificadas (es decir, terpolímeros y --
otras más elevadas). Tales polímeros pueden prepararse
copolimorizando trioxano con una pequeña cantidad
de un agente ramificador de cadena, la pequeña canti-
dad siendo suficiente para dar lugar a una estructura
15 ramificada de oximetileno pero insuficiente para pro-
porcionarles aspereza a los polímeros al formar una -
estructura muy degradada. Las cadenas primarias son -
cadenas lineales que comprenden unidades de oximeti-
leno sucesivamente recurrentes y son las cadenas que
20 podrían producirse en caso de que se omitiera del sis-
tema el agente ramificador de cadena. Los agentes --
ramificadores de cadenas adecuados incluyen aquellos
con cuando menos dos grupos funcionales de oxígenolos
cuales incluyen (1) los éteres cíclicos con cuando --
25 menos dos anillos cíclicos de éter y particularmente
aquellos compuestos con (a) cuando menos dos anillos
de epoxi, (b) cuando menos dos anillos dioxacíclicos,
o (c) cuando menos un anillo epoxi y cuando menos un
anillo, dioxacíclico y (2) compuestos con cuando me--
30 nos dos grupos oxo tal como los dialdehidos y diceto--

nas, preferentemente con desde 3 hasta 20 átomos de carbono.

Esta invención se refiere particularmente a los polímeros de oximetileno que han sido estabilizados térmicamente de una manera tal que se separe el hidrógeno activo contenido en los grupos terminales de hidroxilo. Consecuentemente, el homopolímero de oximetileno se estabiliza preferentemente de manera térmica con dispositivos bien conocidos en la técnica tal como por esterificación de los grupos terminales de hidroxilo por ejemplo, cabeciendo cada cadena polimérica con un anhídrido del ácido carboxílico tal como se describe en la patente estadounidense número 2.998.489, otorgada a Nogara y Punderson, por la esterificación de los grupos terminales de hidroxilo, por ejemplo, cabeciendo cada grupo o cadena polimérica con un dialquil acetal tal como se describe en la patente estadounidense número 3.161.616 otorgada a Brown, Landsdorf y Schewitzer. Pueden emplearse los métodos descritos con antelación respecto a los homopolímeros y copolímeros de oximetileno.

Los polímeros de oximetileno descritos hasta ahora, y particularmente el homopolímero de oximetileno reaccionan respecto a materiales básicos. Con relación al homopolímero, la base reaccionará con los grupos terminales y subsiguientemente desligan la cadena del polímero de oximetileno. El copolímero de oximetileno cabecido es substancialmente menos reactivo respecto un material básico, puesto que cesará de desligarse la cadena polimérica tan pronto como se llegue

el grupo etoxi. Los polímeros de oximetileno conte--
niendo la modificación terminal son substancialmente
no reactivos respecto a los grupos isociano, isotio--
ciano y los hidroxilo. Consecuentemente, esta inven--
5 ción se refiere a composiciones que comprenden mez--
clas de polímeros de oximetileno cabeceras y sube--
tancias poliméricas terminadas con grupos isociano,
isotiociano e hidroxilo. Más en particular la substan--
cia polimérica es un poliuretano.

10 Otro de los componentes de las mezclas que
se incluyen en esta invención es una substancia poli--
mérica terminada con un grupo isociano, isotiociano
o hidroxilo. Más en particular, la substancia polimé--
rica es un poliuretano y de mayor preferencia es un
15 poliuretano cabecera con grupos isociano.

Los poliuretanos pueden producirse mediante
el procedimiento normal de poliadición del isociano--
to o mediante cualquier otro procedimiento para produ--
cir poliuretanos que son bien conocidos en la técni--
ca. La estructura del poliuretano resultante depende
20 de muchos factores (por ejemplo, del tipo y cantidad
de reactivos de isocianato e hidroxilo; la presencia
de materiales de extensión de cadena opcionales tal --
como alcoholes monoméricos polihídricos, poliaminas,
25 agua, hidrazinas, ureas etoxiladas, polifenoles etoxi--
lados y poliaminas aromáticas, así como por la tempe--
ratura de la reacción). Los poliuretanos preferentes --
son polímeros elastoméricos de elevado peso molecular
que se producen a partir de un compuesto hidroxilo --
30 (es decir, políésteres, políésteres tal como los éteres

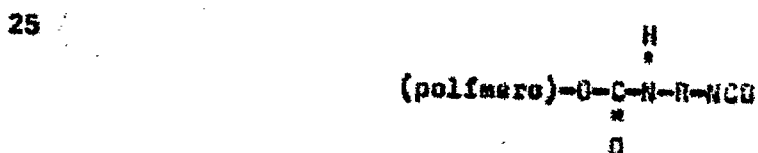
de polietilenglicol, ésteres de polipropilenglicol, -
ésteres de polietilenglicol y similares; poliéster -
amidas, polioésteres o poliésteres o los derivados -
de injerto de cualquiera de los anteriores con acri-
5 lonitrilo, vinilo, vinil acetato, vinil cloruro y -
lo similar) con isocianatos aromáticos o alifáticos -
y materiales de extensión de cadena tal como los gli-
colos o agua.

Entre los isocianatos aromáticos adecuados -
estén el 2,4-tolueno diisocianato; el 2,6-tolueno -
10 diisocianato; el difenil metanol-4,4'-diisocianato; -
el 3,3'-dimetil difenil metanol; el difenil 4,4'-di-
isocianato; el 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno diisocia-
nato (3,3'-bitolueno-4,4'-diisocianato), el m-fenile-
15 no diisocianato; el p-fenileno diisocianato; orto-feni-
lano diisocianato; el metano diisocianato; el cloro-
fenileno-2,4-tolueno diisocianato; el 3,3'-diclorodi-
fenil-4,4'-diisocianato; 4-cloro-1,3-fenileno diiso-
cianato; 1,5-naftaleno diisocianato; el 1,4-naftaleno
20 diisocianato, y los diisocianatos correspondientes.
Los diisocianatos alifáticos, tal como el 1,6-hexamo-
tileno diisocianato; el 1,2-etileno diisocianato; el -
1,3-propileno diisocianato; el 1,4-tetrametileno diiso-
cianato; el 1,5-pentametileno diisocianato y los --
25 diisocianatos de alquilideno así como los diisocia-
natos correspondientes. Los trisocianatos, tal -
como el 4,4', 4"-triestilolpropeno y el 2,4-tolueno -
diisocianato en una relación molar de 1:3 también son
adecuados. Los isocianatos bloqueados, tal como el -
30 producto de la reacción del compuesto mencionado en -

último término con 3 moles de fenol también pueden emplearse.

5 Como se ha mencionado anteriormente en ésta los poliuretanos son de una naturaleza elástica preferentemente los cuales tienen un valor de elongación de desde alrededor de 100 hasta alrededor de 1200 y preferentemente de desde alrededor de 300 hasta alrededor de 800. Los poliuretanos incluidos en la presente invención tienen también preferentemente un peso molecular mayor de 10.000. Sin embargo, pueden emplearse pesos moleculares menores no obteniéndose sin embargo, las propiedades físicas su nivel óptimo.

10 Como se ha mencionado anteriormente en ésta, estos poliuretanos preferentemente están encabezados con grupos isociano o isotiociano. Este resultado puede lograrse de cualquiera de un par de métodos. Inicialmente el compuesto hidroxilo puede hacerse reaccionar con un exceso molar de un isocianato o isotiocianato para producir el componente preferente. Adicionalmente, un poliuretano normal, conteniendo una terminación hidroxilo puede hacerse reaccionar subsiguientemente con diisocianato y dará por resultado una estructura como la dada a continuación,



30 en la cual R es un radical orgánico derivado del diisocianato, por ejemplo, el difenil metano a partir del -

difenil metano-4,4'-disocianato.

5 Las mezclas de esta invención contienen de
desde alrededor de sesenta por ciento por peso hasta
alrededor de 40 por ciento por peso del polímero de
oxinatileno y desde alrededor de cuarenta por ciento
10 por peso hasta alrededor de sesenta por ciento por
peso de poliuretano. Se pueden emplear cantidades —
molares más elevadas o más bajas pero en caso de lle-
varse a cabo, las propiedades de la mezcla resultan-
ta serían muy parecidas a las propiedades físicas y
15 químicas del componente predominante. Preferentemente
las mezclas de esta invención contiene de desde alre-
dedor de 50 por ciento molar del polímero de oxinati-
leno y alrededor de 50 por ciento molar del poliureta-
no. Se comprende que pueden incorporarse otros aditi-
vos (por ejemplo, negro de humo, plastificantes, ma-
teriales inorgánicos de extensión, fibra de vidrio y
lo similar) a la mezcla materia de esta descripción
para los objetos bien conocidos en la técnica.

20 Las mezclas de esta invención se producen —
mezclándolas con dispositivos mezcladores bien conoci-
dos en la técnica. Para llevar a cabo una mezcla com-
pleta, los componentes deberán mezclarse íntimamente.
Preferentemente, durante la operación mezcladora las
25 componentes deberán calentarse hasta sus temperaturas
de fusión y mezclarse subsiguientemente. La temperatu-
ra proyectada en este procedimiento queda dentro de —
una escala de desde el valor de 130°C., hasta alrede-
dor de 205°C. Pueden emplearse temperaturas más eleva-
das, sin embargo, no se deberán elevar las temperatu-
30

ras hasta una altura a la cual los componentes se de-
graden térmicamente. Se prefiere la presión normal, -
aún cuando se comprende que pueden emplearse presio-
nes mayores o presiones menores si se hacen las modi-
5 ficaciones correspondientes respecto a la temperatura
y el tiempo. Otra técnica sería la mezcla en solución,
en la cual se disuelven los substituyentes en un di-
solvente adecuado (por ejemplo, dimetil formamida, -
dimetil acetamida (γ-butilolactona) y se mezclan subsi-
10 guientemente. En seguida se separa el disolvente y se
obtiene una mezcla muy íntima. También se comprende -
que los componentes puedan mezclarse físicamente unos
con otros y fundirse subsiguientemente para llevar a -
cabo una mezcla eficaz. Sin embargo, se ha encontrado -
15 que una mera mezcla física no da una composición tan
íntimamente mezclada como pudiera desearse.

El elemento del tiempo en el procedimiento -
de mezcla puede variar dependiendo de la intensidad -
del aparato mezclador y de la temperatura a la cual -
20 se lleva a cabo la etapa de mezcla.

Las mezclas materia de esta descripción tie-
nen propiedades sorprendentemente superiores que -
las meras mezclas y pueden emplearse en áreas bien co-
nocidas de la técnica de los plásticos, como para tu-
25 bos, láminas y otros objetos de cierta configuración.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos -
de la presente invención y no pretenden limitar la mis-
ma en ninguna manera.

30

EJEMPLOS I-X

18.2.71

Se prepararon varias mezclas, como se indica en la Tabla I, en un dispositivo Plastográfico — Brabender operado a 200°C. y 30 revoluciones por minuto. Se cambiaron cincuenta gramos de la mezcla deseada dentro de la cámara mezcladora durante el curso —
5 de 60 segundos. Se cubrió subsiguientemente la cámara con un gas seco de nitrógeno y se continuó la mezcla durante 15 minutos. Se sacó el producto subsiguientemente de la cámara mezcladora y se pisó en pequeños pedazos y después se probó respecto a las diversas —
10 propiedades expuestas posteriormente en ésta.

15

22.X.70

TABLA I

Ejemplo	Porcentaje del polietileno	Porcentaje (a) por peso del polietileno	Dureza Rockwell	Impacto Izod	(d)	(9) Abrasión Taber	(i) Resistencia a la tensión	(j) Elongación % Ca	(k) Resistencia a la flexión	(k) Módulo de flexión
I	20	80 b	-5	demasiado blando		6	305	370	28,5	634
II	40	60 b	29	3,7		10	226	82	103	2838
III	50	50 b	60	4,3		15	248	36	174	5018
IV	60	40 b	90	5,7		4	326	44	246	7410
V	80	20 b	106	2,8		11	449	66	500	15640
VI	20	80 c	61 Do (e)	demasiado blando		10	—	—	—	—
VII	40	60 c	7	sin rompimiento		36	248	149	63	1741
VIII	50	50 c	26	rompimiento insuficiente		—	219	69	91	2938
IX	60	40 c	70	rompimiento insuficiente		25	370	138	194	5933
X	80	20 c	103	8,4		13	458	95	448	13872
A	—	—	120 R	1,1		20 h	680	75	959	27.080
B	—	—	91 A (e)	no se rompe (25)		9 4, (1)h	571	450	—	—
C	—	—	78 A (e)	no se rompe (25)		5 -5, (1)h	476	525	—	7.480

TABLA I

Ejemplo	Porcentaje ^(a) por peso del poli- oximetileno	Porcentaje por peso del poli- uratano	Dureza Rockwell (d)	Impacto Izod	At el Te
I	20	80 b	-5	demasiado blando	—
II	40	60 b	29	3,7	1
III	50	50 b	60	4,3	1
IV	60	40 b	90	5,7	
V	80	20 b	106	2,8	1
VI	20	80 c	61 Do (e)	demasiado blando	1
VII	40	60 c	7	sin rompimiento	3
VIII	50	50 c	26	rompimiento in- suficiente	—
IX	60	40 c	70	rompimiento in- suficiente	2
X	80	20 c	103	8,4	1
A	—	—	120 R	1,1	20
B	—	—	91 A ^(e)	no se rompe (25)	9 4, (
C	—	—	78 A ^(e)	no se rompe (25)	5 -5, (

Abrasion Taber	(g) Resisten- cia a la tension	(i) Elonga- cion % CR	(j) Resisten- cia a la flexion	(k) Módulo de flexion	(k)
6	305	370	20,5	634	
10	226	82	103	2838	
15	248	36	174	5018	
4	326	44	246	7410	
11	449	66	500	15640	
10	—	—	—	—	
36	248	149	63	1741	
—	219	69	91	2938	
25	370	138	194	5933	
13	458	95	448	13872	
20 h	680	75	959	27.880	
g 4, (1)h	571	450	—	—	
5 -5, (1)h	476	525	—	7.480	

- Notas A).- homopolímero de polioximetileno - Delrin -
150 fabricado por E.I. du Pont de Nemours
and Co. Este homopolímero está cabecado -
con grupos acetilo.
- 5 b).- Poliuretano - Texil 591A - fabricado por -
Mobay Chemical Co., cabecado con grupos -
de isocianato.
- c).- Poliuretano - Estane 5710 - fabricado por
B. F. Goodrich Chemical Co. y cabecado -
10 con grupos hidroxilo.
- d).- Determinado de acuerdo con el Método ASTM
D 785.
- e).- Valor de dureza Shore en vez de Dureza --
Rockwell.
- 15 f).- Valores al impacto muestra en piezas kilogra-
mos por 2,5 cms. determinados de acuerdo -
con el Método ASTM D256.
- g).- Medida en miligramos por 1000 ciclos de--
terminado de acuerdo con el Método ASTM -
20 D 1242, rueda H22.
- h).- Medida en miligramos por 1000 ciclos deter-
minada de acuerdo con el método ASTM D --
1242, rueda D517.
- 25 i).- Medida en kilogramos por centímetro cuadra-
do al rompimiento y determinada de acuerdo
con el Método ASTM D 412.
- j).- Determinada de acuerdo con el Método ASTM
D 412.
- 30 k).- Medida en kilogramos por centímetro cuadra-
do y determinada de acuerdo con el Méto-

de ASTM D 790.

Las composiciones mezcladas de esta invención muestran características mediante la Tabla anterior en ciertas áreas, pero respecto a tres propiedades físicas muy importantes no opera para nada como mezcla - de manera sorprendente. Las propiedades físicas en cuanto a su Resistencia al Impacto por el Método Izod, la Abrasión Taber y la Resistencia Tensil muestran una aguda diferencia entre la escala de 40 hasta 60 por ciento por peso del polioximetileno. En tanto que los valores de dureza, elongación, resistencia a la flexión y módulo en general operan como pudiera esperarse de una mezcla de dos composiciones físicas y químicamente diferentes. Consecuentemente aún cuando las composiciones materia de esta descripción son meramente mezclas, muestran propiedades singulares e inesperadas dentro de la escala de 40 hasta 60 por ciento por peso.

Se comprenderá que la descripción detalla anterior se da meramente en vía de ilustración y que pueden hacerse muchas variaciones a la misma sin salirse del espíritu de esta invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 24 de Octubre de 1.969, bajo el número 869.377, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención, propia y nueva, -
que se presentan para que sean objeto de esta soli-
citud de Patente de Invención en España por VEINTE -
años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento de preparar una mez-
cla de polioximetileno que comprende mezclar un po-
lioximetileno que tiene grupos terminales que son -
substancialmente no reactivos respecto a los grupos
isociano, isotiociano e hidroxilo con un poliuretano
que tiene grupos terminales seleccionados del grupo
que consiste en ciano, isotiociano e hidroxilo.

20

2.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1, en el que la composición contiene de desde
alrededor de 40 hasta alrededor de 60 por ciento en
peso de dicho polioximetileno.

25

3.- Un procedimiento según la reivindicación
2 en el cual dicho polioximetileno es un homopolíme-
ro.

30

4.- Un procedimiento según la reivindica-

ción 2 en el cual dicho polioximetileno es un terpolímero que contiene un agente ramificador de cadena - que tiene al menos dos grupos funcionales de oxígeno.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 3 en el cual dicho poliuretano está encabezado con grupos isocianato y tiene un índice de alargamiento de desde alrededor de 100 hasta alrededor de 1200.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 3 en el cual dicho poliuretano está encabezado con grupos hidroxilo y tiene un índice de alargamiento de desde alrededor de 100 hasta alrededor de 1200.

7.- Un procedimiento de preparar una mezcla de polioximetileno.

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

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

26 OCT. 1970

20

P.A.


Por Poderes

22.X.70/RTA.-