



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No F. 17159.

*Memoria Descriptiva*

306186

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de polímeros de alto peso molecular"

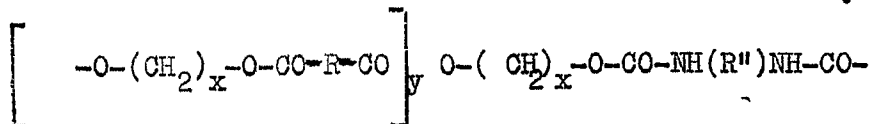
-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en Imperial  
Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

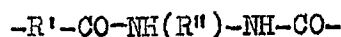
-----

El presente invento se refiere a poli-  
esteruretanos y poliesteruretano-ureas.

Con arreglo a este invento, obtenemos  
polímeros de alto peso molecular que contienen la  
5. unidad (a) de repetición de fórmula:



junto con O en ausencia de la unidad (b) de repetición de fórmula,



estando dispuestas las unidades (a) y (b) sin orden establecido y siendo la razón del número de unidades

5. des (a) respecto al número de unidades (b) cuando se hallan presentes estas últimas de 2:1 a 19:1.

donde R = arileno

" R' = un grupo tal que H-R'-H es una diamina alifática o aromática disecundaria o una diamina aromática detenida estéricamente.

- 10.

R'' es un di-radical que es alifático, alicíclico, alicíclico/alifático, aromático o aromático/alifático.

x = un número entero del 2 al 10

- 15.

y = un número entero del 1 al 5

Los poliesteruretanos de nuestro invento se preparan apropiadamente mediante, por ejemplo, la reacción de un diisocianato con un bis (W-hidroxiálquil) dicarboxilato a elevada temperatura.

- 20.

Son ejemplos de diisocianatos adecuados: diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, meta- y para-xileno, disocianato, meta- y para-fenileno diisocianato, tolueno-2:4 o 2:5 diisocianato, hexahidro-meta- o para-xilideno diisocianato

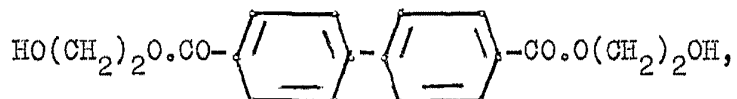
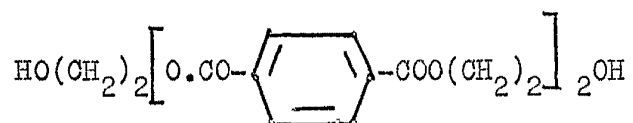
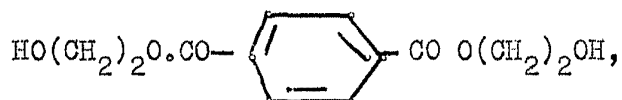
- 25.

y sus productos de sustitución nuclear con grupos

306186 -3-

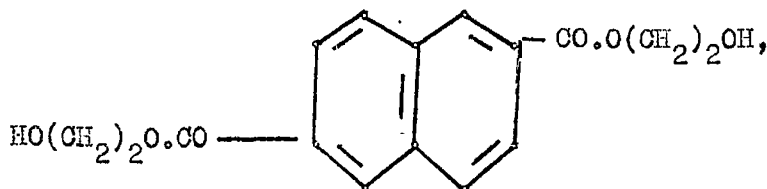
de halógeno, alquilo o alcoxi, naftaleno 1:4, 1:5, 2:6 y 2:7 diisocianatos.

Son ejemplos de dicarboxilatos bis( $\omega$ -hidroxialquilo apropiados:



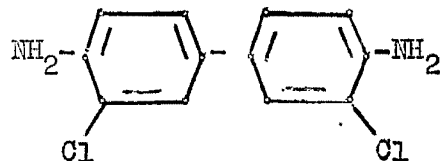
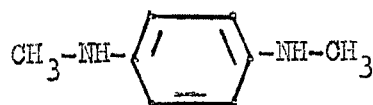
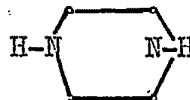
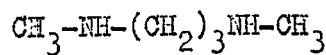
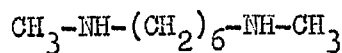
306186

-4-



5.

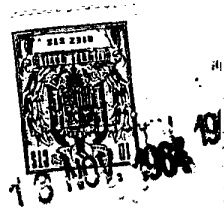
Las poliesteruretano-ureas de nuestro invento se preparan adecuadamente mediante la reacción de un oligómero de poliesteruretano con una diamina apropiada. Se lleva a efecto adecuadamente la reacción en un solvente químicamente inerte a elevada temperatura. Pueden estar también presentes agentes catalizadores o acelerantes tales como aminas terciarias. Son ejemplos de diaminas apropiadas:



10.

En la preparación de los poliesteruretanos y de las poliesteruretano-ureas se realiza la reacción preferentemente en una atmósfera inerte.

306186 -5-



5. La utilidad de nuestra invención reside en el hecho de que pueden formarse a partir del producto objeto de la misma artículos de fibras y películas conformados. Las fibras y películas se tiñen con facilidad por medio de tintes ácidos para lana.

10. Las fibras formadas a partir de los productos de nuestra invención pueden utilizarse solas o en combinación con otras fibras sintéticas o naturales para formar géneros valiosos, coherentes y no tejidos.

15. Para que nuestro invento pueda ser interpretado con más claridad por los expertos, daremos a continuación algunos ejemplos específicos de las formas en que el mismo puede ser llevado a la práctica. Estos ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes se entienden en peso, no se pretende, sin embargo, que limiten el alcance de nuestra invención en modo alguno.

EJEMPLO 1 -

20. Se añadió disocianato de hexametileno (16,8 partes), bajo una atmósfera de nitrógeno, a bis( $\beta$ -hidroxietilo) tereftalato (25,4 partes) agitando durante un período de 24 minutos. Durante la adición, se elevó gradualmente la temperatura

25. de 120 a 195°C. Se mantuvo la mezcla reaccional a 195°C. durante otros 80 minutos. Después de enfriar, se obtuvo un polímero blanco, cristalino, de un punto de fusión de 166 a 170°C, de temperatura de transición vítrea 70°C, y de una razón de viscosidad

30. (medida en una solución al uno por ciento en orto-



306186 -6-

5. clorofenol a 25°C.) de 1,5. Se hiló el polímero en fusión a 195°C. y se estiró a 75°C. (proporción de estirado 7:1) dando fibras de una tenacidad de 3,0 g/denier (2,7 g/decitex) y 15% de extensibilidad, que se tiñó en tonalidades oscuras con tintes ácidos de lana.

10. Las fibras así obtenidas, que eran de 6 denier por hilo, fueron cortadas en trozos de 63,50 mm y se mezclaron 33 partes con 67 partes de fibra de tereftalato de polietileno de 4 denier por hilo y longitud de trozo de 38,10 mm. Se cardó la mezcla para producir una napa extendida unidireccionalmente. La napa resultante se prensó en caliente en una prensa de calor a razón de 126,6 kg/cm<sup>2</sup> durante un minuto a 210°C. Se formó una tela coherente no tejida, que presentaba las siguientes propiedades:

Grueso 0,017 cm.

Resistencia al desgarro según Elmendorf (Método Standard A.S.T.M. D.1424-59) en Kg. por cm. espesor:

(a) a lo largo de la muestra 20

(b) a lo ancho de la muestra 47

20. La resistencia tensil, según determinado por un comprobador tensil Instron, utilizando una muestra de 3 x 0,5 cm. y una longitud de rotura de 5 cm., en kilos por cm. sección transversal:

(a) en longitud 571

(b) en anchura 377

EJEMPLO 2 -

30. Se añadió diisocianato de toluéno (17,4

- partes) a bis( $\beta$ -hidroxietil)tereftalato (25,4 partes) bajo una atmósfera de nitrógeno durante un período de una hora. Durante la adición se elevó la temperatura gradualmente de 120 a 210°C. Se mantuvo la mezcla reaccional a 210°C. durante otros 40 minutos. El producto fué un poliesteruretano amorfo, incoloro, de un punto de reblandecimiento de aproximadamente 155°C, y una razón de viscosidad (medida en una solución al 1% en N,N-dimetil formamida a 25°C) de 1,2. Se estiraron enseguida largas fibras a partir de la fusión.

EJEMPLO 3 -

- Se añadió diisocianato de hexametileno (16,8 partes) gradualmente a bis( $\beta$ -hidroxietil)tereftalato, fundido, (22,9 partes) agitando y bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante la adición, se elevó gradualmente la temperatura de la mezcla reaccional de 135 a 190°C. El prepolímero resultante se disolvió en N,N-dimetilformamida (300 partes), y se agitó durante 16 horas a 20°C., seguido de 6 horas a 100°C. Se añadió después una solución de piperacina anhidrosa (0,86 parte) en 25 partes de N,N-dimetilformamida y se continuó agitando a 100°C, durante otros 90 minutos. Se vertió la mezcla reaccional en agua (2.000 partes) y la poliesteruretano-urea resultante que era blanca, cristalina e insoluble, se filtró, se lavó con metanol y se secó. El polímero presentaba un punto de fusión de 169-172°C., una temperatura de transición vítrea de 115°C., una razón de viscosidad de 1,75 (medido en



306186 -8-

una solución al uno por ciento en ortoclorofenol a 25°C). Se hiló el polímero en fusión a 200°C, y se estiraron los filamentos a 80°C (razón de estirado 6:1) dando fibras de una tenacidad de 3,2 g/denier

- 5. (2,9 g/decitex) y una extensibilidad de 19 por ciento. Se tiñeron las fibras en tonalidades pronunciadas con tintes ácidos para lana.

- 10. Se formaron películas quebradizas transparentes prensando el polímero a 145°C. bajo una carga de 2362 kg/cm<sup>2</sup> durante 3 minutos.

EJEMPLO 4 -

- 15. Se llevó a cabo una reacción de intercambio estérico en la forma usual entre glicol de etileno (2,5 moles) y tereftalato de dimetilo (1 mol). El producto procedente de esta reacción (20 partes) fué calentado a 192°C y se agitó mientras se añadía diisocianato de hexametileno (13,3 partes). Durante la adición, se elevó gradualmente la temperatura hasta 200°C. Se mantuvo a continuación la mezcla reaccional a 200°C.
- 20. durante 15 minutos. El producto fué un poliésteruretano que se reblandecía a 70 a 80°C. y tenía una razón de viscosidad de 1,4 (medido en una solución al uno por ciento en ortoclorofenol a 25°C.).

EJEMPLOS 5-7

- 25. Se preparó una serie de poliésteruretano-ureas a partir de bis( $\beta$ -hidroxietil) tereftalato, piperacina y diisocianato de hexametileno bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 3. Los resultados se sintetizan en la siguiente tabla.

396186 -9-



Composición de Copolímero			Producto		
mol A (1)	mol B (2)	mol piperacina	p.r. (°C)	Tg(°C)	RV (3)
0,095	0,10	0,005	162-172 (p.f.)	-	1,43
0,066	0,10	0,035	150-155	120	1,30
0,050	0,10	0,050	140-150	115	1,40

A (1) = bis(hidroxietyl) tereftalato

B (2) = diisocianato de hexametileno

RV (3) = razón de viscosidad determinada sobre una solución al 1 por ciento en ortoclorofenol a 25°C.

5.

En el caso de cada uno de estos tres experimentos se extrajeron largas fibras del producto fundido.

EJEMPLO 8 -

10. Se añadió lentamente bis( $\beta$ -hidroxietyl) tereftalato (19,05 partes) disuelto en N,N-dimetilformamida (50 partes) a una solución agitada de diisocianato de hexametileno (16,8 partes) en N,N-dimetilformamida (50 partes) a 100°C. durante 1½ hora.
15. La temperatura de reacción se elevó a 140°C. y se continuó calentando durante otras 2 horas. La solución resultante de prepolímero se añadió a continuación lentamente a una solución de piperacina (2,14 partes) en N,N-dimetilformamida (50 partes)
20. y se agitó la mezcla reaccional a 100°C. durante

306186-10-



- 1/2 hora, dando una solución ligeramente viscosa de poliesteruretano-urea. Se aisló el producto vertiendo la solución enfriada en agua (500 partes) y filtrando el polímero insoluble. La poliesteruretano-urea amorfa resultante se ablandaba a 135-145°C. y tenía una razón de viscosidad (solución 1 por ciento en ortoclorofenol a 25°C) de 1,25.

EJEMPLO 9 -

- Se añadió lentamente difenilmetano-4,4'-diisocianato (2,50 partes) a bis( $\beta$ -hidroxietil) tereftalato fundido y agitado (2,54 partes) durante un período de 1 hora y se elevó la temperatura de reacción durante la adición de 120 a 220°C. Se continuó la polimerización a 220°C. por espacio de otras dos horas para producir un poliesteruretano cristalino que fundía a 196-200°C. y poseía una razón de viscosidad de 1,25 (medido en una solución al 1% en ortoclorofenol a 25°C) Se extrajeron del polímero fundido largas fibras estirables en frío.

20. N O T A

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra nº 46023/63 de fecha 21 de noviembre de 1.963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
- 25.
- 30.



en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE ALTO PESO MOLECULAR"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª - Procedimiento de obtención de polímeros de alto peso molecular, caracterizado porque se hace reaccionar un diisocianato con un bis( $\omega$ -hidroalquil)dicarboxilato a elevada temperatura, efectuándose preferentemente la reacción en una atmósfera inerte.

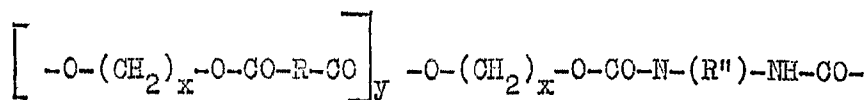
10.

2ª - Procedimiento de obtención de polímeros de alto peso molecular, caracterizado porque se hace reaccionar un oligomero de poliesteruretano con una diamina apropiada, en un solvente químicamente inerte, a elevada temperatura, en presencia de agentes catalizadores o acelerantes, tales como aminas terciarias, efectuándose preferentemente la reacción en una atmósfera inerte.

15.

20.

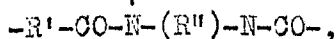
3ª - Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polímeros de alto peso molecular contienen la unidad de repetición (a) de fórmula



junto con, o en ausencia de, la unidad de repetición (b) de fórmula

25.

306186 -12-



estando dispuestas las unidades (a) y (b) sin orden establecido y siendo la proporción del número de unidades (a) respecto al número de unidades (b) cuando se hallan presentes de 2:1 a 19:1, donde R = arileno, R' = un grupo tal que H-R'-H es una diamina alifática o disecundaria aromática o una diamina aromática contenida estéricamente, R'' = un di-radical que es alifático, alicíclico, alicíclico/alifático, aromático o aromático/alifático, x = un número entero del 2 al 10, y = un número entero del 1 al 5.

5.

10.

4<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque R es fenileno.

5<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque R es para-fenileno.

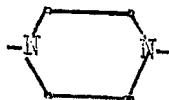
15.

6<sup>a</sup> - Procedimiento según las reivindicaciones 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> o 5<sup>a</sup>, caracterizado porque R'' es alquileno.

20.

7<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque el alquileno es hexametileno.

8<sup>a</sup> - Procedimiento según las reivindicaciones 3<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque R' es



9<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de polímeros de alto peso molecular, tal y como queda subs-



306186 -13-

tancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

18 NOV. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

A. GOMEZ ACEBO Y MODET