

314678



PATENTE DE INTRODUCCIÓN
=====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. - de nacionalidad española - domicilia-
da en BARCELONA, Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654,

por :

"Procedimiento mejorado para convertir polímeros de bajo peso molecu-
lar, en polímeros de alto peso molecular".

====:oOo:====

Memoria descriptiva.

La presente patente tiene por objeto un procedimiento mejo-
rado para convertir polímeros de bajo peso molecular, especialmente
poliésteres ó poliesteramidas, en polímeros de alto peso molecular,
tenaces y apropiados para ser elaborados en fibras, películas, hojas,

314678



tubos, composiciones de recubrimiento, intercalaciones y artículos moldeados. Otro objeto del procedimiento de esta patente, es la incorporación en el polímero, de agentes modificadores, inertes y reactivos.

5 Estos objetos se consiguen haciendo reaccionar hasta que se forme un polímero de peso molecular sustancialmente elevado, un poliisocianato ó un poliisotiocianato orgánicos con un polímero lineal, que posea hidrógeno activo formando parte de un grupo hidróxilo, carboxilo, amino ó amido, y obtenido a partir de un ácido carboxílico dibásico, ó de un derivado suyo formador de éster, y al menos,
10 un compuesto bifuncional complementario en el que, por lo menos, una función es un grupo hidróxilo alcohólico.

 El procedimiento de esta patente se aplica a los polímeros de bajo peso molecular tales como los obtenidos por calentamiento de
15 un ácido carboxílico dibásico con un reactivo bifuncional complementario, del tipo antes mencionado, hasta que la reacción de polimerización transcurre lentamente.

 Estos "polímeros de bajo peso molecular", obtenidos en pocas horas de calentamiento, son de peso molecular demasiado bajo para
20 que sean tenaces y además no pueden hilarse, por lo menos en hilos que tengan un grado útil de resistencia. Mediante el procedimiento de esta patente, dichos polímeros se convierten en polímeros "de alto peso molecular", estos es, en polímeros tenaces y que pueden hilarse en hilos fuertes. Generalmente, los polímeros de "bajo peso molecular"
25 tienen pesos moleculares inferiores a 5000 y viscosidades intrínsecas menores de 0,5, usualmente comprendidas entre 0,1 a 0,4, mientras que los polímeros elevados tienen pesos moleculares superiores a 5000 y viscosidades intrínsecas por encima de 0,5, ó bien son insolubles.

30 Los polímeros de bajo peso molecular usados en este proce-



dimiento, se preparan fácilmente mediante un proceso de polimerización de corta duración. No obstante, por el método usual, se requiere un ciclo de calentamiento muy largo y cuidadosamente controlado para convertir estos polímeros en polímeros de alto peso molecular, p.e. por calentamiento prolongado del polímero de bajo peso molecular, bajo presión reducida, en un alambique molecular. Con el procedimiento de la presente patente se consigue, de una manera simple y excelente, convertir rápidamente estos polímeros en polímeros de elevado peso molecular. Este procedimiento para prepara polímeros tenaces de elevado peso molecular a partir de reactivos formadores de poliésteres lineales y mezclas de formadores de poliésteres y de poliámidas, requiere menos de un quinto del tiempo empleado en los procedimientos anteriores, haciendo práctica la producción de los polímeros, desde un punto de vista comercial. Por otra parte, los polímeros de alto peso molecular preparados por el procedimiento de esta patente tienen mejores características que los preparados sólo por calentamiento de los polímeros de bajo peso molecular. Particularmente los polímeros de alto peso molecular preparados según el procedimiento de la presente patente son más resistentes a la hidrólisis que los polímeros obtenidos por los procesos hasta ahora conocidos.

Los polímeros lineales que en el procedimiento de esta patente se hacen reaccionar con poliisocianatos ó poliisotiocianatos se obtienen a partir de combinaciones de reactivos del tipo general de las que a continuación se detallan :

- I. Glicoles y ácidos dibásicos
- II. Aminoalcoholes y ácidos dibásicos
- III. Glicoles, diaminas y ácidos dibásicos
- IV. Glicoles, aminoalcoholes y ácidos dibásicos
- V. Aminoalcoholes, diaminas y ácidos dibásicos



VI. Aminoácidos, glicoles y ácidos dibásicos

VII. Aminoácidos, aminoalcoholes y ácidos dibásicos

VIII. Aminoalcoholes, glicoles y ácidos dibásicos

IX. Glicoles, ácidos dibásicos y ácidos hidroxicarboxílicos

5 X. Aminoalcoholes, ácidos dibásicos y ácidos hidroxicarboxílicos

Es ventajoso emplear un pequeño exceso de un constituyente que contenga hidróxilo alcohólico en la preparación de los polímeros destinados a ser tratados de acuerdo con el procedimiento de la presente patente.

10 La preparación de productos tenaces de alto peso molecular, implica el tratamiento de un polímero de bajo peso molecular, de cualquiera de las clases reseñadas, con hasta un 10 %, preferiblemente entre 3 y 7 % de un poliisocianato ó un poliisotiocianato, preferiblemente un diisocianato ó un diisotiocianato, a la temperatura de reac-

15 ción. A temperaturas comprendidas entre 150 - 250 °C, la reacción transcurre rápidamente requiriendo sólo de 10 a 45 minutos. A temperaturas más bajas (75 - 150°C), también tendrá lugar la reacción pero requiere un periodo de calentamiento más largo. Temperaturas inferiores a 75 °C no son prácticas por muchas razones, mientras que tem-

20 peraturas por encima de los 300°C conducen a una descomposición destructiva.

Como sea que la realización preferida implica el uso de diisocianatos, el procedimiento se describe haciendo particular referencia a estos reactivos. Los polímeros preparados tratando polímeros de

25 bajo peso molecular con diisocianatos según el procedimiento de la presente patente, pueden producir, ó no, polímeros solubles, dependiendo de la cantidad de diisocianato usada. Si se añade la cantidad justa de diisocianato para reaccionar con los grupos finales en los polímeros bajos, se obtiene un polímero lineal de alto peso molecu-

30 lar que funde muy rápidamente y que puede ser hilado en filamentos que

314678

19 JU



se estiran en frío fácilmente y retienen su solubilidad original. No obstante, si se emplea un exceso de diisocianato, se obtiene un polímero enlazado transversalmente. Estos polímeros no retienen su solubilidad original y, en lugar de fundir muy rápidamente, se reblandecen gradualmente entre amplios límites. Por otra parte cuando se expulsan bajo presión no pueden ser estirados en frío reduciendo el área de su sección transversal, sino que se estiran en forma parecida a la goma. Tan pronto como cesa el estiraje ó tensión, recuperan sus dimensiones originales.

La fase final de la polimerización con diisocianato puede efectuarse en presencia ó en ausencia de disolventes ó diluyentes, y a presiones atmosféricas, superatmosférica ó subatmosférica. La reacción tiene lugar, preferiblemente, en ausencia de oxígeno ó humedad, pudiendo llevarse a cabo por ejemplo, operando bajo vacío parcial ó bajo atmósfera de un gas inerte, como p.e. nitrógeno.

Los siguientes ejemplos, en los que las partes se expresan en peso, ilustran la preparación y aplicación de los productos obtenidos según el procedimiento de la presente patente:

EJEMPLO I
=====

Una mezcla formada por 2,91 partes de hexametiléndiamina, 11,47 partes de etilénglicol (10 % en exceso) y 39,67 partes de ácido sebácico se calentó durante 2 horas a 150 °C/atm., seguido por 6 horas a 200 °C/2mm. El bajo polímero resultante, ceroso y blando, en el que los enlaces éster forman un 87 % del total de enlaces éster y amida, se trató con 2,75 partes de diisocianato de hexametileno a 176 °C durante 15 minutos, disminuyendo gradualmente la presión hasta 2mm, durante el transcurso de dicho tiempo. El producto obtenido es un polímero claro, transparente, tenaz y elástico que se reblandece a 125 °C y tiene una viscosidad intrínseca de (0,63) y

314678

19 JUN



una resistencia a la tracción de 534 g/cm² basada en las dimensiones originales (1.314 g/cm² a la rotura).

Se habrá observado que el ciclo de calentamiento total requerido para obtener dicho polímero de elevado peso molecular fue de 8,25 horas. Si no se hubiera añadido el diisocianato ó un agente similar, se hubieran requerido por lo menos cuatro días para obtener un polímero de peso molecular comparable, suponiendo, que en cada caso, ambas reacciones se hubieran llevado a cabo en la proporción de 1 Kg. aproximadamente.

10

EJEMPLO II
=====

15

20

25

Una mezcla de 50,43 partes de ácido sebácico y 17,06 partes de etilénglicol (10% en exceso) se calentó durante 2 horas a 150 °C/atm. El polímero de bajo peso molecular obtenido, en el que los grupos éster forman el 100% de los enlaces entre las unidades periódicas, era un producto blanco parecido a la cera. Un total de 3,3 partes de diisocianato de hexametiléndiamina se agitaron rápidamente con el polímero y se continuó el calentamiento a 176°C durante media hora, reduciéndose gradualmente la presión a 2 mm. El producto obtenido era un polímero tenaz, claro e incoloro que tenía todas las propiedades de un superpolímero verdaderamente lineal. Fundía rápidamente a 72°C, se estiraba en frío fácilmente, y retenía su solubilidad original, siendo soluble en cloroformo, mezclas de cloroformo y alcohol, y etilénclorhidrina. El polímero fundido tenía una viscosidad de 2,272 poises a 139°C, una viscosidad intrínseca de (0,51), y una resistencia a la tracción de 344 g/cm² basada en las dimensiones originales (478 g/cm² basado en las dimensiones a la rotura).

30

El ciclo total de calentamiento requerido para obtener este polímero fue de 8,5 horas. Por lo menos se hubieran requerido cuatro días de calentamiento, si se hubiera operado a una escala para ob-



tener un polímero de peso molecular comparable mediante un proceso ya conocido, p.e. sin un agente del tipo diisocianato.

EJEMPLO III

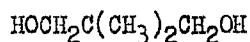
=====

5 Una mezcla de 50,43 partes de ácido sebácico y 16,81 partes de etanolamina (10% en exceso) se calentó a 150°C/atm. durante 2 horas, seguido por 6 horas a 200°C/2mm. El bajo polímero obtenido, blando y ceroso, en el que los enlaces éster formaban un 50% del total de enlaces éster y amida entre las unidades periódicas, se trató
10 con 3,3 partes de diisocianato de hexametileno durante media hora a 176°C, mientras se reducía gradualmente la presión a 2 mm. El producto obtenido era un polímero gomoso, claro y tenaz, que había perdido su solubilidad original, que se reblandecía gradualmente entre amplios límites en lugar de fundirse rápidamente, y que se alargaba en lugar
15 de estirarse en frío. La viscosidad del polímero fundido era demasiado elevada para que pudiera ser determinada. La resistencia a la tracción era de 378 g/cm² basada en las dimensiones originales, (559 g/cm² a la rotura).

EJEMPLO IV

=====

20 Una mezcla formada por 12,21 partes de etanolamina, 295 partes de pentaglicol



(10% en exceso), y 45,65 partes de ácido sebácico, se calentó durante
25 te 2 horas a 150°C/atm. seguido de 6 horas a 200°C/2 mm. El polímero blando, ceroso y blanco obtenido, en el que los grupos éster formaban un 55% de los enlaces éster y amida entre las unidades periódicas, se trató con 3 partes de diisocianato de hexametileno durante 15 minutos a 176°C, mientras se reducía gradualmente la presión a
30 mm. El producto obtenido era un polímero claro, incoloro y tenaz. La

314678

19 JU



viscosidad intrínseca no se pudo determinar ya que el polímero era insoluble después de haber sido calentado durante 2 horas a 150 °C en cresol. Otra evidencia del enlace transversal fue el hecho de que en lugar de fundir, el polímero sólo se reblandecía dentro unos amplios límites de temperatura. Tenía una resistencia a la tracción de 298 g/cm² basada en sus dimensiones originales (402 g/cm² a la rotura).

EJEMPLO V
=====

Una mezcla formada por 13,43 partes de etanolamina (10 % en exceso), 40,43 partes de ácido sebácico y 7,9 partes de la sal del ácido sebácico y la hexametildiamina, se calentó durante 6 horas a 150°C/2 mm. El polímero blando y ceroso obtenido, cuyos enlaces éster formaban el 45 % del total de enlaces éster y amida, se trató con 3,00 partes de diisocianato de hexametileno durante 15 min. a 176°C, mientras se reducía gradualmente la presión a 2 mm. El producto obtenido era un polímero tenaz, incoloro y claro que había perdido su solubilidad original. Era demasiado viscoso para determinar su viscosidad en estado fundido. En lugar de fundir rápidamente, el polímero se reblandecía dentro unos amplios límites de temperaturas, característicos de los polímeros con enlaces transversales. La resistencia a la tracción era de 197 g/cm² basada en sus dimensiones originales (306 g/cm² a la rotura).

EJEMPLO VI
=====

Una mezcla formada por 13,16 partes de ácido 6-aminocaproico, 13,43 partes de etanolamina (10 % en exceso) y 40,43 partes de ácido sebácico se calentó durante 2 horas a 150 °C/atm. seguido de 6 horas a 200°C/2 mm. El polímero blando y ceroso obtenido, cuyos enlaces éster formaban el 40 % del total de enlaces éster y amida,

314678



se trató con 3,30 partes de diisocianato de hexametileno durante 15 minutos a 170 °C, mientras se reducía gradualmente la presión a 2 mm. El producto obtenido era un polímero tenaz y elástico que se reblandecía lentamente dentro amplios límites y que había perdido su solubilidad original. Tenía una resistencia a la tracción de 162 g/cm² basada en sus dimensiones originales (288 g/cm² a la rotura).

EJEMPLO VII
=====

Se prepararon dos lotes de un polímero de bajo peso molecular según el procedimiento siguiente. Una mezcla formada por 142,72 partes de etilenglicol, 140,44 partes de etanolamina, 671,96 partes de ácido adípico y 100 partes de agua se calentó durante 2 horas a 150 °C/atm. seguido de 6 horas a 170°C/2 mm. Los dos lotes de polímero blando y viscoso, en el que los enlaces éster formaban el 75 % de los enlaces éster y amida totales, se combinan, y 1440 partes de la mezcla homogeneizada se tratan con 75 partes de diisocianato de hexametileno en un mezclador Werner y Pflüderer a 75°C durante 45 min. Mientras aún está caliente, el polímero gomoso tenaz se saca del mezclador y se corta en pequeños pedazos de forma que puedan elaborarse en una prensa molino de goma. Las hojas laminadas presentan la apariencia de goma crepe, pudiendo ser prensadas en un prensa Carver a 150°C en hojas lisas elásticas parecidas a la goma vulcanizada blanda.

Los procesos de amasado y laminado se han usado durante mucho tiempo como métodos típicos para la dispersión de agentes modificadores en la goma, derivados celulósicos y resinas alquídicas. No obstante, dichos métodos presentan ciertas dificultades cuando se aplican a poliesteramidas de alto peso molecular. Si se calientan se adhieren a los rodillos y si están fríos presentan un bajo grado de coherencia para su laminado. El problema del laminado se complica pos-



teriormente por el hecho de que los agentes modificadores no se dispersan uniformemente. Estas desventajas pueden solventarse mezclando los agentes modificadores con un polímero parcialmente formado, p. e. un polímero de bajo peso molecular mientras aún está blando y elaborable, acabando luego la polimerización con un diisocianato. Por este procedimiento, el polímero de bajo peso molecular penetra en los agentes modificadores y da lugar a un producto mucho más uniforme y firmemente ligado que si se obtienen por mezcla, en el molino, de los agentes con el producto acabado.

10 Cuando se mezclan poliesteramidas con agentes modificadores reactivos y luego se tratan con diisocianatos, se forma un nuevo tipo de polímero en el que el agente modificador se une químicamente con la poliester-amida en lugar de mezclarse meramente con ella. Como agentes modificadores reactivos pueden usarse aquellos que contienen hidrógeno reactivo, p.e. acetato celulósico, nitrato celulósico, éteres celulósicos, viscosa, caseína, soja, proteína, alcohol polivinílico y harina de madera. Cuando se emplean agentes modificadores inertes en el procedimiento, sólo actúan como agentes de relleno aunque pueden servir para mejorar ciertas propiedades de los polímeros, tales como fuerza, forma de la superficie, dureza, color y elaborabilidad, dependiendo de la naturaleza del agente modificador. Entre los agentes de relleno inactivos más importantes deben mencionarse el negro carbón, yeso, asbesto, litopón, mica, óxido de zinc, óxido de titanio, tiza, óxido de hierro rojo, magnesia y litargirio. La incorporación de agentes modificadores representativos por el procedimiento de la presente patente se describe en los siguientes ejemplos. Los ejemplos VIII a X describen esencialmente agentes modificadores inertes y los ejemplos XI y XII describen agentes modificadores reactivos.

EJEMPLO VIII
=====

Se prepararon dos partidas de polímero de bajo peso molecu-

314678



lar según el siguiente proceso: Una mezcla de 195,5 partes de etilén-
glicol, 109,9 partes de etanolamina, 723,1 partes de ácido adípico y
100 partes de agua se calentaron gradualmente hasta alcanzar los 170
°C, separando el agua por destilación. La mezcla de reacción se calen-
5 tó luego durante 2 horas a 170 °C y seguidamente durante 6 horas a
170 °C/2 mm. Se mezclaron las dos partidas de polímero de bajo peso
moleculat, blando y talcoso, en el que los enlaces éster forman hasta
un 81 % del total de enlaces éster y amida, y 1600 partes de la mez-
cla homogeneizada (índice de acidez = 29,1) se mezclaron con 240 par-
10 tes de negro aminor y 80 partes de diisocianato de hexametileno, aca-
bándose en un mezclador Werner y Pfleiderer a 200 °C durante 1 hora.
El producto obtenido era un polímero tenaz y gomoso que podía laminar-
se en hojas planas mediante cilindros compresores.

15 EJEMPLO IX
=====

Una mezcla constituida por 142,72 partes de etilén-
glicol, 140,44 partes de etanolamina, 671,96 partes de ácido adípico y 100
partes de agua, se calentaron gradualmente hasta 170 °C separando el
agua por destilación. La mezcla de reacción se calentó luego durante
20 12 horas a 170 °C y seguidamente 6 horas a 200 °C/2 mm. El producto
en esta fase era una cera fluorescente suave con un índice de acidez
de 24,3. Un total de 700 partes de esta cera, en la que los enlaces
éster formaban alrededor de un 75 % del total de enlaces éster y ami-
da, se mezclaron con 140 partes de litopón y 35 partes de diisociana-
25 to de hexametileno y se acabaron en un mezclador Werner and Pfleiderer
a 200 °C, durante un periodo de una hora. El producto obtenido era un
polímero gomoso, blanco y blando, que podía ser laminado fácilmente
en hojas.

30 EJEMPLO X
=====

Una mezcla formada por 142,72 partes de etilén-
glicol,

314678

19 JUN



140,44 partes de etanolamina, 671,96 partes de ácido adípico y 100 partes de agua, se calentó durante dos horas a 170 °C, seguido de 6 horas a 200 °C/2 mm. La cera suave y talcosa formada, tenía un índice de acidez de 24,3 y un número hidróxilo de 27,5. 660 partes de esta cera, en la que los enlaces éster formaban el 75 % del total de enlaces éster y amida, se mezclaron con 130 partes de asbesto molturado y 33 partes de diisocianato de hexametileno y se acabaron en un mezclador Werner y Pfleiderer a 200 °C durante un periodo de una hora. El polímero obtenido era un producto tenaz, elástico que podía ser laminado en hojas parecidas a la goma.

EJEMPLO XI
 =====

a) Se prepararon dos partidas de polímero de bajo peso molecular, por el siguiente proceso : Una mezcla formada por 195,5 partes de etilenglicol, 109,9 partes de etanolamina, 723,1 partes de ácido adípico y 100 partes de agua, se calentó durante 2 horas a 170 °C/atm. seguido por 6 horas a 170 °C/2 mm. Se combinaron las dos partidas del polímero cérulo, en el que los enlaces éster formaban un 81 % del total de enlaces éster y amida, y 840 partes de la mezcla homogeneizada (índice de acidez = 29,2) se mezcló con 42 partes de diisocianato de hexametileno y 2 partes de naftenato de cobalto, calentándose por un periodo de tiempo lo suficientemente largo para que empezara la reacción. Al llegar a este punto, dos porciones separadas de la mezcla se trataron como sigue :

b) Una porción que contenía 300 partes de la mezcla obtenida en a) se disolvió en 454 partes de cloroformo y luego se mezcló en un mezclador Werner y Pfleiderer con 200 partes de acetato celulósico que se había hinchado en un litro de acetona. El solvente se evaporó rápidamente y la mezcla homogénea se calentó a 200 °C durante 1 hora aproximadamente. El producto obtenido era un polímero de



alto peso molecular, tenaz, que podía laminarse ó prensarse en hojas lisas y fuertes.

5 c) La segunda porción que también contenía 300 partes de la mezcla obtenida en a), se disolvió en 454 partes de cloroformo y luego se mezcló en un mezclador Werner y Pfleiderer, con 200 partes de migajas de cuero que se habían empapado con 454 partes de cloroformo. Los solventes se evaporaron rápidamente quedando una mezcla homogénea que se calentó durante 1 hora aproximadamente. El producto final era una masa elástica y tenaz que podía laminarse en hojas. Es-
10 tas hojas prensadas daban lugar a películas parecidas al cuero.

EJEMPLO XII

=====

Una mezcla formada por 195,5 partes de etilén-glicol, 109,9 partes de etanolamina, 723,1 partes de ácido adípico y 100 partes de
15 agua, se calentó durante 2 horas a 170 °C/atm. seguido de un calentamiento a 200 °C/2 mm. durante 6 horas. El producto en esta fase era una cera blanda fluorescente con un índice de acidez de 10,4. Setecientas partes de esta cera, en la que los enlaces éster constituían cerca de 81 % del total de enlaces éster y amida, se mezclaron con 35
20 partes de diisocianato de hexametileno, reaccionando a 200 °C en un mezclador Werner y Pfleiderer, durante unos 30 minutos. En esta fase, se añadieron 140 partes de alcohol polivinílico y se continuó la polimerización durante una hora a 200 °C, ó hasta que el polímero se volvía tenaz. El material era más termoplástico que otras poliester-
25 amidas modificadas.

En los ejemplos anteriores se ha empleado por comodidad diisocianato de hexametileno como reactivo diisocianato, pero puede emplearse en su lugar cualquier diisocianato ó diisotiocianato orgánico, incluyendo los mono-iso-cianato-monoisotiocianatos, p.e. cualquier compuesto de fórmula general XCNRNCY en la X e Y se han escogido del grupo
30

314678

19



formado por el azufre y el oxígeno y R es un radical orgánico divalente. El procedimiento de la invención incluye también el uso de diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de eptilideno y los correspondientes diisotiocianatos; diisocianatos y diisotiocianatos de cicloalquileno, p. e. diisocianato de ciclopentileno, diisocianato de ciclohexileno; diisocianatos y diisotiocianatos aromáticos, p. e. diisocianato de m-fenileno, diisocianato de naftaleno y diisocianato de 4,4-difenil; diisocianatos y diisotiocianatos alifáticos-aromáticos, p. e. diisocianato de 1,4-xileno y diisocianato de 4,4'-difenileno-metano; y diisocianatos y diisotiocianatos que contengan hetero-átomos, tales como



Los diisocianatos y diisotiocianatos preferidos son los del tipo OCN-R-NCO y SCN-R-NCS , en los que R representa radicales hidrocarburo divalentes saturados con una longitud de cadena de al menos, 2 átomos de carbono. Los derivados preferidos son los de polimetileno.

Si bien se prefiere los diisocianatos y diisotiocianatos por su mayor disponibilidad y la prontitud con que reaccionan, el procedimiento de la patente es genérico para los compuestos del tipo $\text{R}(\text{NCX})_z$ en que X es oxígeno ó azufre, p. e. un anfígeno de peso atómico inferior a 33, y z es un entero mayor que la unidad, incluyendo compuestos poseedores de, al menos, un grupo isocianato ó isotiocianato. El procedimiento de la patente incluye asimismo el uso de poliisocianatos y poliisotiocianatos, p. e. triisotiocianato de benceno-1, 2,4 y 1,2,2-triisocianatobutano.

El bajo polímero sobre el cual actúa el diisocianato ó diisotiocianato, se obtiene a partir de los productos consistentes en un



ácido dicarboxílico dibásico ó de un derivado del mismo formador de éster, p. e. un haluro, anhídrido ó un éster con un alcohol monohídrico volátil con un compuesto esterificable bifuncional complementario en el que, al menos, una función es un alcohol.

5 Puede emplearse cualquier ácido carboxílico dibásico ó de un derivado del mismo formador de éster, sobre los que actúa el disocianato, tales como los ácidos, carbónico, malónico, succínico, maleico, glutárico, subérico, azelaico, β -metil adípico hexahidrotetartálico, difénico, p-feniléndiacético, tiodibutírico, acetoadicarbóxico, diglicólico, pimélico, undecanoico, isoftálico, brasílico, 6-acetoundecanoico y 4-acetopimélico y los anhídridos, haluros ácidos, medio-ésteres y diésteres.

15 Los ácidos dibásicos preferidos son los de fórmula HOOC-R-COOH en los que R representa un radical hidrocarburo divalente saturado con una longitud de cadena de, al menos, 4 átomos de carbono.

El segundo componente esencial del polímero de bajo peso molecular es el compuesto esterificable bifuncional complementario con un grupo alcohol, la otra función es alcohólica ó amino. Pueden emplearse por tanto los glicoles y los amino alcoholes.

20 Cualquier glicol puede ser empleado en la formación de un bajo polímero incluyendo además de los que se han indicado en los ejemplos, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el pentametilenglicol, el hexametilenglicol, el decametilenglicol y la N-N-dietanolamina.

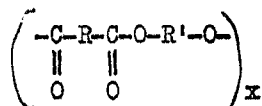
25 Puede emplearse cualquier aminoalcohol con al menos un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno amínico, incluyendo los aminoalcoholes aromáticos, p. e. p-hidroximetilbencilamina, 4-hidroximetil-4-amino metildifenil y alcoholes p-aminofeniletíl; alcoholes amino alifáticos, p. e. 5-aminopentanol-1; 6-amino-5-metilhexanol-1, 30 4(p-aminofenil)ciclohexanol, hidroxietoxietilamina, y N-(β -aminoetil)-N(ω -hidroxihexil)-anilina.



Los aminoalcoholes preferidos son los de fórmula HO-R-NH₂ en la que R representa radicales hidrocarburo divalentes saturados con una longitud de cadena de al menos 2 átomos de carbono. Aminoalcoholes pertenecientes a este grupo son los siguientes: etanolamina, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 6-aminohexanol y 10-aminodecanol.

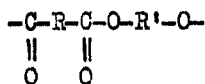
El término polímero connota un cierto mínimo total de las longitudes de los radicales del ácido carboxílico dibásico y del glicol ó amino-alcohol. La longitud del radical del ácido es el número de átomos en la cadena comprendidos entre los carbonos carboxílicos, incluidos éstos. La longitud del radical del glicol es el número de átomos en la cadena comprendidos entre los oxígenos hidroxílicos, incluidos éstos. La longitud del radical del aminoalcohol es el número de átomos comprendidos entre el nitrógeno amino y el oxígeno hidroxílico, incluidos éstos. Así en el polímero

15



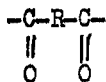
La unidad estructural es

20



y su unidad de longitud es la suma de las longitudes del radical ácido cuyo residuo en el polímero es

25



y del glicol cuyo residuo en el polímero es



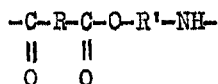
30

Similarmente la unidad estructural de un polímero obtenido

314678



de un ácido dibásico y un amino alcohol es



5 cuya unidad de longitud es la suma de la longitud de los radicales ácido y amino alcohol. La unidad de longitud, así definida del polímero es al menos siete.

Facultativamente como componentes bifuncionales pueden incluirse las diaminas, los amino ácidos y los hidroxí ácidos.

10 Puede emplearse cualquier diamina que contenga al menos un átomo de hidrógeno unido a cada átomo de nitrógeno amino. Las diamidas preferidas tienen por fórmula $\text{NH}_2\text{R}'\text{NH}_2$ en la que R representa radicales hidrocarburo divalentes saturados con una longitud de cadena de al menos dos átomos de carbono, p. e. etiléndiamina, hexametilendiamina, 3-metilhexametilendiamina y decametilendiamina. No obstante
15 también pueden usarse diaminas aromáticas tales como la m-fenilendiamina.

Puede emplearse cualquier ácido monohidroxi monocarboxílico o polimerizable ó un derivado de los mismos formador de éster. Los
20 hidroxí-ácidos preferidos son los de fórmula HO-R-COOH en la que R representa radicales divalentes hidrocarburo saturado, p. e. los ácidos 6-hidroxicaproico, 10-hidroxidecanoico y 12-hidroxisteárico.

Puede emplearse cualquier ácido monoaminomonocarboxílico ó sus derivados formadores de éster, incluyendo los ácidos 6-aminocaproico, 9-aminononanoico y 11-aminoundecanoico y los ácidos 12-amino-
25 esteárico, caprolactama, etc.

Una ventaja principal del procedimiento de la presente patente es que la adición de pequeñas cantidades de diisocianato a un polímero de bajo peso molecular sirve para acortar grandemente el
30 tiempo necesario para producir un polímero de elevado peso molecular

314678



tenaz y elástico, desde un periodo de varios días a un periodo razonable y prácticamente comercial de ocho horas. La diferencia en el tiempo de reacción se vuelve mayor cuando se incrementa la escala de producción. Cuando se opera con partidas que sobrepasan a 1360 g.,
5 se necesita más de una semana para obtener un producto de alto peso molecular según los procedimientos ya conocidos. El procedimiento de la presente patente, por otra parte, puede llevarse a cabo casi tan rápidamente en gran escala como en pequeña escala.

10 Los productos obtenidos con el procedimiento de esta patente duran más que los preparados según métodos ya conocidos. Los polímeros enlazados transversalmente tienen otra ventaja que es la de que admiten una gran cantidad de plastificante sin pérdidas en su resistencia a la tracción.

15 Los polímeros tenaces de alto peso molecular, obtenidos según el procedimiento de esta patente son particularmente apropiados para la producción de filamentos, cerdas, películas, tubos, agentes de recubrimiento, p.e. para vestidos, papel, cuero, madera, metal y alambre (como aislante eléctrico). Además, pueden adaptarse bien para ser usados en la fabricación de intercalaciones para cristales
20 de seguridad ya que pueden modelarse en hojas claras, tenaces y elásticas que se adhieren fuertemente al vidrio.

En estos y otros usos, los polímeros pueden mezclarse con otros polímeros, resinas, plastificantes, agentes de relleno, colorantes, etc. ya sea antes ó después del proceso de acabado final con
25 diisocianato, como se ha indicado en ciertos ejemplos.

El término "lineal" tal como se usa en esta memoria implica sólo aquellos polímeros obtenidos a partir de reactivos bifuncionales. Las unidades estructurales de tales productos están enlazadas de extremo a extremo y en forma de cadena. Dicho término excluye las
30 estructuras poliméricas tridimensionales, así como las que aparecen



en polímeros derivados de triaminas, alcoholes trihídricos ó ácidos tribásicos.

El término "ácido dicarboxílico dibásico" en las reivindicaciones incluye también los derivados del mismo formadores de éster, ya que éstos son equivalentes en la presente situación en cuanto el polímero es el mismo, ya se derive de un ácido ó de un derivado de éste.

El término "reactivo bi-funcional complementario" se emplea para definir el material que reacciona con el ácido dibásico ó un derivado del mismo para formar el polímero. El término "hidrógeno activo" se usa para definir el hidrógeno en un compuesto orgánico unido a oxígeno, nitrógeno, azufre, etc.

N O T A

=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción :

1. - Procedimiento mejorado para convertir polímeros de bajo peso molecular, en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por calentar a la temperatura de reacción un compuesto orgánico que posea como únicos grupos reactivos una pluralidad de grupos -N₂X, en los que X es un anfígeno de peso atómico inferior a 33, con un material polimérico lineal que posea una unidad de longitud de al menos siete y enlaces éster periódicos en una proporción de un 40 % a un 100 % de los enlaces que unen las unidades estructurales del polímero, habiéndose preparado dicho polímero a partir de compuestos bifuncionales tales como un ácido carboxílico dibásico y un reactivo bi-funcional complementario uno de cuyos grupos funcionales es un grupo hidróxilo y el otro es un grupo funcional escogido de la clase que consta del grupo hidróxilo y del grupo amino portador de hidrógeno.

2. - Procedimiento mejorado para convertir polímeros de



bajo peso molecular, en polímeros de alto peso molecular, caracteri-
zado por calentar a la temperatura de reacción un éster polimérico
lineal que posea grupos éster del ácido carboxílico, intralíneales y
periódicos en una proporción de 40 % a 100 % de los enlaces que unen
5 las unidades estructurales del polímero y que posea una unidad de lon-
gitud de al menos siete, con un compuesto orgánico que posea como úni-
cos grupos reactivos una pluralidad de grupos -NCX en los que X es un
amfígeno de peso atómico inferior a 33.

3. - Procedimiento para convertir polímeros de bajo peso
10 molecular, en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por ca-
lentar a la temperatura de reacción un poliéster-poliamida que posea
una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del ácido car-
boxílico, intralíneales y periódicos y grupos carbonamido, estando
presentes los grupos éster periódicos en una proporción de 40 % a 100
15 % de la cantidad total de grupos éster y carboamido, con un compuesto
orgánico que posea como únicos grupos reactivos una pluralidad de gru-
pos -NCX en los que X es un amfígeno de peso atómico inferior a 33.

4. - Procedimiento según la reivindicación 3, caracteriza-
do en que la temperatura está comprendida entre 75° y 300°C.

5. - Procedimiento mejorado para convertir polímeros de ba-
20 jo peso molecular en polímeros de alto peso molecular, caracterizado
por calentar a la temperatura de reacción un poliéster-poliamida que
posee una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del áci-
do carboxílico, intralíneales y periódicos y grupos carbonamido, es-
25 tando presentes los grupos periódicos éster en una proporción de un
40 % a 100 % de la cantidad total de grupos éster y carbonamido, con
un diisocianato orgánico que sólo posee grupos -NCO como grupos reacti-
vos.

6. - Procedimiento mejorado para convertir polímeros de ba-
30 jo peso molecular en polímeros de alto peso molecular caracterizado



314678

por calentar a la temperatura de reacción un poliéster-poliamida de bajo peso molecular que posee una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del ácido carboxílico intralineaes y periódicos y grupos carbonamido, estando presentes los grupos periódicos éster en una proporción de 40 % a 100 % de la cantidad total de grupos éster y carbonamido, con un 3 a 7 % de un compuesto orgánico que solo posee como grupos reactivos, dos grupos -NCX en los que X es un amfígeno de peso atómico inferior a 33.

7. - Procedimiento mejorado para convertir polímeros de bajo peso molecular en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por calentar a la temperatura de reacción un poliéster-poliamida lineal de bajo peso molecular con una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del ácido carboxílico intralineaes y periódicos y grupos carbonamido, estando presentes los grupos éster periódicos en una proporción de 40 % a 100 % de la cantidad total de grupos éster y carbonamido, con un compuesto orgánico que sólo posee como grupos reactivos dos grupos -NCX en los que X es un amfígeno de peso atómico inferior a 33, hasta que el producto se vuelve sustancialmente insoluble pero todavía es fusible.

8. - Procedimiento para convertir polímeros de bajo peso molecular en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por calentar a la temperatura de reacción un polímero lineal que posea una unidad de longitud de al menos siete y contenga hidrógenos activos y enlaces éster del ácido carboxílico en una proporción de 40 % a 100% de los enlaces que unen las unidades estructurales del polímero, con un compuesto orgánico que como grupos reactivos sólo posee dos grupos -NCX en los que X es un amfígeno de peso atómico inferior a 33.

9. - Procedimiento para convertir polímeros de bajo peso molecular, en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por calentar a la temperatura de reacción un compuesto de fórmula :

314678

19



R (NCX)₂

5 en el que R es un radical hidrocarburo divalente con una longitud de
cadena de al menos dos átomos de carbono y X es un amfígeno de peso
atómico inferior a 33, con un material polimérico lineal con una uni-
dad de longitud de al menos siete y enlaces éster periódicos en una
proporción de un 40 % a un 100 % de los enlaces que unen las unida-
des estructurales del polímero, habiéndose preparado dicho polímero
a partir de compuestos bifuncionales tales como un ácido carboxílico
dibásico y un reactivo bifuncional complementario en el que uno de
10 los grupos funcionales es un grupo hidróxilo, y el otro grupo funcio-
nal se ha escogido de la clase constituida del grupo hidróxilo y del
grupo amino portador de hidrógeno.

10. - Procedimiento para convertir polímeros de bajo peso
molecular en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por ca-
15 lentar a la temperatura de reacción un compuesto orgánico que posee
una pluralidad de grupos -NCX en los que X es un amfígeno de peso ató-
mico inferior a 33, pero que por otra parte está libre de grupos reac-
tivos, con una composición que contiene un material polimérico lineal
que posee una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del
20 ácido carboxílico, intralineales y periódicos en una proporción de un
40 % a 100 % de los enlaces que unen las unidades estructurales del
polímero, habiéndose preparado dicho polímero a partir de compuestos
bifuncionales tales como un ácido carboxílico dibásico y un reactivo
bifuncional complementario en el que uno de los grupos funcionales es
25 un grupo hidróxilo y el otro grupo funcional se ha escogido de la cla-
se que comprende el grupo hidróxilo y el grupo amino portador de hi-
drógeno, conteniendo también dicha composición un agente modificador
orgánico polimérico provisto de grupos con hidrógeno activo.

11. - Procedimiento para convertir polímeros de bajo peso
30 molecular, en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por ca-

314678



lentar a la temperatura de reacción un compuesto orgánico que posee una pluralidad de grupos -NCX, en los que X es un anfígeno de peso atómico inferior a 33, pero que por otra parte está libre de grupos reactivos, con una composición que contiene un material polimérico lineal que posee una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del ácido carboxílico, intralineales y periódicos en una proporción de 40 % a 100 % de los enlaces que unen las unidades estructurales del polímero, habiéndose preparado dicho polímero a partir de compuestos bifuncionales tales como un ácido carboxílico dibásico y un reactivo bifuncional complementario en el que uno de los grupos funcionales es un grupo hidróxilo y el otro grupo funcional se ha escogido de la clase que comprende el grupo hidróxilo y el grupo amino portador de hidrógeno, conteniendo también dicha composición un modificador inerte.

12. - Procedimiento para convertir polímeros de bajo peso molecular, en polímeros de alto peso molecular, caracterizado por calentar a la temperatura de reacción un diisocianato orgánico que posea dos grupos -NCO como únicos grupos reactivos, con un poliéster-poliámida de bajo peso molecular que posea una unidad de longitud de al menos siete y grupos éster del ácido carboxílico, intralineales y periódicos y grupos carbonamido, estando presentes los grupos éster en una proporción de 40 % a 100 % de la cantidad total de grupos éster y carbonamido, habiéndose preparado dicho poliéster-poliámida a partir de ácido carboxílico dibásico, un glicol y un amino alcohol.

13. - Procedimiento mejorado para convertir polímeros de bajo peso molecular, en polímeros de alto peso molecular.

Esta memoria consta de veintitrés páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 19 JUN 1965

P. A.