



Case 3-2480

346.190

346190

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIMEROS ELASTICOS"  
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en  
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de elastómeros lineales, de plásticos obtenibles por este procedimiento y su empleo para preparar productos y revestimientos elásticos.

5. Sabido es, que compuestos hidroxílicos modificados por diisocianatos con grupos terminales NCO- en disolventes de alta polaridad como por ejemplo, la dimetilformamida, reaccionan con diaminas, obteniéndose soluciones de polímeros virtualmente lineales, que pueden ser elaborados para productos elásticos. Sin embargo, tales plásticos
- 10.

**POOR  
QUALITY**



346190

- presentan las desventajas de que, sin adición de estabilizantes, son relativamente poco resistentes a la luz y/o a los gases de escape, o sea, que amarillean rápidamente bajo la acción de los rayos solares o bien de las radiaciones ultravioleta y de los gases de escape y, por lo tanto, experimentan con frecuencia un fuerte desmérito de sus propiedades mecánicas. Por lo demás, con un procedimiento similar y utilizando diisocianatos alifáticos en lugar de aromáticos, se obtienen plásticos elásticos más resistentes de análoga estructura; no obstante, estos poseen peores propiedades elásticas y además son difícilmente solubles en los disolventes de alta polaridad como por ejemplo, la dimetilformamida, necesarios para su elaboración y conformado. Otro inconveniente de los plásticos preparados con diisocianatos, tanto aromáticos como alifáticos, es que sus soluciones, a causa de la posibilidad ya existente de reticulación, debida a la formación de grupos de biuret y/o alofanato, tienen tendencia a la gelificación, lo cual dificulta su elaboración técnica.
20. Se sabe además, que el éster del ácido bis-clorofórmico de macroglicoles, con pesos moleculares desde 500 hasta 5000 en solución, reaccionan con un exceso de diaminas, lo que se denomina en lenguaje técnico como "encubrimiento". Los pre-polímeros así obtenidos que presentan
25. por cada molécula, dos grupos amino terminales primarios o secundarios, se hacen reaccionar luego con com-



## 346190

- puestos bifuncionales de bajo peso molecular, que pueden reaccionar con hidrógeno activo, con lo cual, en esencia, se forman plásticos lineales que pueden ser conformados como fibras elásticas o bien como láminas,
5. Esta última transformación se denomina también lenguaje técnico como "alargamiento de cadena". Ciertamente, tales productos así preparados, que por sí satisfarían exigencias textiles, presentan el inconveniente de ser difícilmente solubles o totalmente insolubles, aún en caliente, en disolventes de elevada polaridad como la dimetilformamida, con lo que, para preparar soluciones de hilado solo entran en consideración los disolventes poliámídicos ácidos, corrosivos y fisiológicamente agresivos, como son el m-cresol o el ácido fórmico.
  10. Como que para las aplicaciones textiles, los plásticos con puntos de fusión superiores a 170° C, se entienden ventajosamente por encima de 200°C, la elaboración de estos productos en fusión presenta grandes dificultades a causa de la conocida inestabilidad
  15. térmica de la agrupación uretano a temperaturas superiores a 200° o aún también a temperaturas inferiores, en presencia de trazas de ácido, porque una mínima descomposición térmica da lugar a indeseables pérdidas de propiedades mecánicas, casi siempre acompañadas de una decoloración.
  20. pañadas de una decoloración.
  - 25.



# 346190

Entonces se encontró con sorpresa, que se obtienen plásticos con mejores propiedades elásticas. haciendo reaccionar el éster del ácido bis-cloro-fórmico encubierto con compuestos de bis-hidracida y de macrogli-

- 5. coles de peso molecular superior a 400 y, en esencia, grupos hidroxilo terminales, con compuestos bifuncionales de bajo peso molecular, los cuales pueden reaccionar con los grupos hidracida.

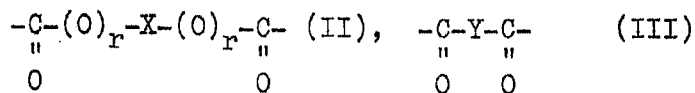
- 10. Por esto, son objeto esencial de la presente invención, polímeros elásticos lineales con una viscosidad inherente mínima de 0,5 que esté construida por la repetida serie de elementos de estructura básicos de la fórmula general I



- 15. en la que

A representa un radical divalente de un radical polibásico, eventualmente alifático, homocíclico y heterocíclico que presente oxiacido de carbono y

- 20. Z uno de los dos radicales de fórmulas II y III



en las que



346190

- X es un radical divalente de hidrocarburo alifático, en esencia, de cadena lineal, cuyo compuesto base  $HXH$  tiene un peso molecular de 400 hasta 5000 y un punto de fusión menor de  $70^{\circ}C$ , y cuya cadena puede ser interrumpida mediante por lo menos, dos cadenas de heteroátomos O y S separados por átomo C y presentar un grupo carbonilo en posición próxima al oxígeno, con lo cual la cadena puede ser sustituida por fluor o cloro o un alquilo inferior.
- 5.
- 10.
- Y es: (a), un grupo alquileo de cadena recta, conteniendo a lo sumo 12 átomos de carbono; grupos conteniendo 5 a 8 átomos de carbono, grupos cicloalquileo, fenileno, felino-U-fenileno en el que U representa  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ; grupo alquilideno con 8 átomos de carbono como máximo o ciclialquilideno con 5 a 8 átomos de C; grupo bis-fenileno o naftileno en los que los grupos citados pueden ser sustituidos por un alquilo inferior, fluor, cloro o por el grupo carboxilo, o bien: (b),  $-NH-R-NH-$ , en el que R es un grupo alquileo conteniendo 2 hasta 12 átomos de carbono, un grupo omega, omega'-xilileno o el grupo metilen-ciclohexilen-metileno, o bien: (c),  $-O-R'-O-$  en el que R' es un grupo al-
- 15.
- 20.
- 25.



# 346190

quileno conteniendo de 2 a 12 átomos de carbono, o el grupo metilen-ciclohexilen-metileno o bien (d): un grupo 1,4-piperazino-diilico y

5. r significa 0 o 1, en promedio respecto a todo el polímero, sobre un radical  $\begin{matrix} \text{---C---Y---C---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$ , n radicales

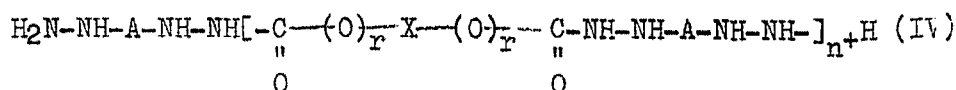
$\begin{matrix} \text{---C---(O)}_r\text{---X---(O)}_r\text{---C---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$ , están en esencia, estadísticamen-

te repartidos y

10. n representa un número natural de 0,5 a 5, así como su empleo para la fabricación de hilos elásticos, láminas y recubrimientos.

El procedimiento para fabricar estos polímeros se caracteriza porque una mezcla de bis-hidracidas de la

15. fórmula general IV



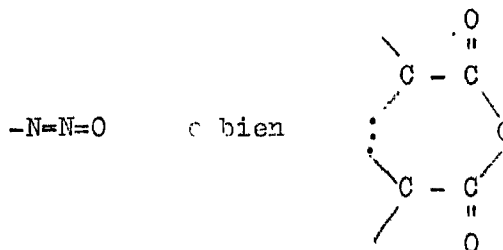
en la que

20.  $n^+$  significa cero o un número natural y en el cual los símbolos A, X y r tienen la significación anterior, dada para las fórmulas I y II y en cuya mezcla, la media aritmética de la  $n^+$  es igual a  $n$ , reacciona con un compuesto bifuncional introductor del radical  $\begin{matrix} \text{---C---Y---C---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$  que presenta dos



# 346190

grupos iguales o distintos de los grupos -C-halógeno,



5.

y en el que Y tiene el significado que se indica antes, bajo la fórmula III, en proporción de moles de 1:1 aproximadamente, a temperaturas de - 20 hasta +80°C.

10.

A continuación, además, como alquilo inferior se entiende un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono.

En la fórmula general I significan:

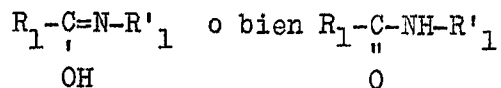
A el radical divalente acilo de un oxiácido polibásico del carbono en el que se entiende como ácido una

15.

sustancia en el sentido de Bronstedt. Además, no es esencial que predomine una u otra forma tautómera; por ejemplo, es indiferente que el ácido que sirve de base al radical acilo  $R_1-C=N-R'_1$  exista en

20.

cualquiera de las dos fórmulas tautómeras





346190

- Como ácidos que disponen de radicales acilo apropiados para las bis-hidracidas, se citan a continuación las que pueden aplicarse para preparar las materias plásticas según la invención: ácido carbónico, ácidos dicarboxílicos alifáticos como el ácido oxálico, ácido adipínico, ácido sebácico, ácidos dicarboxílicos aromáticos como el ácido isoftálico: ácidos dicarboxílicos heterocíclicos como los ácidos furano-2,5-dicarboxílico, tiofeno-2,5-dicarboxílico, piridin-2,5-dicarboxílico, así como oxiácidos de azinas tales como los derivados de 2,4-dihidroxi-s-triazina, o de las orto, meta y para-diazinas como 2,4-dihidroxi-6-alquil-s-triazina, 2,4-dihidroxi-6-monoalquilamino-s-triazina, 2,4-dihidroxi-6-dialquilamino-s-triazina, 2,4-dihidroxi-6-alcoxi-s-triazina, 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazina, 2,4-dihidroxi-6-dialquilamino-1,3-diazina, 2,5-dihidroxi-1,4-diazina, 2,4-dihidroxi-5-cloro-6-dialquilamino-1,3-diazina, 1,4-dihidroxi-naftalazina y 2,4-dihidroxi-quinazolina.
- Además, entran también en consideración ácidos oxicarboxílicos heterocíclicos, como por ejemplo, Acido 2-hidroxipirimidin-5-carboxílico, así como compuestos dihidroxílicos cuyos grupos hidroxílicos están en distintos anillos, por ejemplo, dihidroxi-di-s-triazina, como N,N'-bis-(4-hidroxi-6-dialquilamino-s-triazinil-(2))-alquilendiamina, o bien, -piperazina, así como los compuestos diazínicos análo-



346190

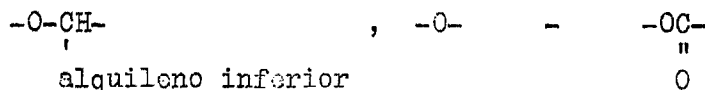
gos como suministradores de acilo.

X, en la fórmula general II significa en esencia, un radical de hidrocarburo divalente, saturado, alifático, no ramificado, cuyo compuesto fundamental HXH funde por debajo de 70°C, con preferencia por debajo de 50°C

5. y posee un peso molecular de 400 hasta 5000, ventajosamente de 800 hasta 3000 y en cuyo radical de hidrocarburo, cada duodécimo o, como máximo cada segundo grupo metileno, esta sustituido, con preferencia por uno de los siguientes grupos -CH=C-,
- 10.



- 15.
- $$\begin{array}{ccccccc} & & \text{alquilo inferior} & & \text{CH}_3 & & \\ & & | & & | & & \\ -\text{CH}- & , & -\text{CH}-\text{CH}- & , & -\text{C}- & , & -\text{S}- \\ | & & | & & | & & \\ \text{alquilo inferior} & & \text{alquilo inferior} & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

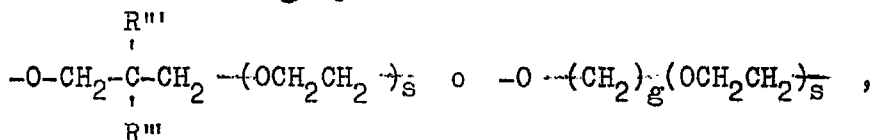


20. y cuyo radical de hidrocarburo, con preferencia especial, por elementos constitutivos iguales o diferentes, que corresponden por lo menos a una de las fórmulas:

- 25.
- $$\begin{array}{ccc} & \text{R}''' & \text{R}''' \\ & | & | \\ -\text{OC}-\text{R}'-\text{CO}-\text{CH}-\text{R}''-\text{CH}-, & -\text{OCR}'-, & -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} \text{ (OCH}_2\text{CH}_2)_s, \\ \text{"} & \text{"} & | \\ \text{O} & \text{O} & \text{CH}_3 \end{array}$$



346190



- en los que R' representa un radical alquileo con 4 hasta 12 átomos de carbono, R'' la unión directa o un radical alquileo de 1 a 10 átomos de carbono y R''' hidrógeno o el grupo metilo, siendo g un número positivo de 3 hasta 6, con lo cual X está exento de las series de átomos C-S-C-S-C, C-S-C-O-C y C-O-C-O-C y las figuras existentes en X son, todo lo más, átomos de carbono asimétricos, en esencia, con distribución estadística.
10. X es especialmente, un puro radical de hidrocarburo como el radical atáctico de propileno o el radical de poliisobutileno.
15. Además, X puede representar un radical poliéter, como por ejemplo, los radicales de los homopolímeros preparados del modo consabido, partiendo del etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, exametilenglicol, así como copolímeros de los citados glicoles.
20. Además, se consideran como X los radicales de poliéter preparados por procedimientos conocidos, como son los politioéteres<sup>de</sup> tiodiglicol, obtenidos por condensación consigo mismo o con otros polialcoholes.

Como ejemplos para radicales de poliéster apropiados,





346190

éter poliexametilenglicólico y sus copolímeros.

Entre los radicales de poliétertioéter que X puede significar, cuentanse, por ejemplo, los que <sup>se</sup>derivan de los polioxitioetilenglicoles de la Patente Americana 3.044.987,

5. así como de la patente suiza nº 404.959.

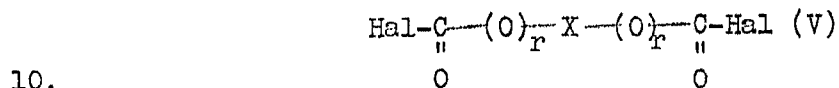
- En la fórmula general III, Y significa un radical alquileno no ramificado o ramificado, presentando la cadena no ramificada, de 1 a 12 átomos de carbono, como los radicales metileno, 1,2-etileno, 1,2- y 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1-metilbutilen-(1,4)-, 1,1,3-trimetilbutilen-(1,4)-, 1,3,3-trimetilbutilen-(1,4), 2-ter.butilbutilen-(1,4), 1,6-exileno, 1,8-octileno, 1,12-dodecileno, un radical cicloalquileno con 5 hasta 8 átomos de carbono en el anillo, como por ejemplo, un radical ciclopentadieno o cicloexadieno, fenileno, difenilenéter, difeniltioéter, difenilsulfónico, un radical difenilalcano geminal, a lo sumo, con 20 átomos de carbono, un radical difenilcicloalcano geminal con 17 hasta 19 átomos de carbono, un radical difenileno o bien naf-taleno pudiendo dichos radicales tener como sustituyentes: fluor, cloro, radicales alquílicos inferiores, con preferencia 1-3 átomos de Cl, como por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, carboxilo, Además, Y puede ser un radical divalente de un diaminoalcano -HN-R-NH- o de un glicol -O-R'-O-, cuyo grupo R o R'
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



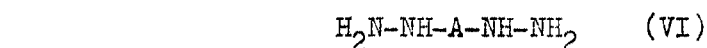
346190

que unen los átomos de nitrógeno o bien los de oxígeno, es un grupo alquileo conteniendo hasta 2 átomos de carbono o bien, un grupo metileno-ciclohexano-metileno o también, en el caso de R un grupo omega,omega'-xileno.

5. Los prepolímeros de bis-hidracidas de fórmula IV se preparan, por molécula, a -20 hasta +100°C, con preferencia de 0 a 40°C, a partir de n moles por lo menos, de un bis-halogenuro de la fórmula



en la que Hal significa un átomo de halógeno, con preferencia, cloro y X, r y n tienen la significación dada anteriormente y n + 1 moles por lo menos, de una bis-hidracida de un oxiácido polibásico del carbono de la fórmula VI que presenta, eventualmente, radicales alifáticos, homocíclicos y heterocíclicos:



en la que A tiene la significación antes citada.

20. Por lo general en cada caso de peso molecular más elevado del bis-halogenuro de la fórmula V, o sea, para pesos moleculares de 2500 a 5000, es preferible escoger n entre 0,5 y 1,5; si por el contrario, el peso molecular del halogenuro citado, está entre 800 y 2500, conviene escoger n entre 1 y 3, con preferencia entre 1 y 2,5.



346190

- Esta reacción se efectúa en solución y, eventualmente, en presencia de aceptor de ácido, con preferencia con un conjunto de aparatos resistentes a la corrosión, Como disolventes son apropiados los usuales disolventes orgánicos inertes. Al utilizar los disolventes prácticamente neutros, tales como éteres por ejemplo, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano; hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloroetileno; sulfonas, por ejemplo, tetrametilensulfona, se recomienda el empleo de aceptores de ácidos tales como las bases terciarias usuales, por ejemplo, trietil amina, piridina, N-etilmorfolina; junto a estos entran en consideración, también, aceptores de ácidos inorgánicos, como los carbonatos o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, carbonato cálcico o hidróxido sódico. Utilizando los disolventes preferidos, débilmente ácidos, del tipo amida de ácido, por ejemplo, amida del ácido exametilfosfórico, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, tetrametilurea, la adición de un aceptor de ácido no es imprescindiblemente necesaria, pues a veces perjudica al color del polímero que se separa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En ventajoso disolver previamente 1 mol de bis-hidracida o bien una mezcla de bis-hidracidas de la fórmula VI en uno de los disolventes antes citados, con preferencia dimetilacetamida o N-metilpirrolidona y, a una temperatura entre 0 y 40°, añadir, agitando bien, 0,5 hasta
- 25.



346190

- 0,75 moles de un bis-cloruro de ácido de la fórmula V, en caso de mayores adiciones con refrigeración, de tal modo que la temperatura no pase de 100°, con preferencia de 40°. La velocidad de las adiciones, mientras se conserve
5. la temperatura interna prescrita, no es crítica y el tiempo de adición puede ser de pocos segundos hasta varias horas. Tampoco es crítica la cantidad empleada de disolvente, mientras quede garantizada la disolución total de bis-hidracida. Como base valiosa y práctica, el peso del disolvente, es por lo menos, de 10 a 20 veces el peso de la bis-hidracida. Así precisamente, se obtienen soluciones hilables de polímeros que después no deben concentrarse ni diluirse.
- 10.
15. Como materias primas iniciales de la fórmula VI, entran en consideración las bis-hidracidas siguientes por sí solas o en mezclas, por ejemplo, di-hidracidas alifáticas como carbo-di-hidracidas, oxal-dihidracidas, adipindihidracidas, piridin-2,5-dicarbodihidracida; dihidracidas de hidroxiacidos de la s-triazina, como 2,4-dihidrazino-s-triazina,
20. 2,4-dihidrazino-6-metil-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-etil-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-propil-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-ciclohexil-5-triazina, 2,4-dihidrazino-6-fenil-s-triazino, 2,4-dihidrazino, 2,4-dihidrazino-6-bencil-s-triazina,
25. 2,4-dihidrazino-6-amino-5-triazina, 2,4-dihidrazino-6-metilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-etilamino-s-tria-



346190

- zina, 2,4-dihidrazino-6-propilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-isopropilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-butilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-pentilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-octilamino-s-triazina, 2,4-
5. dihidrazino-6-dodecilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-estearilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dimetilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dietilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-diisopropilamono-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dibutilamino-s-
10. -triazina, 2,4-dihidrazino-6-diexilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dioctilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-didodecilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-diestearilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dialilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-dibencilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-moforlino-s-
15. -triazina, 2,4-dihidrazino-6-dicloroexilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-anilino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-N-metil-N-fenilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-N-etil-N-fenilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-difenilamino-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-hidroxi-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-
20. -metoxi-s-triazina, 2,4-dihidrazino-6-etoxi-s-triazina, dihidracidas de oxiácidos de las orto-, meta o para-diacinas, como por ejemplo, 2,4-dihidrazino-6-dimetilamino-1,3-diazina, 2,4-dihidrazino-6-dibutilamino-5-cloro-1,3-diazina, 2,4-dihidrazino-6-N-metil-N-fenilamino-1,3-diazina, 2,4-dihidrazino-
25. -6-N-metil-N-bencil-1,3-diacina, 2,4-dihidrazino-6-N-metil-N-



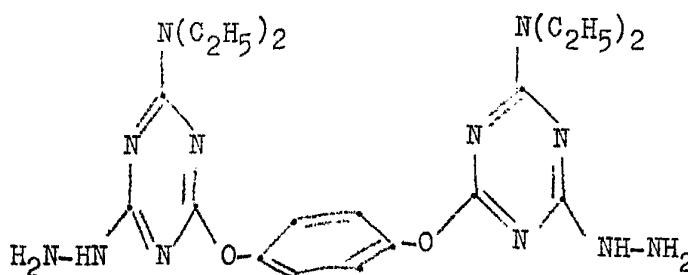
346190

- ciclohexil-N-1,3-diazina, 1,4-dihidrazinonaftalazina, 2,3-dihidrazinoquinoxalina, 2,5-dihidrazino-1,4-diazina, 3,5-dihidrazino-1,2,4-triazina, así como los compuestos preparados según el procedimiento descrito en Bull, France 5. 1959, p. 1793-1798: 2,4-dihidrazino-6-fenil-m-diazina, 2,4-dihidrazino-6-metil-m-diazina, 2,4-dihidrazino-6-bencil-m-diazina, 2,4-dihidrazino-5-metil-6-fenil-m-diazina.

10. Además, pueden considerarse también las hidrazinas de ácidos oxicarboxílicos, como por ejemplo, 2-hidrazino-1,3-diazin-5-carboxihidrácida, 2-dimetilamino-3-hidrazino-quinoxalin-6-carboxihidrácida, cuya obtención se realiza por los procedimientos usuales.

15. En lugar de las dihidrazino-s-triazinas o bien -s-diazinas mononucleares descritas anteriormente, también son especialmente apropiadas las dihidrazino-di-s-triazinas polinucleares cuyas fórmulas son, por ejemplo:

20.

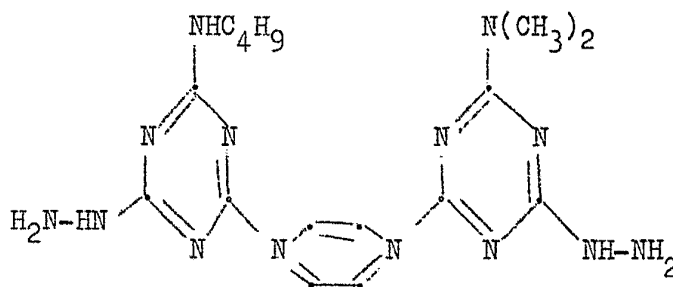


25.

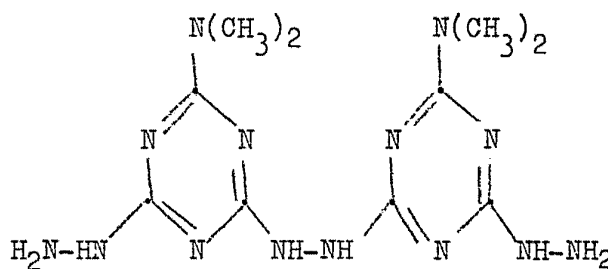


# 346190

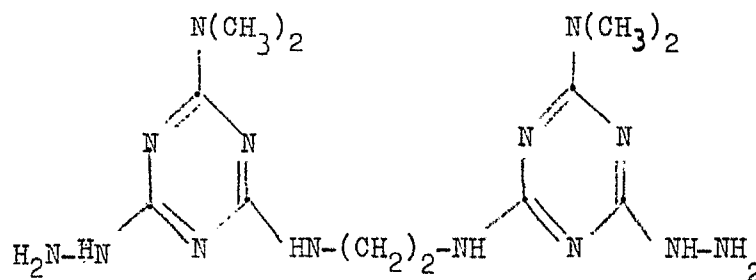
5.



10.



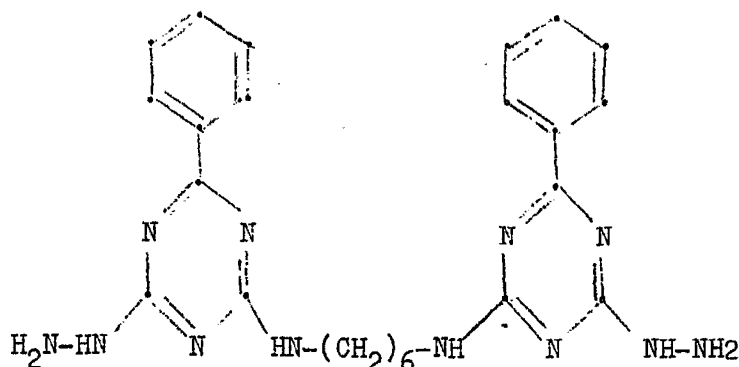
15.





346190

5.



- Las bis-hidrazidas de la fórmula 6 son, en parte,
10. conocidas y pueden ser preparadas según los métodos usuales, a partir de los correspondientes derivados de ácido apropiados, como ésteres o, en especial, cloruros. La hidrazida de ácido sebácico, por ejemplo, se sintetiza con sebazato de dimetilo y dos moles de hidrato de hidrazina y la 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-s-triazina, a partir de 2,4-dicloro-6-dipropilamino-s-triazina y
15. 2 moles de hidrato de hidrazina.

Como dihalogenuros de ácido de la fórmula V para la preparación de las hidrazidas de la fórmula IV se consideran:

20. Halogenuro del ácido alcano-omega,omega'-dicarboxílico según la patente americana 3.044.989, ejemplo 7, bis-cloroformiato de alcano-omega,omega'-dioles los cuales se obtienen según J. Polymer Sci. Part A - 1, 4, 447 (1966), W.H.Stubbs y otros.



346190

Bis-cloroformiatos de poliéteres y/o polietioéteres, esencialmente con dos grupos extremos hidroxilo, como son los cloroformiatos de polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, polipentametilenglicol, polietilen-propilenglicol, poli-(1,6-dioxa-9-tia-undecano)-glicol y poli-(oxa-4-tio-hexano)-glicol, que en parte están descritos en la Patente Americana 2.835.654 y pueden ser obtenidos con los métodos indicados en la misma.

10. Bis-cloroformiatos de poliésteres, esencialmente con grupos extremos de hidroxilo, como los bis-cloroformiatos de polietilenadipato, polibutilenadipato, podifecametilnadipato, polietilensebazato, polietilen-(3-metiladipato), poli-(2,2-dimetilpropilen)-(3-etiladipato), copoli-(2,2-dimetilpropilen)-(1-propil-propilen)-adipato, polibutilen-15. (3,4-dietiladipato), polihexametilenacetato, así como el bis-cloro-formiato de poli-epsilon-caprolactona.

Los dioles, basados en los bis-cloroformiatos últimamente citados, con grupos hidroxilo extremos y otros 20. sustituyentes alcalinos aptos para la preparación de bis-cloroformiatos, se obtienen según la patente americana 3.186.971.

Los bis-cloroformiatos que corresponden a la fórmula V, en parte, son conocidos y se obtienen a partir 25. de los correspondientes dioles y de fosgeno, en presen-



# 346190

- cia de bases. Además, es indiferente que el fosgeno esté ya, presente en exceso y añadir gota a gota el diol, como tal o disuelto en un disolvente inerte adecuado como benzol, cloruro de metileno o dioxano, a  $-20^{\circ}$  hasta  $+80^{\circ}$  o
5. bien que a las citadas temperaturas se introduzca el fosgeno hasta alcanzar un exceso en el diol líquido o disuelto. En ambos casos se elimina a presión reducida el exceso de fosgeno y el ácido clorhídrico desprendido, por agitación y paso de un gas inerte seco como el nitrógeno.
10. Además, como dihalógenuros de ácido de la fórmula V se consideran los halogenuros de poliésteres con dos grupos carboxilo extremos. Los mismos ácidos dicarboxílicos y glicoles pueden emplearse también, para la preparación del poliéster, como se utilizan para la síntesis
15. del poliéster antes citado con grupos hidroxilo, solo que los ácidos dicarboxílicos son introducidos en exceso. La transformación de estos poliésteres de ácidos dicarboxílicos en los dihalogenuros de ácido buscados, de la fórmula V, se efectúa según los métodos usuales,
20. por ejemplo, con cloruro de tionilo bien purificado.
25. Se obtienen los mismos o análogos dihalogenuros de poliésteres de ácidos dicarboxílicos así como dihalogenuros de poliésteres de ácidos dicarboxílicos, haciendo reaccionar poliésteres o bien, poliéterdioles con un exceso de dihalogenuros de ácido dicarboxílico. Como tales



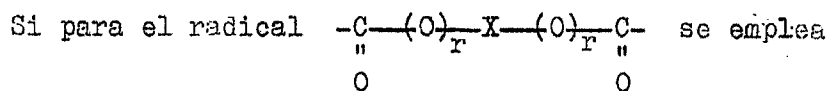
= 22 =

346190

dihalogenuros de ácido dicarboxílico aptos para la reacción con los grupos hidroxilo extremos de los mentados macrodioles, entran en consideración los halogenuros de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos usuales,

- 5. como son, por ejemplo, el dicloruro de ácido sebácico, el dicloruro de ácido adípico, el dicloruro del ácido tereftálico y el cloruro del ácido isoftálico.

- 10. Las bis-hidrazidas así preparadas, de la fórmula general IV, representan la mezcla usual en los polímeros de condensación de compuestos individuales homopolímeros que, en lo esencial, existen en la distribución Flory.



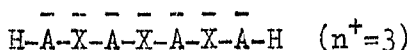
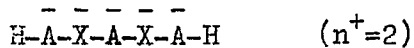
- 15.  $\bar{X}$  como designación abreviada del bis-halogenuro de ácido de la fórmula V y  $\bar{A}$  para el radical  $\text{---NH---NH---A---NH---NH---}$  de la bis hidrazida de la fórmula VI, en la reacción de n moles de bis-halogenuro de ácido de la fórmula V con n + 1 mol, de bis-hidrazida de la fórmula VI, se forma un mol de una
- 20. mezcla que, junto a la bis-hidrazida sin reaccionar, todavía existente



- 25. los macrobishalogenuros de la fórmula general IV, contienen:



346190



5.

Además, a base molar, la medida aritmética de  $n^+$  es igual al valor estequiométrico  $n$ .

10.

Los elastómeros según la invención, con la serie repetida de elementos básicos de estructura de la fórmula I, se preparan condensando las bis-hidrazidas antes citadas de la fórmula IV, con los llamados alargadores de cadena que introducen el radical  $\text{-C-Y-C-}$  en proporción molar 0,9 hasta 1:1, con preferencia de 0,95 hasta

15.

1,05: 1. Esta condensación se verifica bajo condiciones de reacción como las descritas anteriormente para la condensación de los dihalogenuros de ácido de la fórmula V, con las bis-hidrazidas de la fórmula VI. Entran en

20.

consideración especial los disolventes, aceptores de ácido y concentraciones citados.

25.

Ambas condensaciones se llevan a cabo, sucesivamente, con preferencia en el mismo recipiente de reacción. Además, el alargador de cadena se adiciona en estado sólido o líquido o también, disuelto en la mínima cantidad posible de disolvente y con buena agitación, a la bis-



346190

hidrazida de la fórmula IV previamente preparada y en solución evitando además, si es preciso con refrigeración, sobrepasar las temperaturas indicadas anteriormente. En la preparación de soluciones muy concentradas y por lo

5. tanto, de elevada viscosidad, la policondensación se efectúa, del modo más conveniente, en una amasadora.

En una gran ventaja el empleo de amidas como disolvente, ya que en este caso hasta sin aceptores de ácido, se obtienen elastómeros de elevado peso molecular y una mínima coloración propia. Esto es técnicamente importante porque las soluciones de elastómeros así preparadas, pueden ser hiladas directamente, mientras que el empleo de aceptores de ácido requiere una filtración adicional antes de la hilatura.

10.

15.

Las sustancias aditivas usuales en la obtención de productos elastómeros en forma de láminas o de fibras, tales como sustancias de carga, opacificantes, estabilizadores, pigmentos o colorantes, pueden ser incorporados en cualquier momento de la elaboración de los elastómeros, siendo conveniente efectuar las adiciones antes de la condensación definida como alargamiento de cadena.

20.

Se consideran como alargadores de cadena, ante todo, dihalogenuros de ácido y también isocianatos, bise-tonas y dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, pero

25.



346190

también aquellas sustancias que poseen dos funciones distintas como monocloruros de ácido de anhídridos de ácidos tricarbónicos.

5. Entre los di-halogenuros de ácido como alarga-  
dores de cadena pueden citarse especialmente, los dihalo-  
genuros de ácidos dicarbónicos y los bis-cloroformatos.  
Entre estos halogenuros de ácidos dicarbónicos, son  
apropiados los halogenuros de ácido dicarbónicos alifá-  
ticos como cloruro de malonilo, cloruro de adipilo, di-  
10. bromuro de ácido pimélico, cloruro de sebácico; bajo cier-  
tas medidas de precaución, se citan también los halogenu-  
ros de ácidos dicarbónicos alicíclicos como el dicloro-  
ruro de los ácidos 1,3 y 1,4-ciclohexano-dicarbónico,  
en especial, la mezcla técnica de los isómeros cis y  
15. trans y los cloruros de ácidos dicarbónicos aromáticos  
como: dicloruro del ácido difenil-éter-4,4'-dicarbónico,  
cloruro del ácido difenil-tioéter-4,4'-dicarbónico,  
di-cloruro del ácido difenil-sulfon-3,3'- o bien  
20. 4,4'-dicarbónico, dicloro del ácido difenil-metano-4-  
4'-dicarbónico, 2,2-bis-(4-clorocarbonilfenil)-propano,  
2,2-bis-(4-clorocarbonilfenil)-butano. Sin embargo, son  
especialmente apropiados, el cloruro de tereftaloilo,  
el cloruro de isoftaloilo y el cloruro del ácido nafta-  
25. lin-2,6-dicarbónico.



346190

Los bis-cloroformiatos adecuados para alargadores de cadena son los bis-cloroformiatos de dioles alifáticos, como son los bis-cloroformiatos de 1,2-dihidroxietano, 1,2-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxiopropano, 1,4-dihidroxi-  
5. butano, 1,3-dihidroxi-2,2-dimetilpropano y 1,6-dihidroxihexano, así como los dioles cicloalifáticos, bis-cloroformiato de 1,4-bis-hidroximetilciclohexano. Asimismo, es apropiado como alargador de cadena, el empleo de la N,N'-bis-clorocarbonilpiperazina.

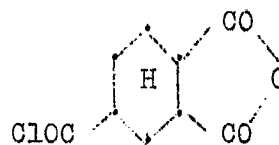
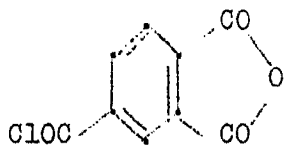
10. Teniendo en cuenta los precitados inconvenientes, entre los isocianatos que entran en consideración, pueden citarse los diisocianatos alifáticos, especialmente aquellos que derivan de aminas con 4 o más átomos de carbono en la cadena, como butano-1,4-diisocianato, hexano-  
15. 1,6-diisocianato, dodecano-1,12-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato.

Se han de considerar, además, como alargadores de cadena, los bis-anhídridos de ácidos tetracarboxí-  
20. licos como el anhídrido del ácido piromelítico, el anhídrido del ácido ciclohexano-1,2,4,6-tetracarboxílico, anhídrido del ácido 1,2,3,4-tetracarboxílico, así como los monohalogenuros de los anhídridos de ácidos tricarbóxicos con las sustancias de las fórmulas:

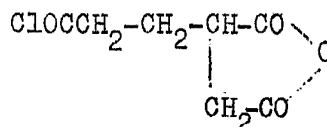
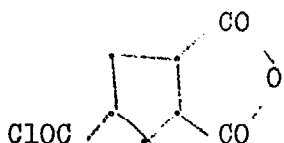


= 27 =

346190



5.



10.

(obteniéndose los tres últimos compuestos citados, de los productos de oxidación de los aductos de Diels-Alder del ácido acrílico al ciclohexadieno, al ciclopentadieno o bien al butadieno).

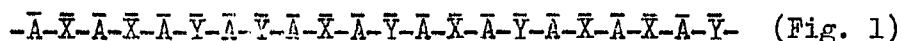
15.

De conformidad con su preparación, los elastómeros según el invento presentan una estructura segmentada cuyos segmentos individuales no son idénticos sino que contienen un número de distribución estadística de elementos constructivos básicos. Con las abreviaturas previamente introducidas, así como la abreviatura  $\bar{Y}$  para

20.

el radical  $\begin{matrix} -C-Y-C- \\ || \quad || \\ O \quad O \end{matrix}$  del alargador de cadena, una macromolécula del elastómero según la invención, preescindiendo de los grupos extremos, tendrá el siguiente aspecto: (figura 1)

25.

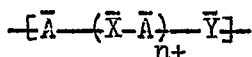




346190

Existen pues, varias posibilidades más o menos equivalentes, para determinar elementos de estructura reiterativos en tal construcción: por ejemplo, puede elegirse como elemento estructural repetido una serie de radicales  $\bar{A}$ ,  $\bar{X}$  e  $\bar{Y}$  que contiene, justamente un elemento constructivo  $\bar{Y}$ , y por tanto la fórmula esquemática:

5.



10.

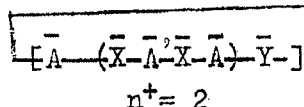
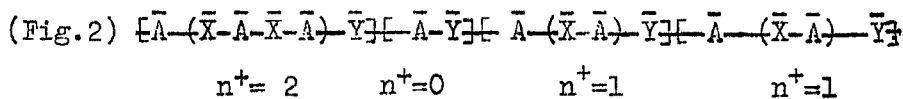
Esto es lo más sencillo para la comprensión de las relaciones genéticas. Este elemento estructural que se repite, se forma por reacción de una bis-hidrazida específica de la mezcla de las macrobishidracidas de la fórmula IV con un alargador de cadena y, como que las dos especies reaccionantes según la invención, se establecen en relación molar aproximada de 1:1, el polímero total resultante se construye con estos elementos estructurales repetidos, que únicamente se diferencian con respecto a  $n^+$ .

15.

20.

Tomando como base de esta elección el elemento estructural repetido, la molécula anterior (figura 1) debería subdividirse del modo siguiente:

25.





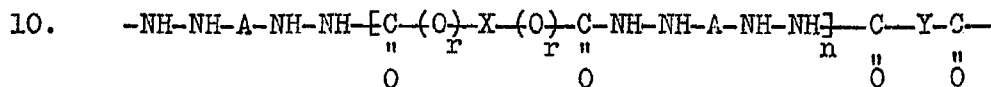
# 346190

y debería corresponder a un  $n$  de  $(2+0+1+1+2)/5 = 1,20$ .  
 La fórmula general IA del elastómero según el invento,  
 correspondiente a esta elección de elemento estructural  
 sería, por lo tanto,

5.



o bien en forma desarrollada:



con lo cual pues, como número estequiométrico y por tanto  
 media aritmética,  $n$  puede ser no solo un número natural,

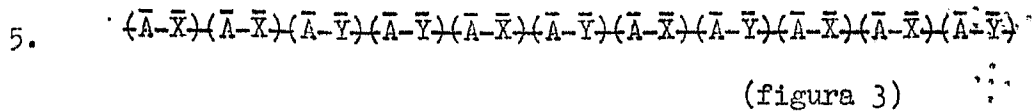
15. sino también un número racional, como por ejemplo, 1,333333  
 (= 4/3).

Dando menos valor a las relaciones genéticas, la  
 estructura del elastómero según la invención, aún sin el  
 empleo inusual de números racionales, se representa en  
 20. forma más sencilla, como ocurre con ayuda de la fórmula  
 general I. En la figura 1 es evidente que cada dos elemen-  
 tos básicos de estructura es un radical  $\bar{A}$ - y que estos  
 radicales  $\bar{A}$ -, ahora según norma estadística, dentro de  
 las proporciones estequiométricas permitidas, están se-  
 25. paradas por elementos estructurales de base,  $\bar{X}$ - o bien  $\bar{Y}$ -.



# 346190

En esta elección de los elementos básicos de estructura, la molécula de la figura 1, también puede ser subdividida del modo siguiente:



que conduce a la fórmula general IB



15. en la que Z significa  $\bar{X}$  e  $\bar{Y}$  y cuya cantidad relativa es regulada por la estequiometría: A n + 1 equivalentes  $\bar{A}$ , deben corresponder n equivalentes  $\bar{X}$  y un equivalente  $\bar{Y}$ , o sea, en el ejemplo de la figura 3, sobre 11 elementos de estructura  $\bar{A}$ , existen 6 elementos  $\bar{X}$  y 5 elementos  $\bar{Y}$ ; n, para esta elección de elementos estructurales repetidos, es igual a  $6/5 = 1,20$  (comp. fórmula IA).

20. Establecido el símbolo detallado para  $\bar{A}$  en la fórmula IB resulta así la fórmula general I que fundamenta la descripción y las reivindicaciones.

25. Desde luego, el mismo asunto puede expresarse también mediante otras formulaciones. Por ejemplo, puede serlo también la macromolécula de la figura 1, con el empleo de un elemento estructural reiterativo de la fór-

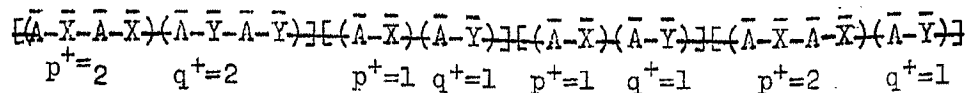


346190

mula general IC

$$\left[ \frac{(\bar{A}-\bar{X})(\bar{A}-\bar{Y})}{p^+ q^+} \right] \quad (IC)$$

5. en la que el cociente de la media aritmética de  $p^+$  y  $q^+$ , esto es,  $p$  respecto a  $q$  es igual a  $n$ : en la figura 4, se representa esto, esquemáticamente



10.

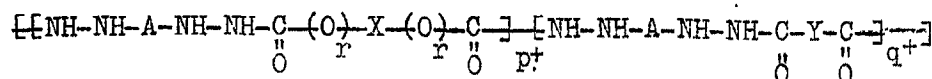
(figura 4)

Con ello se tiene

$$15. \quad \begin{aligned} p &= (2+1+1+2)/4 = 1,5; \\ q &= (2+1+1+1)/4 = 1,25 \\ n &= 1,5/1,25 = 1,20 \end{aligned}$$

El empleo de los símbolos basados en las abreviaturas, darían la fórmula general ID para los elementos de estructura que se repiten:

20.



(ID)

25.

conteniendo cada uno de los radicales  $\bar{X}$  e  $\bar{Y}$ .



346190

Los nuevos elastómeros se obtienen según los procedimientos descritos anteriormente, con preferencia en solución. La separación de estos plásticos puede conseguirse según los métodos acostumbrados, por ejemplo: por

5. evaporación del disolvente o bien, por adición de un agente precipitante como el agua o mezclas de agua con alcoholes inferiores, en algún caso con disolventes miscibles con agua o por adición de hidrocarburos puros, como hexano, heptano o mezclas de hidrocarburos como éter de petróleo o ligroina en el caso de disolventes débilmente polares no miscibles con agua.
- 10.

El aislamiento de los elastómeros está relacionado, con preferencia, con su estructura. Por otra parte, se ha de citar la obtención de películas y fibras según

15. los procedimientos, "seco" y "húmedo" en equipos de aparatos resistentes a la corrosión. Si en la policondensación se han empleado aceptores de ácido, cuyas sales del hidrácido halogénico son total o parcialmente insolubles en el disolvente empleado, es preciso precipitar primero con agua el elastómero, para eliminar las sales acuosolubles o bien se debe filtrar la solución antes
20. de que se verifique la estructuración, por ejemplo, por policondensación de superficie límite.



346190

Se comprende que los elastómeros separados de la solución reaccionante, pueden ser redisueltos para fines de conformado, en disolventes adecuados para esta operación. Como disolventes para preparar soluciones de con-

5. concentración apropiada para el hilado en seco, entran en consideración: N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, tetrametilensulfona, ácido fórmico y mezclas de 1,1,2-tricloroetano y ácido fórmico en proporción de 60:40, con lo cual se alcanzan velocidades de hilatura hasta 900
10. metros por minuto. Con los fundamentos antes citados se han preferido, sin embargo, los disolventes neutros o debilmente básicos como la dimetilacetamida.

15. Para eliminar de la solución reaccionante hasta los últimos residuos de disolventes, aceptores de ácido o bien de las sales de hidrácidos de halógenos de productos elástomeros directamente u obtenidos según el proceso de hilado en seco, se tratan ventajosamente con agua. Este tratamiento se efectúa entre 0 y 100°, con preferencia, entre 60 y 90°. Eventualmente, es aconsejable empe-
20. zar el tratamiento a temperatura ambiente y aumentar sucesivamente la temperatura del agua hasta el punto de ebullición y manteniendo su reacción neutra. En caso de que el radical X de la fórmula general II contenga numerosos enlaces de éter, a causa del posible peligro de hidrólisis
25. se ha de mantener baja la temperatura del tratamiento con agua y controlar minuciosamente la neutralidad de esta.



346190

Si por otra parte, en el radical X se trata de radicales de poliéster, se ha de tener en cuenta su posible oxidabilidad o sea que debiera limitarse a un mínimo de acción del oxígeno y de otros agentes oxidantes.

5. En general, es ventajoso elaborar hilos de baja numeración, según el procedimiento de hilado en seco. Para hilos de mayor número de deniers, por el contrario, entra también en consideración el procedimiento de hilado por vía húmeda. En ambos casos, los disolventes preferidos son los N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida.
- 10.

También es preferible someter los filamentos de elastómeros hilados en húmedo, a un tratamiento ulterior con agua caliente.

15. Los nuevos elastómeros, por lo demás, como todos los polímeros plastificados, muestran una mayor tendencia a aglutinarse que los polímeros rígidos cristalinos como el Nylon 66, etc.. En trabajos adecuados esto no ofrece ninguna dificultad especial; sobre todo cuando se enjuaga bajo tensión, se recomienda tratar los hilos inmediatamente antes del lavado, con algo de vapor, o eventualmente con talco.
- 20.

Las propiedades de los elastómeros según la invención son suficientes en general, para las necesidades de la práctica, pero no obstante, pueden ser mejoradas o



# 346190

- bien modificadas por estiraje y eventual fijación de las películas o de los hilos. El estiraje se efectúa a temperatura de cristalizado de los polímeros, con preferencia, entre la temperatura ambiente y los 150°. Los efectos
5. más favorables de resistencia, módulo inicial, elasticidad, tensión residual, etc., se obtienen en general, cuando se practica un estiraje con un factor desde 2 hasta 10, con preferencia de 4 hasta 6, a temperatura ambiente y
10. acto seguido, los hilos o películas se fijan bajo tensión a 100-150°C, por 11 menos durante 1 hora y con preferencia durante varias horas. Como que productos elastómeros, por lo demás de iguales características, son tanto más apropiados cuanto mayores son su resistencia al desgarrar y su alargamiento de rotura, el tratamiento precedente es ventajoso, sobre todo en casos críticos.
- 15.

- Los elastómeros según la invención, comparados con los ya conocidos, tienen mejores resistencias a la luz y a la oxidación y se caracterizan especialmente por una resistencia al amarilleado notablemente mejorada.
20. También la sólidez a los gases de escape queda muy aumentada en comparación con otros plásticos conocidos que son, por lo demás, de análogas propiedades. Frente a los conocidos elastómeros, que en sólidez a la luz, se acercan a los de la invención, estos muestran mejor
25. resistencia térmica combinada con una mejor solubilidad,



## 346190

- lo cual hace posible la fabricación de productos con propiedades iniciales mejoradas, especialmente su color inicial. En comparación con los elastómeros corrientes, para propiedades mecánicas comparables, los que derivan de la invención presentan mejor aptitud de coloreado así como una absorción mejorada del agua y, para una colorabilidad comparable, propiedades mecánicas mejores, especialmente en estado húmedo. En caso de exigencias extremas, se puede mejorar más la resistencia de los elastómeros según la invención, añadiendo antioxidantes, especialmente de la clase de fenoles estéricos impedidos, no coloreados, o bien de inhibidores de pérdida gaseosa tales como los que se emplean, por ejemplo, en la estabilización de los colorantes sensibles a los gases de escape en la acetilcelulosa, así como agentes antiactínicos de las clases nitrilo o bien éster de la benzofenona, del benzotriazol y del ácido cinámico. Para obtener productos de un grado de blanco elevado, se recomienda la adición de blanqueadores ópticos y para hilos, además, un agente de mateado como el bióxido de titanio.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

Es ventajoso elegir el peso molecular de los elastómeros lo más elevado posible, con una única limitación superior dada por la solubilidad. La determinación del peso molecular absoluto esta siempre sujeto a inseguridades y por lo tanto, es más conveniente dar como

- 25.



346190

dimensiones características las magnitudes deducidas directamente de los valores de medición, como por ejemplo, la viscosidad inherente.

En general, los elastómeros deben poseer, por

5. lo menos, una viscosidad inherente de 0,5. Los productos con viscosidades inherentes inferiores (0,5 hasta 1), debido a la favorable flúidez de sus soluciones, son especialmente apropiadas para la preparación de recubrimientos elásticos por proyección neumática, por extendido con
10. rasqueta o por colado y una vez evaporado el disolvente, proporcionan recubrimientos coherentes muy elásticos, incoloros y que no amarillean. El recubrimiento con elastómeros puede efectuarse también, con ayuda del procedimiento de inmersión, sumergiendo el objeto a recubrir en
15. una solución plástica que se seca una vez escurrida. Para todas estas aplicaciones, la solubilidad del elastómero es una cualidad de suma importancia. Se exige sobre todo, la solubilidad en disolventes no corrosivos, fisiológicamente inocuos y de bajo punto de ebullición, como
20. los disolventes usuales a base de cetonas, ésteres o éteres.

- Para la preparación de productos elásticos sin soporte, como hojas o hilos, es conveniente el empleo de elastómeros de elevada viscosidad inherente, o sea, superior a 1, prefiriéndose para estas aplicaciones, elastó-
- 25.



346190

- meras cuya viscosidad inherente varíe desde 1,5 hasta 4. Los polímeros con tan elevadas viscosidades inherentes, proporcionan láminas o hilos con tensión residual especialmente reducida y con temperaturas de adherencia muy favorables. A igualdad de propiedades, estos filamentos son, en su uso práctico, tanto más apropiados, cuanto menor es su tensión residual y cuanto más elevada es su temperatura de adherencia.

- Entre las bis-hidrazidas de fórmula general VI, como primera materia para los nuevos elastómeros, se prefiere la 2,4-dihidrozino-s-triacina, debido a sus favorables propiedades de solubilidad de los polímeros resultantes y/o de las bishidrazidas mismas y al hecho de que en la policondensación en el disolvente preferido del tipo de amida ácida, no necesita ningún aceptor de ácido produciendo polímeros con buena resistencia al amarilleado y buena aptitud para el coloreado.

- En los campos de aplicación en que los elastómeros entran en contacto con medios agresivos como agua caliente, o bien líquidos ácidos o básicos, se prefieren polímeros que derivan de poliéter-bis-cloroformatos. Entre ellos son especialmente apropiados los bi-cloroformatos de homopoliéteres de tri-, tetra-, penta-, y hexamentilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol o de poliéteres de estos glicoles, entre ellos o con etilengli-



# 346190

col, pudiendo intervenir este último en base molar, a lo sumo, en un 50% del poliéter. Por el contrario, en los campos de aplicación en los cuales los elastómeros están expuestos, principalmente a la acción del aire a elevadas

5. temperaturas, en especial bajo irradiación, se prefieren polímeros que derivan de poliéster-bis-cloroformiatos. Entre estos, los preferidos son los bis-cloroformiatos de:

Homopolímeros o copolímeros de ácidos omega-hidro-xílicos con un máximo de 12 átomos de carbono y un míni-

10. mo de 6 átomos de carbono en la cadena, incluido el grupo carboxílico como la poliepsilén caprolactona y los de: Poliésteres, por lo menos, de un ácido carboxílico alifático con 6 a 12 átomos de carbono en total, en el que ambos grupos carboxílicos han de estar separados, por lo
15. menos, por 4 átomos de carbono saturados como los ácidos: adipínico, 2,2,4-trimetiladipínico o sebácido y, por lo menos, un glicol con un total de 2 a 12 átomos de carbono en el que ambos grupos hidroxilo deben estar separados por dos átomos de carbono saturados, como etilenglicol,
20. propilenglicol, neopentilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,12-dodecanodiol.

Debido a sus propiedades particularmente favorables, se prefiere especialmente, los elastómeros que se han preparado a base de 2,4-dihidrazino-6-bis-subalquilamino-2-

25. triazinas, en combinación con politri- o politetra-metilen-



346190

- glicol-bis-cloroformiato, de peso molecular 1000-3000 y dicloruro de ácido tereftálico. Entre estos polímeros, presentan propiedades óptimas aquellos cuyo grupo alquílico inferior del compuesto s-triazínico empleado presente en promedio, una cadena no ramificada de 2 a 4 átomos de carbono y el poli-tri- o tetrametilenglicol-bis-cloroformiato presenta un peso molecular 1500-2500 y en cuya preparación el compuesto s-triazínico y el bis-cloroformiato han sido dispuestos en una proporción molecular de 2:1 hasta 4:3 y, con preferencia de 2:1 hasta 7:5, o sea, en los polímeros según la invención, alcanza valores de 1 a 3 y, con preferencia de 1 hasta 2,5.

- Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención sin limitarla. Las temperaturas se dan en grados Celsius. Si no se indica lo contrario, las partes significan partes en peso y estas, respecto a partes en volumen, están en la misma proporción de kilogramos a litro. Los signos distintivos usuales para caracterizar los elastómeros se utilizan según las definiciones que siguen:

20. Viscosidad inherente ( $\eta_{inh.}$ ) =  $\frac{\ln \eta_{rel}}{c}$ , siendo c la concentración del polímero en gr/100 c de disolvente y  $\eta_{rel}$  el cociente de la viscosidad de la solución del polímero con la concentración c y del disolvente puro. La determinación de la viscosidad inherente se efectúa a 25° C. a una concentración de 1,05 gr de polímero por 100 cc



346190

del m-cresol.

La resistencia a la rotura (g/den o bien  $\text{kg/mm}^2$ ) se refiere a la sección transversal de los hilos o bien de las láminas sin tensión.

5. El alargamiento de rotura (%) corresponde al incremento de longitud de la prueba hasta la ruptura expresada en % de la longitud inicial.

10. La tensión residual (%) designa el porcentaje de pérdida de tensión de una prueba, 1 minuto después de haber sido estirada en un 50% con una velocidad de estiraje de un 100% por minuto.

15. La capacidad de recuperación elástica (%) corresponde a la posición de recuperación medida 1 minuto después de cesar la tracción de la prueba, que fué estirada en un 50% con una velocidad de estiraje del 100% por minuto y mantenida con esta tensión durante 1 minuto. El cálculo se efectúa según la fórmula  $\frac{L_0}{L_1} \cdot 100 = \%$  de capacidad de recuperación elástica, siendo  $L_0$  la longitud inicial y  $L_1$  la longitud de la posición recuperada.

20. Ejemplo 1

En un frasco para líquidos, de cuello estrecho y con una capacidad de 100 partes en volumen, se trata una



346190

solución de 1,3 partes de 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-5-triazina en 40 partes en volumen de la triamida del ácido hexametilfosfórico, con 5,3 partes de bisclo-

5. roformiato de politetrametilenglicol, descrito a continuación, agitando bien la mezcla obtenida. La masa en reacción se calienta y, después de 1/2 hora de reposo a temperatura ambiente, se enfría a unos 5-10° y se trata con 0,46 partes de dicloruro del ácido adipínico. La mezcla resultante se agita enseguida fuertemente con lo
10. cual, calentando ligeramente, su viscosidad aumenta mucho en el intervalo de 1 minuto. Después de 15 minutos se reposo, el polímero así preparado se precipita vertiendo en agua la solución reaccionante, lavando varias veces con agua y secando durante la noche en armario de-
15. secador al vacío, a 70° y con una presión de 15 mm de Hg. El elatomero blanco, que posee una viscosidad inherente de 1,38 se disuelve con facilidad en dimetilacetamida y puede ser colada en láminas partiendo de una solución que contenga 25 g de polímero en 75 cc de dimetilacetamida. Una
20. vez evaporado el disolvente en el armario desecador al vacío a 70° durante 16 horas, se obtienen películas transparentes, incoloras, con una tensión residual de 19% y una recuperación elástica del 95%.

- El biscloroformiato empleado se obtiene del modo
25. siguiente: 8 partes de fosgeno son condensadas en un con-



346190

- gelador exento de humedad. En el fosgeno líquido se introducen, agitando bien y enfriando de 0 hasta 4°, en el espacio de 4 horas, 10 partes de politetrametilenglicol de peso molecular medio 960 y número OH 117. Se continúa
5. agitando la solución durante 2 horas a 0-5° después de lo cual, la mayor parte del fosgeno en exceso y del ácido clorhídrico que se forma, es eliminado por insuflación durante varias horas de nitrógeno seco a temperatura ambiente. El biscloroformiato de politerametilenglicol formado,
  10. se libera de los últimos vestigios de fosgeno y clorhídrico, haciendo pasar por el una débil corriente de nitrógeno, en el vacío, a 40°. Se obtiene entonces un líquido viscoso, prácticamente incoloro, con un contenido en cloro de 6,58%.
  15. Se obtienen elastómeros análogos cuando en lugar de 0,46 partes de dicloruro del ácido adipínico, se emplean cantidades equimoleculares de los dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos de la Tabla 1, procediendo, por lo demás, de modo similar. En esta tabla se citan, el alargamiento
  20. de ruptura, la recuperación elástica y la viscosidad inherente de las películas de este plástico.



346190

T A B L A I

	Alargamien- to de rup- tura (%)	Recupera- ción elas- tica (%)	Viscosi- dad inhe- rente ( $\eta_{inh}$ )
5. la - Dicloruro del ácido adipínico	700 - 800	95	1,38
lb - Dibromuro del ácido adipínico	700 - 800	96	1,12
lc - Dibromuro del ácido succínico	600 - 750	97	1,24
ld - Dicloruro del ácido sebácico	800 - 1000	94	1,08
le - Dibromuro del ácido sebácico	850 - 1000	94	1,0
lf - Dicloruro del ácido trans-ciclohexano- -1,4-dicarboxílico	600 - 700	98	1,19

10.

Ejemplo 2

En un frasco para líquidos, de cuello estrecho, de 100 cc de capacidad, del que se ha eliminado la humedad adherente por medio de una llama, y que se ha enfriado con nitrógeno, se añaden 10,23 partes de bis-cloroformiato de politetrametilenglicol con un contenido en cloro de 3,45% a una solución de 1,38 partes de 2,4-dihidrazino-6-dimetilamino-s-triazina en 40 partes en volumen de dimetilacetamida. La mezcla obtenida se agita enérgicamente, observán-



346190

- dose que se calienta y se vuelve más viscosa. Después se enfría a 5-10°, se la añaden 0,508 partes de cloruro de ácido tereftálico sólido, y enseguida, se somete a agitación con lo cual el cloruro de ácido tereftálico sólido y,
5. enseguida, se somete a agitación con lo cual el cloruro de ácido entra en solución. Pasados unos 15 minutos, vertiendo en agua la solución reaccionante de alta viscosidad y agitando, el polímero formado precipita, a continuación se lava con agua y se seca durante la noche en cámara desecadora al vacío a 70°. Posee entonces una viscosidad inherente de 1,58 y, tratada como en el ejemplo 1,
10. da películas que presentan una tensión residual del 18%, así como una recuperación elástica de 94%.

- El bis-cloroformiato se obtiene por reacción del
15. tetrametilenglicol 1930 con fosgeno en exceso, tal como se describe en el ejemplo 1.

Se obtienen elastómeros análogos si se sustituyen las 1,38 partes de 2,4-dihidrazino-6-dimetilamino-s-triazina por las cantidades equimolares de las s-triazinas de la tabla 2, siguiendo el mismo proceso.



346190

T A B L A 2

		Alargamien- to de ruptur ra (%)	Recupera- ción elas- tica (%)	Viscosidad inherente $\eta_{inh}$
	2a - 2,4-dihidrazino-6- -dimetilamino-s- -triazina	800 - 1000	94	1,58
5.	2b - 2,4-dihidrazino-6- -dibutilamino-s- -triazina	900 - 1000	98	2,54
	2c - 2,4-dihidrazino-6- -dioactilamino-s- -triazina	1000 - 1200	96	2,04
	2d - 2,4-dihidrazino-6- -dicloroexilamino- -s-triazina	700 - 900	94	1,95
10.	2e - 2,4-dihidrazino-6- -N-metil-N-bencila- mino-s-triazina	300 - 900	94	1,80
	2f - 2,4-dihidrazino-6- -N-metil-butilami- no-s-triazina	800 - 1000	95	2,13
	2g - 2,4-dihidrazino-6- -exilamino-s-tria- zina	800 - 1000	96	2,05
15.	2h - 2,4-dihidrazino-6- -N-metil-N-fenila- mino-s-triazina	800 - 950	94	2,24
	2i - 2,4-dihidrazino-6- -(5H-dibenzo(e,f) azepinil-(5)-s- triazina	600 - 700	93	1,68
	2k - 2,4-dihidrazino-6- -fenil-s-triazina	800 - 1000	94	2,31
20.	2l - 2,4-dihidrazino-6- metil-s-triazina	800 - 900	96	2,12



# 346190

Las películas de los números 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g, 2k, después de sometidas 40 horas al aparato de irradiación Xenctest, no acusan coloración alguna, mientras que películas de los polímeros 2h, 2i, y 2l presentan ligero amarilleo.

5.

### Ejemplo 3

En un matraz de tres cuellos, provisto de agitador, termómetro y embudo cuentagotas con llave, a una solución de 2,4 partes de 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-s-triazina y 1,2 partes de 2,4-dihidrazino-6-diisopropilamino-s-triazina en 60 partes en volumen de dimetilacetamida, se hace afluir a 5<sup>o</sup> y agitando bien, una solución de 5,3 partes de bis-cloroformiato de politetrametilenglicol, con un contenido de cloro de 6,58% preparado según el ejemplo 1 y 10,28 partes de bis-cloroformiato de politetrametilenglicol conteniendo 3,45% de cloro, preparado según el ejemplo 2, en 20 partes en volumen de dimetilacetamida. La solución obtenida se calienta a 12<sup>o</sup> con aumento de viscosidad y a los 15 minutos, bajo refrigeración con hielo, se añade a chorro, 1,015 partes de dicloruro del ácido tereftálico. Se forma una solución límpida muy viscosa que sin previa separación es colada mediante una rasqueta en láminas de 1 mm de espesor, las cuales se secan durante la noche en un desecador al vacío,

10.

15.

20.



346190

a 70° y a una presión de 15 mm de Hg. Las láminas obtenidas, después de permanecer una noche en agua a 50° y de sacarlas de nuevo, presentan una tensión residual del 15% y una recuperación elástica del 97%. Una muestra de la película, residueta, da una viscosidad inherente de 1,73.

Si en vez de las 1,015 partes de dicloruro del ácido tereftálico, se emplea la cantidad equimolar de otro alargador de cadena y se procede de igual modo, se obtienen entonces los elastómeros de la tabla. 3.

T A B L A 3

	Alargador de cadena	Recuperación elástica (%)	$\eta_{inh}$
	Dicloruro del ácido isoftálico	97	1,85
	Dicloruro del ácido naftalin-2,6-dicarboxílico	94	1,68
15.	Dicloruro del ácido difenilsulfon-4,4-dicarboxílico	91	1,54
	Dicloruro del ácido difeniléter-4,4-dicarboxílico.	94	1,52

Ejemplo 4

7,2 partes de 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-8-triazina se disuelven en un matraz de tres cuellos equipado con agitador, termómetro y embudo cuentagotas con



346190

- llave, en 80 partes en volumen de dimetilacetamida. A esta solución se le hacen afluir, bajo buena agitación, 41,12 partes de bis-cloroformiato de politetrametilonglicol con un contenido en cloro de 3,45%, preparado según
5. el ejemplo 2, lavando luego con 5 partes en volumen de dimetilacetamida. Pasada media hora se enfría la solución reaccionante en agua helada a 5-10° y, agitando fuertemente, se añaden 2,03 partes de dicloruro del ácido tereftálico que se disuelve enseguida. En el intervalo de 10 - 20
10. segundos, la solución resultante se vuelve muy viscosa y al cabo de unos 15 minutos, en un agitador mecánico de cuchillas de alta velocidad, se vierte en un agitador mecánico de cuchillas de alta velocidad, se vierte en un gran exceso de agua, con lo cual precipita el polímero
15. incoloro formado finamente dividido. El producto precipitado se lava aún, varias veces con agua y se deja secar durante la noche a 70° en vacío, Como en los ejemplos anteriores, el elastómero obtenido, disuelto en dimetilacetamida, se transforma por colado en películas que pre-
20. sentan una tensión residual del 8% y una recuperación elástica del 98%. Una muestra de estas películas disuelta en m-cresol, tiene una viscosidad inherente de 2,45.

- 25 partes del polímero descrito se disuelven en 75 partes de dimetilacetamida y en una instalación usual
25. de hilatura en seco, se hila en monofilamentos de 25 deniers. Estos filamentos tienen una elasticidad de ruptura



# 346190

- de 700-800%, un alargamiento residual del 8 al 10% y una recuperación elástica de 97 a 98%. Por estiraje de estos filamentos a temperatura ambiente hasta cerca del factor
4. la recuperación elástica de los filamentos estirados queda mejorada a 98 - 99% y la resistencia a la rotura desde 0,8 hasta 0,9 g/den.

- Si en lugar de las 7,2 partes de compuesto de s-triazina y de las 41,12 partes de bis-cloroformiato citadas anteriormente, se emplean las cantidades mencionadas en la
10. Tabla 4, operando de modo análogo, se obtienen elastómeros similares cuyas propiedades vienen indicadas en la tabla 4.

T A B L A 4

	2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-s-triazina (partes)	Bis-cloroformiato de politetrametilenglicol (partes)	n	Recuperación elástica (%)	Alargamiento residual (%)	σ <sub>inh.</sub>	
15.	4a	4,32	16,45	0,8	95	18-20	1,78
	4b	4,8	20,6	1	96	13-15	2,11
	4c	5,6	27,4	1,33	96	12-14	2,19
20.	4d	7,2	41,12	2	98	7-9	2,45
	4e	9,6	61,7	3	94	16-18	1,98

Ejemplo 5

2,44 partes de 2,4-dihidrazino-6-dihexilamino-s-tria-



346190

zina se hacen reaccionar, como se ha descrito en el ejemplo 3, en 30 partes en volumen de dimetilacetamida, con 5,50 partes de bis-cloroformiato de polipropilenglicol con un contenido en cloro de 6,43%. La solución obtenida se  
5 trata con 0,42 partes de diisocianato de hexametileno disuelto en 10 partes en volumen de dimetilacetamida, no observándose ningún aumento momentáneo de viscosidad en cambio. Pasadas 16 horas a temperatura ambiente, la viscosidad de la solución visiblemente. Como se ha indicado  
10. antes, el producto se aísla y se acaba, presentando entonces una viscosidad inherente de 1,195 y, por colado disuelto en dimetilsulfóxido, forma películas con alargamiento residual del 20% y 96% de recuperación elástica.

15. El polipropilenglicol-biscloroformiato se obtiene por reacción del polipropilenglicol de 975 de peso molar medio, con un exceso de fosgeno a 0-5° después de 4 horas de agitación a esta temperatura y subsiguiente eliminación del fosgeno no transformado, según el método descrito en el ejemplo 1.

20. Si en vez de 0,42 partes de diisocianato de hexametileno se emplean cantidades equimolares de otros alargadores de cadena y se procede, por lo demás, de modo similar, se obtienen análogos productos cuyas propiedades se dan en la tabla 5.



346190

T A B L A 5

	Alargador de cadena	Alargamiento de rotura	$\eta_{inh}$	Recuperación elástica (%)	
	5b	Diisocianato de alfa, alfa-m-xilileno	850 - 1000	1,30	96
	5c	1,4-bis-(isocianato-metil)ciclohexano (casi 1:3 de mezcla cis-trans)	850 - 1000	1,22	94
5.	5d	Cloruro de piperazindicarbonilo	750 - 950	0,98	96
	5e	Anhídrido del ácido piromelítico	400 - 550	0,95	96
	5f	Biscloroformiato del etilenglicol	850 - 1000	1,15	90-93

Ejemplo 6

10. 3,7 partes de hidrazina del ácido adipínico se condensan a temperatura ambiente, como se describe en el ejemplo 2, en 400 partes en volumen de hexametenfosforamida con 51,2 partes de biscloroformiato de politetrametilenglicol con un contenido en cloro de 3,45%, preparado según
15. el ejemplo 2. Pasada 1/2 hora se enfría la solución reaccionante en un baño helado a 5-10° y se añaden, bajo fuerte agitación, 5 partes de dicloruro del ácido tereftálico. Después de unos 15 minutos, se precipita el polímero formado vertiendo la solución reaccionante en agua y terminando
20. la operación como en los ejemplos anteriores. Es insoluble



# 346190

en dimetilacetamida pero en cambio, de una solución de dimetilsulfóxido da películas que presentan un alargamiento residual del 12%, una recuperación elástica del 97%, una resistencia a la rotura de 3,3 kg/mm<sup>2</sup> y un alargamiento de ruptura del 800%.

Si en vez de las antes citadas 8,7 partes de di-hidrazida del ácido adipínico se emplean cantidades equimolares de las dihidrazinas de la Tabla 6, se obtienen elastómeros similares cuyas propiedades vienen dadas en la misma.

T A B L A 6

	Bishidrazi da	Alargamien to de rotura (%)	$\eta_{inh}$	Recupera- ción elas- tica (%)
	6b Bishidrazi da del ácido sebácico	800 - 1000	1,25	95
	6c 2,4-dihidrazino- -6-dimetilamino- -pirimidina	800 - 1000	1,30	96
15.	6d Bishidrazi da del ácido isoftálico	500 - 700	1,48	97
	6e Hidrazida del áci- do 2-metilamino-3- -hidrazinoquino-xa- lin-6-carboxílico	500 - 650	1,07	96

Ejemplo 7

2,4 partes de 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-s-  
-triazina, se condensan, como se describe en el ejemplo



346190

2, en 40 partes en volumen de N-metil-pirrolidona, con 4,75 partes de biscloroformiato de poli-épsilon-caprolactonglicol y con 1,01 partes de dicloruro del ácido tereftálico como alargador de cadena.

5. El elastómero obtenido presenta una viscosidad inherente de 1,1 y da lugar a la formación de recubrimientos de alta elasticidad partiendo de soluciones de dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o N-metilpirrolidona.
10. El biscloroformiato de poli-épsilon-caprolactonglicol utilizado se prepara como a continuación se indica: Se polimeriza épsilon-caprolactama con etilenglicol como indicador, según la Patente Estadounidense 3.186.971. El poliéster resultante, con dos grupos extremos hidroxilo
15. y un peso molecular de 830, es transformado según el ejemplo 1, en el biscloroformiato correspondiente que posee un contenido en cloro de 7,43%.

Ejemplo 8

20. En un amasador de artesa doble provisto de camisa refrigeradora, con un volumen total de 2800 partes, se dispersan a fondo, 16 partes de una pasta al 50% en dimetilacetamida de bióxido de titanio (tipo rutilo), en una solución de 500 partes en volumen de dimetilaceta-



346190

- mida, de 57,6 partes de 2,4-dihidrazino-6-dipropilamino-s-triazina, 0,6 partes de 2-(2-dietilamino-sulfonil-estilbil-(4)-nafto-(1,2-d)-1,2,3-triazol, 2,6 partes de 1,3-di-tercibutil-2-hidroxi-5-(2-octadecil-oxicarbonil-etil)-benceno
5. y 2,6 partes de 2-(2-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-5-clorobenzotriazol. A esta dispersión, con el amasador en marcha, refrigerando con agua y en el transcurso de 10 minutos, se añaden 352 partes de bis-cloroformiato de politetrametilenglicol con un contenido en cloro de 3,82%,
10. lavando el recipiente dos veces con 125 partes en volumen, cada vez, de dimetilacetamida. Durante la adición la mezcla reaccionante se calienta a 25°C., y se vuelve claramente más viscosa. Acabada la adición, la mezcla reaccionante se agita enérgicamente durante 10 minutos con
15. la refrigeración interrumpida, luego se enfría a 15°C y, finalmente, con el agitador en marcha, se adicionan en el intervalo de 3 minutos, 16,3 g de dicloruro del ácido tereftálico. De este modo resulta que, además de un ligero calentamiento a unos 25°C tiene lugar una fuerte eleva-
20. ción de la viscosidad de la mezcla reaccionante, la cual, para mejor homogeneización, es amasada fuertemente otros 15 minutos con la refrigeración parada. La solución de elastómero obtenida de viscosidad elevada, puede elaborarse del modo usual en filamentos con buenas propiedades
25. elásticas, por medio del procedimiento de hilatura en seco o por hilado en baños. Una prueba de la mezcla reac-



- 56 -

**346190**

cionante, vertida en agua después de diluirla con dimetilacetamida, presenta, en meta-cresol, una viscosidad inherente de 2,56. El bis-cloroformiato de politetrametilenglicol necesario con un contenido en cloro de 3,28% se

5. prepara, como indica el ejemplo 1, partiendo de politetrametilenglicol de peso molecular 2080.



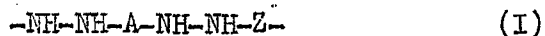
# 346190

## N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15 140/66 del 19 de Octubre de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros elásticos, en esencia lineales, que muestran una viscosidad inherente de 0,5 por lo menos, que se preparan a partir de la serie sucesiva de materias primas de la fórmula general I,

10.



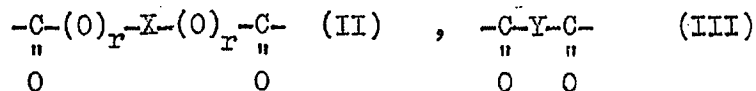
en la que

A significa un radical bivalente de un oxácido de carbono, polibásico, que muestra oventualmente radicales alifáticos, homocíclicos y

15.

heterocíclicos, y

Z significa uno de los dos radicales de la fórmula II y III





346190

donde

- X significa un radical hidrocarburo alifático, bivalente, esencialmente de cadena lineal, cuyo compuesto HXK de base muestra un peso molecular de 400 a 5000 y un punto de fusión de menos de 70°C, y cuya cadena se halla interrumpida por heteroátomos O y S separados mediante por lo menos 2 átomos C de la cadena, y que en proximidad al oxígeno puede mostrar un grupo carbonílico, y en donde la cadena puede estar sustituida por fluor o cloro o alquilo inferior,
- 5.
- 10.
- Y significa (a) un grupo alquileno de cadena recta que contiene 12 átomos de carbono a lo sumo, un grupo cicloalquileno, fenileno, fenilen-U-fenileno, que contienen de 5 a 8 átomos de carbono, y en donde U es -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, alquilideno con 8 átomos de carbono a lo sumo o cicloalquilideno con 5 a 8 átomos de carbono, un grupo de bis-fenileno o de naftileno, en donde los grupos citados pueden estar sustituidos por alquilo inferior, fluor, cloro o el grupo carboxílico,
- 15.
- 20.
- o
- (b) -NH-R-NH-, en donde R es un grupo alquilónico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono,
- 25.



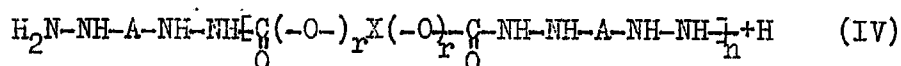
346190

- un grupo omega, omega'-xililónico o el grupo motilen-ciclohexilon-motilónico, o
- (c) -O-R'-O-, en donde R' es un grupo alquilónico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono,
5. o el grupo metilen-ciclohexilen-metilénico, c
- (d) un grupo 1,4-piperacindílico y

r significa 0 ó 1 y

- de promedio se distribuyen esencialmente en forma estadística sobre el polímero total,
10. en un radical de la fórmula III, n representa un número entero racional de 0,5 a 5,

caracterizado porque una mezcla de bis-hidracidas de la fórmula general IV



15. en la que

$n^+$  significa 0 o un número natural y en donde los símbolos A, X y r tienen la significación indicada bajo las fórmulas I y II, y en cuya mezcla la media aritmética de  $n^+$  es igual al coeficiente estequiométrico n,

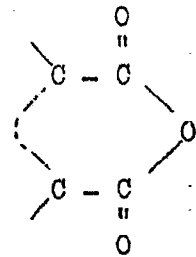
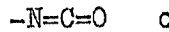
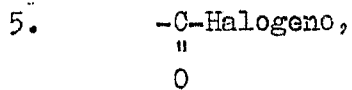
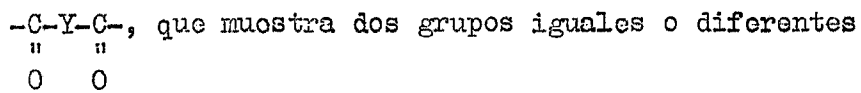
- 20.

se hace reaccionar en la proporción molar de aproximadamente 1:1, a temperaturas de -20° a +80° en un disolvente



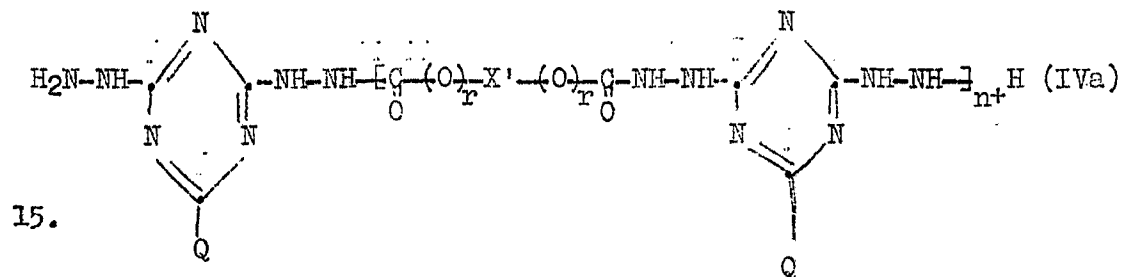
# 346190

para los componentes reaccionales y el producto reaccional,  
con un compuesto bifuncional introductor del radical



10. y en donde Y tiene la significación indicada bajo la fórmula III, y el polímero se aísla.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque una mezcla de bishidracidas de la fórmula general IV a



en la que

20. Q significa hidrógeno, el grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,



346190

5. un grupo alquílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquílico que contiene de 5 a 8 átomos de carbono o un grupo fenílico, en donde los grupos citados pueden estar sustituidos por alquilo inferior, alcoxi inferior, fluor, cloro y bromo y carboxilo; el grupo bencílico o un grupo de la fórmula

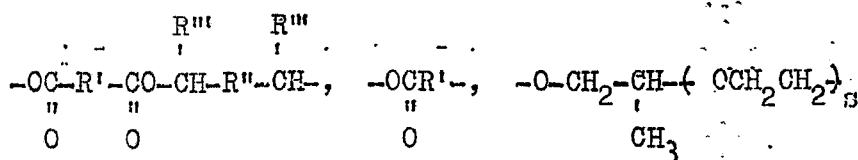


15. en donde  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son, independientemente entre si, hidrógeno, un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, el grupo bencílico, el grupo fenílico, un grupo alquénílico que contiene de 3 a 12 átomos de carbono, el grupo ciclohexílico o  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son junto con el nitrógeno del amino, un grupo morfolino, pirrolidino, piperidino, 4-alquilo inferior-piperazino, hexamotilenimino, 5H-dibenzo[o,f]-azepinil-(5) o
20. tiomorfolino, y

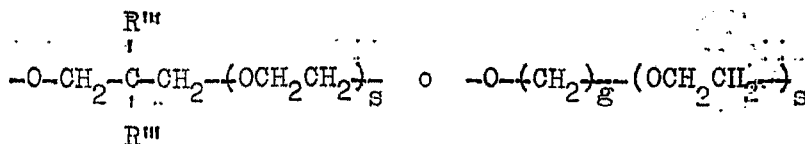
X' significa un radical bivalente, que está constituido de una mayoría de componentes iguales o diferentes, que corresponden a una por lo menos de las fórmulas:



346190



5.



10.

en donde R<sup>I</sup> significa un radical alquilénico con 4 a 12 átomos de carbono, R<sup>II</sup> significa el enlace directo o un radical alquilénico con 1 a 10 átomos de carbono y R<sup>III</sup> significa hidrógeno o el grupo metílico y g es un número entero positivo de 3 a 6, y en donde el compuesto HX'H de base para el radical X' posee un peso molecular de 400-5000 y un punto de fusión de menos de 70° C y

15.

s y r significan, independientemente entre sí 0 o 1, y n<sup>+</sup> significa 0 o un número natural,

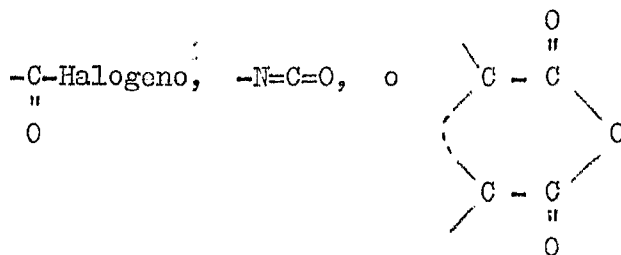
y en cuya mezcla la media aritmética de n<sup>+</sup> es de 0,8 a 5, se hace reaccionar en proporción molar de aproximadamente 1:1, de -20 a + 80° C, con un compuesto bifuncional in-

20.

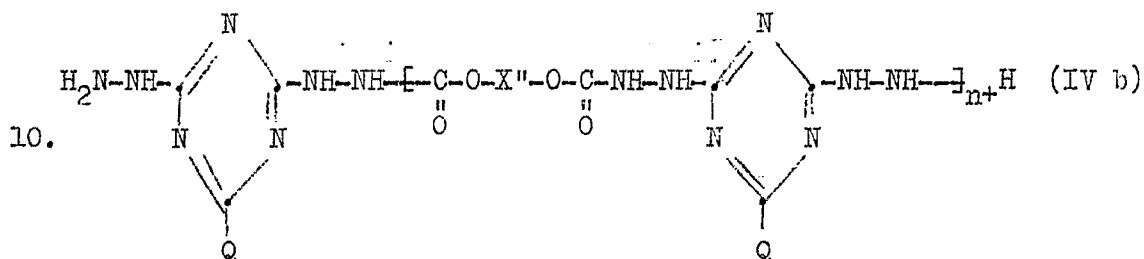
troductor del radical  $-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Y}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-$ , que muestra dos grupos iguales o diferentes



346190

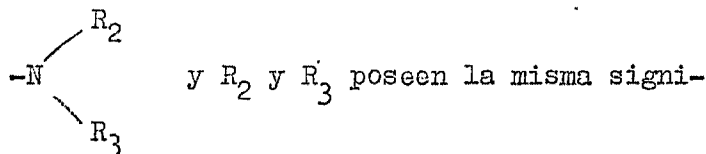


5. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque una mezcla de bishidrácidas de la fórmula general IV b



en la que

15.  $n^+$  significa 0 o un número natural y en la que  $Q'$  representa un grupo amino de la fórmula

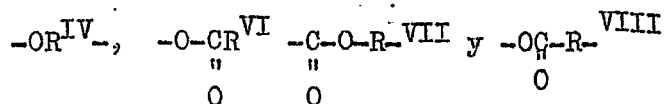


20. ficación que en la reivindicación 2, y  $X''$  significa un radical bivalente, que está constituido de una mayoría de componentes iguales

346190

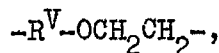


o diferentes, que corresponden a una por lo menos de las fórmulas



5. en donde

$R^{IV}$  significa un radical bivalente  $-R^V-$  o



$R^V$  significa  $(CH_2)_g$ ,  $-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-$  o  $-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-$ ;

10.  $R^{VI}$  significa un radical alquilénico de 4 a 12 átomos de carbono en total con por lo menos 4 átomos de carbono en la cadena

$R^{VII}$  significa  $(CH_2)_g$ , y

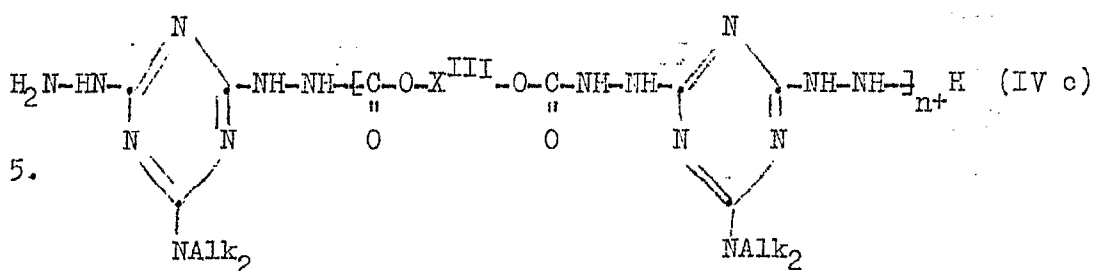
15.  $R^{VIII}$  significa un radical alquilénico de 5 a 11 átomos de carbono en total con por lo menos 5 átomos de carbono en la cadena,  
 $g^t$  significa un número entero positivo de valor 2 a 12,

20. y en donde el compuesto  $HK^tH$  de base para el radical  $1 X^t$  posee un peso molecular de 400 a 5000 y muestra un punto de fusión de monos de 70°C y en cuya mezcla la media aritmética de  $n^t$  es de 1 a 5, se hace reaccionar en la proporción molar de aproximadamente 1:1, de -20 a +80° C, con dihaluro del ácido tereftálico o del ácido isoftálico.



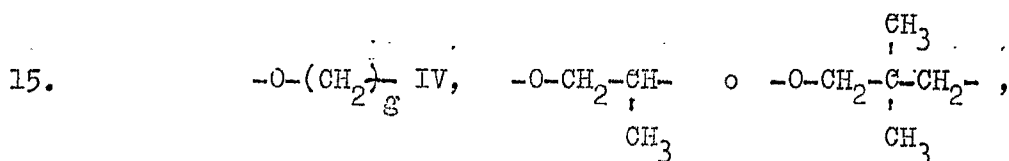
346190

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque una mezcla de bishidracidas de la fórmula general IV c



en la que

- $n^+$  significa 0 o un número natural y
10. Alk significa un radical alquílico rectilíneo con 2 a 6 átomos de carbono y
- $\text{X}^{\text{III}}$  significa un radical de poliéter que está constituido por una mayoría de componentes iguales o diferentes de las fórmula



- en donde  $g^{\text{IV}}$  significa un número entero de valor 3 a 6, y en donde el compuesto  $\text{HX}^{\text{III}}\text{H}$  de base para el radical  $\text{X}^{\text{III}}$  posee un peso molecular de
20. 800 a 2500 y muestra un punto de fusión de menos



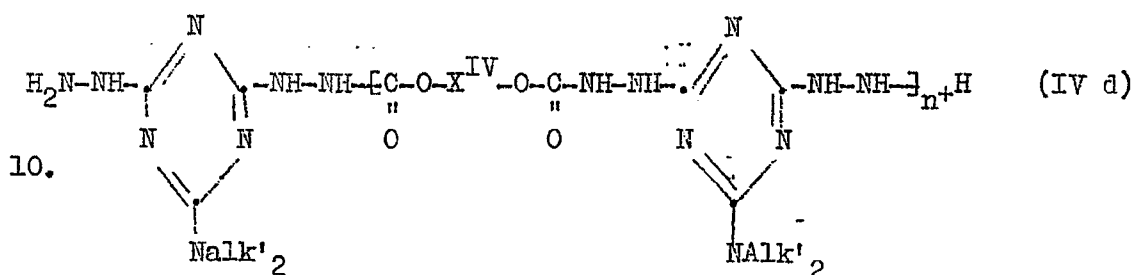
346190

de 70° C y en cuya mezcla la media aritmética de  $n^+$  es de 1 a 3,

se hace reaccionar en la proporción molar de aproximadamente 1:1 y de -20 a +80° C, con dihaluro de ácido tereftálico o de ácido isoftálico.

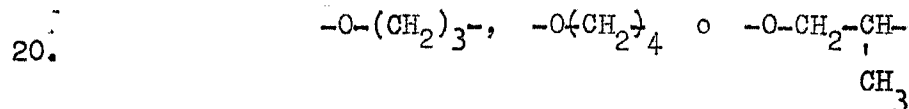
5. reftálico o de ácido isoftálico.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque una mezcla de bishidracidas de la fórmula general IV d



en la que

15.  $n^+$  significa 0 un número natural y  
 Alk' significa una cadena alquílica rectilínea con 2 a 4 átomos de carbono y  
 $X^{\text{IV}}$  significa un radical poliéter con el elemento estructural





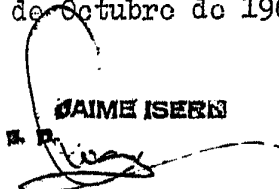
346190

5. en donde el compuesto  $HX^{IV}$  de base para el radical  $X^{IV}$  posee un peso molecular de 800-2500 y muestra un punto de fusión de menos de  $70^{\circ}C$  y en cuya mezcla la media aritmética de  $n^+$  es de 1 a 2,5,  
se hace reaccionar en la proporción molar de aproximadamente 1:1 y de  $-20$  a  $+80^{\circ}C$ , con dihaluro del ácido tereftálico.

10. 6. Procedimiento para la preparación de polímeros elásticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 67 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Octubre de 1967  
p.a.

  
JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

346.190