



254953

PATENTE DE INVENCION

=====  
Case 1802.  
=====

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de un polímero de"  
"poliuretano y de hilo del mismo".

=====

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana,  
domiciliada en: Rockefeller Center 1230 Avenue of the  
Americas, NEW YORK, Estado de New York, E.E. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un método para obtener  
prepolímeros de poliuretano, y a un procedimiento para  
la fabricación de hilo de poliuretano, caracterizado por  
una deformación permanente reducida, así como a prepolímeros  
5. perfeccionados y a hilos fabricados por los métodos citados.

254953

- 2 -



- La solicitud pendiente comúnmente asignada, nº de serie 756.420 presentada el 21 de agosto de 1958 por Kohn, Slovin y Bliven, describe y reivindica un hilo de poliuretano y un método para la preparación del mismo, que implica el preparar primero un prepolímero líquido, haciendo reaccionar un poliéster o similar con un diisocianato aromático. A continuación, un chorro fino del prepolímero se expulsa al interior de un baño que contenga una diamina diprimaria alifática para "estabilizar" o curar la superficie del líquido expulsado para que pueda manejarse en forma de hilo, y luego el cuerpo completo del hilo se cura por la acción del agua. Aunque el hilo de poliuretano preparado de este modo está dotado de muchas propiedades deseables, especialmente una notable resistencia a la abrasión o roce y una gran resistencia a la tensión, se ha deseado proporcionar un hilo que ofrezca una deformación permanente mínima aún después de tensarse o dilatarse repetidamente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Consiguientemente, un objeto principal de este invento es proporcionar un hilo de poliuretano dotado de una deformación permanente reducida.
- 20.

- De acuerdo con este invento, se ha encontrado, inesperadamente, que si el prepolímero se somete a un tratamiento térmico relativamente enérgico, se desarrollan en dicho prepolímero uno o varios cambios profundos, con lo cual el hilo obtenido de dicho prepolímero, presenta una deformación permanente sorprendentemente reducida, en comparación con el hilo obtenido de un prepolímero por lo demás análogo, que no se halla tratado térmicamente.
- 25.
- 30.

254953

- 3 -

254953



- En la aplicación práctica de este invento, el prepolímero puede prepararse primeramente del modo convencional, haciendo reaccionar el poliéster y el diisocianato, bien a la temperatura ambiente o bien a una
5. temperatura elevada (por ejemplo de 90° a 100°C. durante un período de 90 a 120 minutos) en condiciones anhidras, hasta que la reacción es prácticamente completa, como evidencia el hecho de lograrse una viscosidad prácticamente constante. El prepolímero es un material líquido y
10. sin curar, soluble (en metil-etil-ketona) que está constituido por un poliuretano esencialmente lineal dotado de grupos isocianato terminales. Este invento prevé un tratamiento térmico ulterior del poliéster-diisocianato completamente reaccionado y de viscosidad prácticamente constante,
15. a una temperatura de 90 a 100°C. durante un período de 48 a 196 horas. La naturaleza exacta de los cambios que se realizan durante este tratamiento térmico relativamente enérgico y prolongado, es desconocida. No existe aumento apreciable en la viscosidad, y no se realiza curado alguno.
20. El hecho observado es que el prepolímero que se ha sometido a dicho tratamiento térmico puede convertirse en un hilo de deformación permanente desusadamente baja; específicamente, una deformación del 10% o aún inferior, y típicamente una deformación de 2% a 10%. Las ventajas prácticas
25. de un hilo elástico con una deformación de valor tan reducido, son evidentes.

Aunque no se desee limitar este invento a ninguna teoría especial de funcionamiento, parece ser posible que el tratamiento térmico dé lugar, de algún modo no comprendido del todo, a un cambio químico en el prepolímero que,

30.

254953 - 4 -



en realidad, comunica a éste una funcionalidad isocianato efectiva, superior a 2. Cuando un prepolímero de esta naturaleza se transforma luego en un hilo y se cura como se describe, se produce al parecer una red tridimensional como resultado de la polifuncionalidad isocianato. Evidentemente la red molecular resultante y tridimensional en el hilo final, curado, comunica la propiedad única de baja deformación.

El tratamiento <sup>del</sup> térmico puede ser esencialmente inmediato a la preparación/prepolímero, o sea, puede seguir inmediatamente a la preparación del prepolímero, sin pausa, en la misma vasija calentada de mezcla en la que el prepolímero se prepara, o puede disponerse una separación determinada entre la preparación inicial del prepolímero y el tratamiento térmico ulterior en una vasija o localidad, tal como un horno, separado de la preparación inicial.

El poliéster empleado en este invento, es un dihidroxi-poliéster, o sea un poliéster terminado por hidroxilos, obtenido esterificando un exceso de un glicol, con preferencia una mezcla de glicoles etilénico y propilénico (corrientemente en la relación molar de 70:30 a 50:50) y un ácido dicarboxílico orgánico y saturado, con preferencia el ácido adípico. Corrientemente el glicol contiene de 4 a 20 átomos de carbono, y el ácido contiene también de 4 a 20 átomos de carbono. Comúnmente, se utiliza una cantidad de glicol que dé origen a un poliéster que tenga un número de hidroxilo de 20 a 225, con preferencia de 36 a 75, y un valor o coeficiente de ácido reducido, inferior a 6 y, con preferencia, inferior a 1. El peso



molecular del poliéster varía corrientemente de 500 a 5.000 y, con preferencia, de 1.500 a 3.000. En general, los poliésteres mas adecuados son de tipo principalmente lineal, con puntos de fusión de 90°C. o inferiores. Para

5. obtener el prepolímero, el poliéster se hace reaccionar como se ha indicado, con un diisocianato aromático tal como metileno bis (isocianato de para-fenileno), empleando un exceso molar considerable de diisocianato aromático con respecto a la cantidad precisa para reaccionar con
10. todo el poliéster. Comúnmente, para cada mol de poliéster, se utilizan alrededor de dos moles de diisocianato aromático (por ejemplo de 1,8 a 2,1 moles).

- Después de aplicar el tratamiento térmico del prepolímero del modo descrito, el prepolímero se convierte
15. en un hilo macizo expulsando primero el líquido en una corriente fina, y a continuación convirtiendo dicha corriente de líquido en un hilo sólido por un proceso de curado de dos etapas. La superficie exterior, solamente, de la corriente expulsada de prepolímero líquido, se
20. estabiliza o cura primero por la acción de una diamina diprimeria sobre la corriente líquida. Así se produce inicialmente, un cuerpo compuesto del tipo de hilo, que tiene un núcleo fluido de prepolímero sin curar, y un forro o envoltura de prepolímero que se ha estabilizado
25. o curado a un estado sólido por la acción de la diamina diprimeria. A continuación, el hilo se somete a la acción de agua, con preferencia sometida a presión, que dá por resultado que el núcleo o parte central líquida del hilo se cure pasando también al estado sólido.

30. El baño de estabilización, comprende una solución

254953 - 6 -



- acuosa de una diamina alifática, tal como etileno-diamina o hexametileno diamina. Las soluciones acuosas de diamina usadas como baño de estabilización, pueden contener, por ejemplo, de 0,5% a 20% de la diamina, y pueden emplearse
5. a la temperatura ambiente ordinaria, o calentarse a una temperatura elevada (por ejemplo 37,8°C., hasta, por ejemplo 93°C). Con preferencia, el baño de estabilización se aplica a una temperatura de 43° a 71°C., según el espesor del filamento expulsado. Con filamentos pequeños
10. de tamaño 150 aproximadamente (o sea, 150 por pulgada), la temperatura del baño de estabilización comprendida entre 43° y 49°C., es la más adecuada. Para filamentos mayores de tamaño 75 aproximadamente, son muy adecuadas las temperaturas de 60 a 71°C. aproximadamente. La super-
15. ficie de la corriente de prepolímero líquido cuando sale de la boquilla de expulsión y pasa al interior del baño, se solidifica rápidamente, formando así un revestimiento o envoltura para la parte central fluida de la corriente.

- Las aminas más adecuadas para este objeto son
20. diaminas diprimarias que pueden representarse por la fórmula general  $\text{NH}_2\text{-A-NH}_2$ , en la que A es un radical orgánico divalente en el que los átomos terminales son de carbono, y que con preferencia está desprovisto de grupos reactivos con el isocianato, o sea, los dos grupos
25. amínicos primarios son, con preferencia, los únicos grupos de la molécula que reaccionan con los grupos isocianato del diisocianato de poliéster, para proporcionar la acción de curado deseada. En las diaminas diprimarias preferidas, los dos grupos amino están enlazados por un radical hidro-
30. carburado alifático divalente, tal como en la etileno-

254953

- 7 -



diamina, la hexametileno-diamina, la 1,4-diaminociclohexano, etc. Sin embargo, el radical de enlace entre los dos amino-grupos primarios esenciales no es preciso que sea puramente un hidrocarburo, sino que puede contener otros átomos

5. además del carbono y el hidrógeno, tal como en el 3,3'-diaminopropil-éter, y el sulfato diamino-dibutílico. La amina ha de ser, por lo menos ligeramente soluble en agua.

- De acuerdo con una aplicación práctica preferida, el baño de estabilización contiene una pequeña cantidad
10. (típicamente alrededor de 0,5%, aunque la proporción no es taxativa), de un agente de mojadura. Esto se comprueba a menudo que es útil para conseguir una estabilización completa y uniforme de toda la superficie del filamento expulsado. En general, son adecuados para este objeto
15. cualesquiera de los agentes de mojadura conocidos del tipo no-iónico o aniónico (tal como los descritos, por ejemplo, en la "Enciclopedia de Agentes de Superficie Activa de Sisley y Wood"), y entre los más eficaces agentes de mojadura pueden mencionarse las sales sódicas de productos obtenidos
20. por sulfatación de alcoholes grasos superiores (por ejemplo el oleil-sulfonato sódico). Se prefiere los agentes de mojadura aniónicos.

- El filamento así formado, dotado de una envoltura maciza y de un núcleo fluido se hace pasar a través del
25. baño de estabilización durante un corto recorrido, y luego está en condiciones para el curado del núcleo. Las mejores propiedades se obtienen cuando el núcleo se cura sumergiendo el hilo en agua a una temperatura controlada, y con preferencia bajo presión. El hilo se somete a la acción del agua
30. a una temperatura de 37,8 a 71°C. y con preferencia de



54 a 63°C. aproximadamente, y se halla típicamente sometida a una presión de 3,5 a 10,5 kg/cm<sup>2</sup>, preferentemente alrededor de 5,6 a 7 kg/cm<sup>2</sup>. En estas condiciones, el agua se difunde a través de la superficie sólida de la envoltura

5. y pasa al interior del núcleo fluido en donde reacciona químicamente con los grupos isocianato disponibles del prepolímero, realizando así el curado del núcleo. El ritmo de curado aumenta al ascender la temperatura y, por tanto, el curado puede realizarse en poco tiempo en las
10. condiciones indicadas, (variando por ejemplo desde 15 minutos a 8 horas, con preferencia de 30 minutos a 4 horas), según la temperatura del agua, el espesor del hilo, el tamaño del carrete la composición exacta del polímero, etc.

- El hilo se recoge en madejas o carretes al salir
15. del baño de estabilización, y estos carretes constituyen una forma ideal para estabilizar o curar el hilo, dado que pueden depositarse una serie de carretes en un recipiente o autoclave, que contenga agua en la que los carretes se sumergen, y de este modo puede realizarse de una sola
20. vez el curado de una gran cantidad de hilo.

Los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, servirán para aclarar la aplicación de este invento en la práctica, con mayor detalle.

25.  EjemPlo 1.

- Se preparó un poliéster de un peso molecular de 2.070, y un valor de ácido de 0,7, partiendo de 0,98 mol de glicol etilénico, 0,42 mol de glicol 1,2-propilénico y 1 mol de ácido adípico. Se calentaron a 60°C. 2.070 g.
30. (1 mol) del poliester en un frasco de tres bocas provisto



de un agitador mecánico, un tubo de entrada de nitrógeno seco, un condensador y un termómetro. Al poliéster se le añadieron 500 g. (2 moles) de metileno bis (isocianato de para-fenileno) y la mezcla se calentó a 90° a 95°C.

5. la calefacción se continuó a esta temperatura durante 48 horas. Una capa de nitrógeno seco superpuesta a la mezcla de reacción conservó la humedad y el oxígeno atmosférico. El prepolímero era de color ambar claro y tenía una viscosidad Brookfield de 8.260 poises a 29,4°C. El prepolímero
10. se convirtió en un hilo elástico, por extrusión o expulsión al interior de un baño de etileno-diamina acuosa al 3%, a 57°C., seguido por un curado con agua sumergiendo aquel a un baño de agua a presión, durante 2 horas, a 60°C. y a una presión de 7 kg/cm<sup>2</sup>.
15. El hilo elástico poseía una deformación permanente de 4%. Para determinar ésta, una muestra del hilo, de longitud conocida, se estiró sucesivamente ocho veces al 600% de su longitud primitiva y se dejó contraer después de cada estirado. Un minuto después del último
20. estirado se midió la longitud de la muestra, y el porcentaje de aumento sobre la longitud primitiva, se denominó deformación permanente. Las demás propiedades físicas del hilo, fueron las siguientes:

25.	Resistencia a la tensión	637 kg/cm <sup>2</sup>
	Elongación a la rotura	660%
	Modulo al 300%	16,10 kg/cm <sup>2</sup>

### EJEMPLO 2.

30. Un prepolímero preparado usando la misma carga del ejemplo 1, pero reaccionado durante 90 minutos a 90° - 95°C., se convirtió en hilo elástico empleando

254953 - 10 -



condiciones idénticas a las del ejemplo 1. La deformación permanente del hilo era un valor elevado de 38%. Las demás propiedades físicas fueron como sigue:

	Resistencia a la tensión	658 kg/cm <sup>2</sup>
5.	Elongación a la rotura	780%
	Módulo al 300%	12,60 kg/cm <sup>2</sup>

EJEMPLO 3.

Un prepolímero preparado utilizando la misma carga que en el Ejemplo 1, pero reaccionado durante 6 horas a 90° - 95°C., proporcionó un hilo elástico con propiedades idénticas a las del hilo del ejemplo 2, sin alterar apreciablemente el elevado valor de la deformación permanente, de 38%.

EJEMPLO 4.

15. Se condensaron 2.200 g. de un poliéster análogo al empleado en el ejemplo 1, excepto que tenía un peso molecular de 2.200, con 500 g. de metileno bis (isocianato de para-fenileno) en un aparato tal como se describe en el ejemplo 1, pero la reacción de condensación se aplicó durante 48 horas a 90° - 95°C. El hilo elástico se obtuvo del prepolímero por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. El hilo tenía una deformación permanente del 9% y las demás propiedades físicas fueron

	Resistencia a la tensión	574 kg/cm <sup>2</sup>
25.	Elongación a la rotura	680%
	Módulo al 300%	12,88 kg/cm <sup>2</sup>

EJEMPLO 5.

30. Un hilo elástico preparado partiendo de un prepolímero obtenido utilizando la misma carga que en el ejemplo 4, pero reaccionado solamente durante 90 minutos,

# 254953

- 11 -



poseía una deformación permanente elevada de 46% y las demás propiedades físicas fueron

	Resistencia a la tensión	595 kg/cm <sup>2</sup>
	Elongación a la rotura	700%
5.	Módulo al 300%	12,60 kg/cm <sup>2</sup>

### EJEMPLO 6.

Se condensaron 2.070 g. de poliéster (igual que en el ejemplo 1, peso molecular 2.070) con 500 g. de metileno bis (isocianato de para-fenileno) a 90-95°C. durante 90 minutos, con agitación constante debajo de una capa de nitrógeno. El prepolímero se calentó a continuación en una estufa a 90-95°C. durante 120 horas y luego se convirtió en un hilo elástico. El hilo poseía una baja deformación permanente del 6% y las demás propiedades físicas fueron

	Resistencia a la tensión	686 kg/cm <sup>2</sup>
	Elongación a la rotura	660%
15.	Módulo al 300%	14,1 kg/cm <sup>2</sup>

### EJEMPLO 7.

Durante 90 minutos se condensaron 2.175 g. de poliéster (igual que en los ejemplos anteriores pero de un peso molecular de 2.175) con 500 g. de metileno bis (isocianato de para-fenileno) a 90°C. El prepolímero se colocó a continuación en una estufa a 90-95°C. durante 170 horas. Luego se convirtió en un hilo elástico como se describe en el experimento 1. El hilo tenía una deformación permanente reducida del 6% y las demás propiedades físicas eran

	Resistencia a la tensión	504 kg/cm <sup>2</sup>
	Elongación a la rotura	660%
30.	Módulo al 300%	15,75 kg/cm <sup>2</sup>



254953

EJEMPLO 8.

Se calentó durante 24 horas en una estufa a 90-95°C., prepolímero del ejemplo 2. Este prepolímero térmicamente tratado se convirtió en hilo elástico que

5. tenía una deformación permanente del 26% sin afectar las demás propiedades físicas. Los ejemplos anteriores muestran que con objeto de obtener el hilo perfeccionado de este

10. invento, con una deformación permanente de 2 a 10%, es esencial tratar térmicamente el prepolímero a una temperatura de 90° a 100°C., durante un período de 48 a 196 horas. En los ejemplos 2, 3, 5 y 8 en los que no se aplicó el tratamiento térmico del prepolímero, en el grado especificado, la deformación permanente es elevada.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se

20. hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 13 de Febrero de 1959 Ser. 792.950, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido

25. invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de un polímero de poliuretano y de hilo del mismo"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de un polímero

30. de poliuretano y de hilo del mismo, caracterizado por



- comprender el calentar, a una temperatura de 90° a 100°C., durante un periodo de 90 a 120 minutos, una mezcla de un poliéster derivado de un glicol, y un ácido dicarboxílico; el poliéster citado tiene un peso molecular de 500 a
5. 5.000 y un valor de ácido inferior a 6; con de 1,8 a 2,1 moles de un diisocianato aromático hasta completarse prácticamente la reacción, como indica el hecho de obtenerse una viscosidad prácticamente constante, para formar un material líquido no curado y soluble que está constituido
10. por un poliuretano esencialmente lineal con grupos terminales isocianato, y el calentar a continuación el mencionado poliuretano lineal a una temperatura de 90° a 100°C. durante un período de 48 a 196 horas, para proporcionar un poliuretano líquido, no curado, esencialmente lineal y
15. soluble, con grupos terminales isocianato, susceptible de curarse en forma de hilo, por la acción de curado subsiguiente y sucesiva de una diamina alifática y de agua, de una deformación permanente de 2 a 10%.

20. 2°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el glicol mencionado es una mezcla de glicoles etilénico y propilénico en relación molar de 70:30 a 50:50, y el ácido dicarboxílico es el ácido adípico.

25. 3°.- Procedimiento, caracterizado por la reducida deformación permanente del hilo y por comprender el preparar un polímero según lo especificado en la reivindicación 1ª ó 2ª; el expulsar una corriente del prepolímero citado al interior de un baño de estabilización, que contenga una solución acuosa de 0,5% a 20% de una diamina alifática

30. diprimaria, mantenido a una temperatura de 37,8 a 93°C.,

254953



por cuyo medio la superficie de la corriente expulsada se cura a un estado sólido por la acción de dicha diamina; el interior de la corriente permanece en estado fluido; y a continuación se sumerge la corriente expulsada de superficie curada, en agua a una temperatura de 37,8 a 71°C. 5. por cuyo medio el interior de la corriente expulsada se cura al estado sólido por la acción del agua; la deformación permanente del hilo así obtenido es de 2% a 10%.

4º.- Procedimiento de obtención de un polímero de poliuretano y de hilo del mismo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria. 10.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 ENE 1960

UNITED STATES RUBBER COMPANY.

J. GÓMEZ ACEDO Y MODOET