

278 919

Reinind.

- 1 -

278 919



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de un

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por " DIVISIONAL COMO

DESGLOSE DE LA SOLICITUD DE PATENTE N.º 275.846 por

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN MATERIAL LAMINAR

PERMEABLE AL VAPOR DOTADO DE LAS PROPIEDADES DE COMODIDAD Y DURABILIDAD DEL CUERO"

a favor de

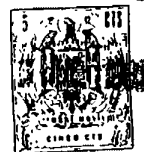
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington (Delaware) EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente 275.846 (solicitud de patente estadounidense nº 101.046 del 6 de Abril de 1961).

INVENTOR: Timothy Victor Peters, Jr. de nacionalidad estadounidense.

278919



Esta invención se refiere a un polímero de poliuretano nuevo que tiene capacidad de teñido y retención de colorante mejoradas, a estructuras o artículos formados porosos y no porosos hechos a partir del mismo, y a tales artículos después de haber sido coloreados con un colorante ácido.

El polímero elastomérico formado por extensión de cadena del producto de reacción de un glicol de éter polialquilénico y un diisocianato orgánico con hidrazina ejemplifica una clase de polímeros de poliuretano que se sabe que tiene utilidad notable en la fabricación de estructuras o artículos formados tales como revestimientos microporosos, películas no porosas y fibras textiles. Pero la pobre capacidad de teñido y capacidad de retención del colorante de estos poliuretanos elastoméricos de cadena extendida cuando se emplean los tipos preferidos de colorantes ácidos estables a la luz en el baño colorante, ha establecido una limitación definida sobre su utilidad para productos coloreados.

Por ejemplo, los materiales laminados permeables al vapor que tienen propiedades de comodidad y durabilidad similares a las de los tipos más ampliamente utilizados de cuero para zapatos, se han hecho aplicando a una tela adecuada un revestimiento microporoso del poliuretano elastomérico mencionado anteriormente, extendido en la cadena con hidrazina. Sin embargo, hasta la aparición de la presente invención no había un método totalmente satisfactorio para hacer el revestimiento microporoso de un color con buena profundidad, uniformidad, firmeza al lavado y firmeza a la luz. Cuando se tinte en un baño de colorante ácido que contiene, por ejemplo, un monoazocolorante oromado, el color inicial puede ser de regular profundidad pero a menudo tiende a ser manchado. Además, la mayor parte del color se separa en la etapa de frotamiento que sigue normalmente. Si se omite la etapa de frotamiento, el color desaparece substancialmente cuando el revestimiento se sujeta a un lavado con agua simple o jabonosa y cuando se expone a la luz del sol.

278919



Se ha obtenido cierta mejora en la resistencia al opacamiento por exposición al agua o a la luz mezclando diferentes aditivos con el elastómero de cadena extendida, por ejemplo, aminas alifáticas poliméricas. Pero aún el mejor de tales aditivos está caracterizado por uno o más de los siguientes inconvenientes: (a) El producto final tiene propiedades físicas inferiores. (b) Se encuentran dificultades con las técnicas preferidas de formación de película y formación de microporos. (c) El grado deseado de fijez a al lavado no se logra aún, debido a que el aditivo no es inerte al agua. (d) El aditivo es demasiado costoso para ser práctico al utilizarse en productos de competencia elevada.

Por lo tanto, el objeto primario de esta invención es proporcionar un nuevo polímero de poliuretano que tiene mejor capacidad de tñido y mejor retención del colorante.

Un objeto más específico es la provisión de un elastómero de poliuretano de cadena extendida que es capaz de transformarse en partículas tales como revestimientos microporosos, películas no porosas, y fibras textiles y tñirse subsecuentemente con colorantes ácidos a colores profundos que tienen una mejor resistencia al opacamiento cuando los artículos se lavan con agua.

Otro objeto es proporcionar artículos tñidos de un elastómero de poliuretano de cadena extendida que tiene una mejor retención de color después de frotamiento, lavado y exposición a la luz del sol.

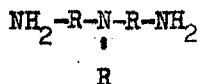
Otros objetos importantes se harán aparentes a partir de la descripción de la invención que sigue.

El polímero de poliuretano nuevo de esta invención, en términos generales, es el producto formado mediante reacción de un diisocianato orgánico con un material polimérico que contiene hidrógeno activo tal como un glicol de éter de polialquileno o un poliéster terminado en hidroxilo para producir un pre-polímero de poliuretano terminado en isocianato, y hacer reaccionar el polímero resultante con un extendedor



278919

de cadena que comprende N-metil-bis-aminopropilamina u otro compuesto que tenga la fórmula.



5

en donde R es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

El polímero que se acaba de describir será denominado de aquí en adelante ocasionalmente "el nuevo polímero".

10

Un material lamina^o permeable al vapor que tiene las propiedades de comedidad y durabilidad del cuero, color profundo, y caracterizado por excelente retención del color cuando se frota, se lava y se expone a la luz del sol, puede hacerse a partir del nuevo polímero por

15

(1) Aplicación a una tela tejida o no tejida u otro sustrato poroso, fibroso, flexible (v.gr., papel o cuero), de una capa de solución polimérica que comprende el nuevo polímero de poliuretano y un solvente orgánico para el mismo que es miscible con un líquido inerte (v.gr., agua, glicerol, etilenglicol, etanol, o éter monoetílico de glicol),

20

(2) Baño de la capa de solución polimérica con dicho líquido inerte para coagularla, para convertirla a una capa polimérica gelatinosa que tiene una estructura celular de microporos en intercomunicación, y para separar la mayor parte o todo el solvente orgánico a partir del mismo, (3) Teñido de la capa tratada con el baño, en un baño colorante que contiene un monozocolorante cromado u otro colorante ácido, y (4) Secado del material laminado, teñido y permeable al vapor resultante.

25

Otras estructuras o artículos formados, tales como películas, no porosas, y fibras textiles pueden hacerse también a partir del nuevo polímero de poliuretano y teñirse convenientemente con un colorante ácido.

30

El nuevo polímero de poliuretano de esta invención puede prepararse mezclando primero un exceso molar de un diisocianato orgánico

278919



5 con un material polimérico que contiene hidrógeno activo en la forma de un glicol de éter de polietileno o un poliéster terminado en hidroxilo, y calentando la mezcla a aproximadamente 50-120°C. Hasta que se forma un pre-polímero de poliuretano que tiene grupos -NCO (isocianato) terminales. Alternativamente, el diisocianato puede hacerse reaccionar con un exceso molar de material polimérico que contiene hidrógeno activo, y el producto de reacción cubrirse haciéndolo reaccionar con más diisocianato para formar el prepolímero.

10 Pueden utilizarse diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos o mezclas de los mismos en la formación del pre-polímero. Tales diisocianatos son, por ejemplo, 2,4-diisocianato de toluileno, 2,6-diisocianato de toluileno, diisocianato de m-fenileno, 4,4'-diisocianato de bifenileno, bis(4-fenil-isocianato) de metileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,10-diisocianato de decametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexileno, bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno y diisocianato de tetrahidronaftaleno. Se prefieren los diisocianatos de arileno, es decir, isocianatos en los cuales los grupos isocianato están ligados a un anillo aromático. En general reaccionan más fácilmente que los diisocianatos de alquileno.

20 El material polimérico que contiene hidrógeno activo preferido para la formación del pre-polímero es el glicol de éter de polialquileno. Los poliglicoles más útiles tienen un peso molecular de 300 a 5000, preferiblemente de 400 a 2000, e incluyen, por ejemplo, 25 glicol de éter de polietileno, glicol de éter de polipropileno, glicol de éter de politetrametileno, glicol de éter de polihexametileno, glicol de éter de polioctametileno, glicol de éter de polinonametileno, glicol de éter de polidecametileno, glicol de éter de polidodecametileno, y sus mezclas. Pueden emplearse también poliglicoles que contienen 30 diferentes radicales en la cadena molecular tales como, por ejemplo,

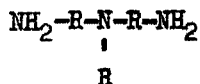
278919



al compuesto $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ en donde n es un entero mayor que 1.

Los poliésteres que pueden emplearse en lugar de o junto con los glicoles de éter de polialquileno son, por ejemplo, aquellos formados haciendo reaccionar ácidos, ésteres o halogenuros de ácido con glicoles. Los glicoles adecuados son polimetilenglicoles, tales como etilen-, propilen-, tetrametilen-, decametilen-glicol, polimetilenglicoles substituidos tales como 2,2-dimetil-1,3-propanediol, glicoles cíclicos tales como ciclohexanediol y glicoles aromáticos tales como xililenglicol. Se prefieren generalmente glicoles alifáticos cuando se desea flexibilidad máxima del producto y cuando se hacen artículos microporeses. Estos glicoles se hacen reaccionar con ácidos dicarboxílicos alifáticos cíclicofalifáticos, o aromáticos e ésteres alquílicos inferiores o sus derivados formadores de éster para producir polímeros de peso molecular relativamente bajo, que tienen preferiblemente un punto de fusión menor que aproximadamente 70°C., y pesos moleculares como: aquellos indicados para los glicoles de éter de polialquileno. Son ácidos para preparar tales poliésteres, por ejemplo, ácidos succínico, adípico, subérico, sebácico, tereftálico y hexahidrotereftálico, y los derivados alquil- y halogenos-substituidos, de estos ácidos.

El pre-polímero de poliuretano terminado con isocianato se hace reaccionar con un extendedor de cadena que comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquile que contiene de 1 a 4 átomos de carbono (es decir, un grupo metilo, etilo, propilo, y butilo). En el compuesto preferido, la R debajo de la N central es metilo y las otras dos R's son propilo; por lo tanto, el compuesto preferido es N-metil-bis-amino-propilamina.



El extendedor de cadena no necesita consistir totalmente de un compuesto que tenga la fórmula mostrada anteriormente. De hecho, es usualmente mejor utilizar una mezcla de una proporción menor, preferiblemente de aproximadamente 5 a 30% molar, del compuesto esencial descrito anteriormente con una proporción mayor de preferencia de aproximadamente 95 a 70% molar, de otro compuesto que tiene dos átomos de hidrógeno activo ligados a átomos de nitrógeno amínicos, preferiblemente hidrazina. Otros compuestos de extensión de cadena que pueden utilizarse junto con el compuesto inicial, son, por ejemplo, hidrazinas monosustituidas, dimetilpiperazina, 4-metil-m-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-diaminapiperazina, etilendiamina, y sus mezclas.

Los nuevos polímeros de poliuretano hechos con un extendedor de cadena que contienen más de aproximadamente 5% molar del compuesto esencial muestran generalmente la mayor mejora en la retención del colorante y en la capacidad de tinte. Más de aproximadamente 20 a 30% molar del extendedor de cadena esencial produce relativamente poca mejora adicional en la profundidad de retención del color y no se prefiere generalmente por razones económicas. Se obtienen mejores resultados en la mayor parte de las aplicaciones con aproximadamente 10 a 30% molar del extendedor de cadena esencial; esto es particularmente cierto cuando el polímero se va a utilizar en la fabricación de laminados microporosos mediante métodos que comprenden tratamiento con líquido inerte de una solución del polímero, por ejemplo según se ilustra más adelante en el ejemplo 4.

Durante la reacción de extensión de cadena, las moléculas del pre-polímero se unen para formar un polímero de poliuretano substancialmente lineal, el peso molecular del cual es usualmente de por lo menos 5000 y a menudo tan alto como 300.000. Ya que el polímero tiene elasticidad y extensibilidad similares al hule, se denomina "elastómero"

278919



aunque estas propiedades pueden variar ampliamente de producto a producto dependiendo de la estructura química del polímero y los materiales en combinación con el mismo.

5 Pueden formarse estructuras o artículos formados a partir del polímero, o sus mezclas con otros polímeros y diferentes aditivos, mediante métodos conocidos. Por ejemplo, pueden formarse fibras textiles mediante métodos conocidos para formar fibras "spandex". O películas o láminas no porosas mediante métodos conocidos tales como compresión, calandriado, y moldeo por solución. O artículos moldeados por 10 compresión o vaciado en un molde adecuado. O revestimientos, películas, láminas o artículos moldeados macroporosos o microporosos, mediante métodos que se sabe que son capaces de proporcionar porosidad en tales artículos de poliuretano de cadena extendida. Los métodos de formación de peres conocidos incluyen: punzonado del artículo con aguja en un 15 telar de agujas; dispersión de partículas solubles en el artículo y más tarde separación de las mismas con un solvente; dispersión de partículas hinchadas con el líquido en el artículo y más tarde cocimiento del artículo para encoger las partículas; dispersión de un agente soplador químico en el artículo y más tarde calentamiento para activar el agente 20 soplador.

El nuevo polímero y los artículos que le contienen pueden 25 colorearse con éxito sorprendente por inmersión en, o contacto con, un baño colorante que contiene un colorante ácido. El colorante puede ser cualquier colorante ácido, por ejemplo, puede ser del tipo conocido por los químicos en colorantes como útil para colorear lana o nylon en un baño colorante acuoso de neutro a débilmente ácido (v.gr., pH de aproximadamente 4 a 6.8), o puede ser un colorante ácido del tipo directo para colorear algodón. Los monoazocolorantes metalizados, por ejemplo, 30 monoazocolorantes cromados, son especialmente útiles. Se obtienen usualmente mejores resultados con un monoazocolorante cromado a la mitad,

278919



es decir, que contienen un átomo de cromo en asociación con dos moléculas de azocompuestos. Se obtienen buenos resultados con un monoazocolorante totalmente cromado.

5 Pueden lograrse mejoras adicionales en la capacidad de los artículos teñidos para retener su color por exposición extendida a la luz del sol, incorporando a los mismos uno o más aditivos conocidos como útiles para este propósito, tales como ciertas aminas alifáticas poliméricas, ciertos pigmentos (v. gr., negro de humo o dióxido de titanio), agentes tamizadores de ultravioleta (v. gr., benzofenonas sustituidas) y anti-oxidantes (v. gr., ciertos compuestos fenólicos sustituidos).

10 Inesperadamente, el nuevo polímero de poliuretano de esta invención exhibe capacidad de coloración grandemente mejorada con colorantes ácidos, y retención grandemente mejorada del color cuando se frota, se lava y se expone a la luz del sol. El polímero es capaz de formarse a revestimientos microporosos durables y a otras estructuras o artículos formados mediante alguno de los métodos conocidos más eficientes y económicos.

20 Los ejemplos siguientes se dan para el propósito de ilustración de la invención; todas las cantidades mostradas están sobre la base de peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

25 Este ejemplo ilustra la preparación de una película clara, no porosa del polímero novedoso, y subsecuentemente la coloración de la película con un colorante ácido. Se prepara una solución al 20% de elastómero de poliuretano mezclando primero 3343 partes de glicol de éter de politetrametileno de un peso molecular de aproximadamente 1000 con 291 partes de 2,4-diisocianato de tolueno calentando la mezcla durante aproximadamente 3 horas a 90°C. Después se mezclan 2485 partes del dímero que contiene grupos hidroxilo terminales resultante, con 570 partes de

278919



bis-(4-fenilisocianato) de metileno. Esta mezcla se calienta durante una hora a 80°C produciendo un pre-polímero con grupos isocianato extremos.

5 El pre-polímero se disuelve en 10,000 partes de N,N-dimetilformamida (a menudo denominada simplemente dimetilformamida), y la solución resultante se añade lentamente a una solución que consiste de 50 partes de extendedor de cadena disuelto en 1710 partes de dimetilformamida. El extendedor de cadena consiste de N-metil-bis-aminopropilamina e hidrato de hidrazina en una relación molar de 40 a 60. La mezcla de reacción resultante se agita a 40°C. durante 30 minutos para formar una solución de poliuretano que tiene una viscosidad de aproximadamente 115 poises y un contenido de polímero de aproximadamente 20%.

10 Se vacía una capa de solución elastomérica sobre una placa de vidrio de espesor suficiente para formar una película de 508 micras cuando se seca. El secado se logra colocando la capa vaciada en un horno calentado a 100°C durante 1½ horas. Finalmente, la película se enfría y se separa de la placa.

15 Una pieza de muestra de la película clara se sumerge durante 30 minutos en un baño colorante acuoso hirviente que contiene 5% de colorante rojo ácido y 5% de ácido ftálico, los porcentajes basándose en el peso de la muestra de película. La relación del peso de la muestra al peso del baño colorante es de 1 a 40. El colorante es el monoazocolorante rojo cromado descrito en el ejemplo 10 de la patente francesa número 942.500; se prepara diazotando 2-aminofenol-4-sulfonamida, acoplado el intermediario diazotado con 1,3-isquinolefina-diel, y metalizando el material acoplado con cromo.

20 En seguida, la película se trata durante 15 minutos en un baño de frotamiento acuoso e hirviente que contiene 0,3% de un detergente no iónico con base en el peso del agua. La relación de peso de película al baño es de nuevo de 1 a 40. El detergente es el producto de condensación de la reacción de 20 moles de óxido de etileno con una mol de un alcohol



27891

de 18 átomos de carbono.

El producto de película teñido y tratado tiene un color rojo profundo y uniforme. Tiene utilidad general como una película polimérica coloreada fuerte, extensible, flexible, no porosa, por ejemplo en empaquetado, tapicería, adornos, pañales para niños, bandas de goma y cubiertas protectoras.

Se prepara una muestra de control para propósitos de comparación repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, con la única excepción de que el extendedor de cadena utilizado para hacer el polímero consiste totalmente de hidrate de hidrazina. Cuando se prepara la muestra de control del baño de frotamiento después del teñido, no es roja en absoluto, en lugar de eso, tiene un color ámbar pálido.

EJEMPLO 2

Se prepara una película de poliuretano negra que tiene propiedades y utilidades similares a las del producto del ejemplo 1, repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, con la única excepción de que el colorante en el baño colorante es el monoazocolorante negro cromado identificado como CI 15711 (Número de índice de color) en "Colour Index segunda Edición, volumen 3, impreso en 1957 en los Estados Unidos por la American Association of Textile Chemists and Colorants.

Cuando el producto de este ejemplo se sujeta a 5 ciclos sucesivos de frotamiento e a un tiempo de frotamiento total de 75 minutos utilizando un baño fresco para cada ciclo, retiene substancialmente todo su color negro profundo original. Por otra parte, una muestra de control hecha con hidrazina, como único extendedor de cadena, pierde substancialmente todo su color negro en un solo ciclo de frotamiento. Por lo tanto, la fijeza al lavado sorprendentemente superior del producto teñido hecho con el nuevo polímero es aparente.

Se obtienen resultados similares a los del ejemplo 2 cuando la porción de N-metil-bis-aminopropilamina del extendedor de cadena del



273919

ejemplo 2 se substituye por N-butil-bis-aminopropilamina o N-metil-bis-aminocetilamina.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo ilustra la aplicación de un revestimiento microporoso del polímero novedoso a una tela no tejida y subsecuente coloración de revestimiento con un colorante ácido para producir un material laminado semejante al cuero, permeable al vapor y que tiene características de color mejoradas.

10 Se prepara una solución de revestimiento polimérico que consiste de 10.5% de elastómero de poliuretano, 5.7% de cloruro de polivinilo y 83.8% de dimetilformamida, mezclando una solución al 12% en dimetilformamida, de cloruro de polivinilo, con una cantidad adecuada de la solución de poliuretano al 20% descrita en el ejemplo 1.

15 Una capa de la solución de revestimiento se aplica por medio de una espátula a una lado de una tela flexible no porosa y no tejida a un espesor de película húmeda de aproximadamente 1650 micras. La tela no tejida pesa 218 g/m² y se hace mediante punzonado con agujas y enco-
20 gimiento térmico de una guata de fibras retraíbles de politereftalato de etileno de 0,5 deniers, seguido por impregnación con aproximadamente 35% con base en el contenido de fibras de la guata, de un elastómero de poliuretano extendido con hidrazina similar al utilizado en la muestra de control inmediatamente después del ejemplo 1. La preparación de la tela
25 no tejida se describe con mayor detalle en el ejemplo 1 de la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 835.431 presentada el 24 de agosto de 1959.

30 La tela revestida se sumerge en agua a temperatura ambiente durante 2 horas. Durante esta etapa de tratamiento con baño de agua la capa de la solución de revestimiento se coagula y se convierte a una capa polimérica gelatinosa que tiene una estructura celular de microporos

278919



intercomunicantes, y se libera substancialmente de dimetilformamida.

En seguida, la tela bevestida se sujeta a vapor a 100°C durante 15 minutos, después se seca en una zona de secado térmico a 100°C. Cuando se seca, el revestimiento polimérico poroso microporoso es de color blanco, de un espesor de aproximadamente 508 micras, y es altamente permeable al vapor de agua.

Se tiñen de rojo muestras de la lámina permeable a la humedad resultante y se frotan de la misma manera que el producto del ejemplo 1. Las muestras tienen un color rojo profundo después de teñirse y después de frotarse. Se tiñen de negro y se frotan muestras adicionales de la misma manera que el producto del ejemplo 2 con buena retención del color negro no únicamente después de un ciclo de frotamiento sino también después de 5 ciclos de frotamiento. La permeabilidad del colorante y las muestras frotadas es substancialmente tan grande como antes del teñido.

Muestras de control hechas con hidrazina como único extendor de cadena en el elastómero y teñidas de la misma manera muestran una pérdida substancial de color en un solo ciclo de frotamiento. Por lo tanto, es inesperadamente aparente que aún los revestimientos microporosos hechos con el nuevo polímero, tienen resistencia superior a la pérdida de color en un medio de lavado acuoso. El producto es útil como una substitución para la piel empleada en palas de zapatos y ropa.

EJEMPLO 4

Se prepara un material de lámina semejante al cuero, permeable al vapor, que tiene un color marrón profundo uniforme de buena firmeza al lavarlo, repitiendo el ejemplo 3, excepto por las siguientes diferencias:

(a) El extendedor de cadena utilizado para hacer el elastómero de poliuretano consiste de una mezcla de N-metil-bis-aminopropilamina e hidrato de hidrazina en una relación molar de 20:80.

278919



5 (b) La solución de revestimiento polimérico, antes de su aplicación a la tela, se trata con un líquido inerte, a saber, agua, que es un no solvente para el componente polimérico y es miscible con el componente de dimetilformamida, en una cantidad suficiente para formar una aspersión polimérica opaca substancialmente coloidal. Esto se hace añadiendo lentamente mientras se agita, 12,2 partes de una mezcla 1 a 4 de agua y dimetilformamida con 60 partes de solución de revestimiento.

10 (c) La lámina permeable a la humedad se tñe en 40 veces su propio peso de un baño acuoso que contiene 5%, con base en el peso de la lámina, de un compuesto azóico de cremo producido de conformidad con el ejemplo 1 de la Patente de los Estados Unidos 2.885.392. El procedimiento de teñido consiste en calentar el baño a 30°C sumergir la lámina, calentar el baño a la temperatura de ebullición en un período
15 de 15 minutos, hervir durante 20 minutos, ajustar el baño a un pH de 0.5 con ácido acético, hervir durante 40 minutos más, y separar la lámina coloreada a partir del baño.

20 (d) El detergente no iónico en el baño de frotamiento se sustituye con un detergente aniónico que es la sal de sodio de sulfato de sodio del producto de condensación de óxido de etileno y alcohol oleílico.

El producto es útil como un material para zapatos y como una sustitución general para los tipos flexibles de cuero café.

EJEMPLO 5)

25 Se prepara un material laminar, en forma de cuero, permeable al vapor, que tiene propiedades y utilidades similares a las del producto del ejemplo 4, repitiendo el ejemplo 4, con la única excepción de que se utiliza 1,4-diaminopiperazina en lugar del componente de hidrazina del extendedor de cadena para hacer el elastómero de poliuretano.

30 El producto tiene excelente fijeza a la luz, así como fijeza al lavado.



EJEMPLO 6

La fijeza a la luz y fijeza al lavado superiores de los revestimiento microporosos hechos a partir del nuevo polímero y coloreados con un colorante ácido se ilustra ulteriormente repitiendo el ejemplo 4 excepto por las diferencias siguientes:

(a) El material de lámina permeable a la humedad se tiñe de negro en vez de marrón, utilizando el método de teñido descrito en el ejemplo 2.

(b) Una porción del material de lámina teñido se lava cuatro veces sucesivas durante 5 minutos en agua agitada que contiene 0,5% de un detergente a 43°C. seguidas por secado despues de cada lavado. El detergente es cualquier tipo para usarse en lavadora doméstica común, tal como "Val". Después de este tratamiento, el producto tiene aún un oolor negro profundo.

(c) Otra porción del material laminado teñido se seca inmediatamente después de separarse del baño colorante y se sujeta a la luz en un medidor de decoloramiento Atlas durante 40 horas. Después de esta exposición, el producto tiene aún un color negro profundo.

Muestras de color hechas repitiendo el ejemplo 6, excepto por el uso de hidrazina como único extendedor de cadena para separar el elastómero, se prueban de la misma manera. Después de la prueba, ninguna porción de la lámina es negra aunque ambas porciones eran negras cuando se separaron del baño colorante. La porción lavada es gris clara y la muestra probada en el medidor de decoloramiento es de un gris verdusco moteado.

EJEMPLO 7

Se produce un material laminar similar al cuero, permeable al vapor, café, que tiene propiedades y utilidades similares a las del ejemplo 4, repitiendo el ejemplo 4 excepto que el elastómero de poliuretano es un poliéteruretano; se prepara como sigue:



Se hacen reaccionar 292 partes (2 moles) de ácido adípico con 260 partes (2.5 moles) de pentanodiol-1,5, en presencia de tolueno, un vehículo para el agua como subproducto, a una temperatura de aproximadamente 135 a 200°C durante 8 horas. Al final de este período la presión de reacción se reduce a 2-5 mm de mercurio absolutos y la reacción se continúa a 200-220°C durante una hora, después de cuyo tiempo el tolueno remanente se separa de la mezcla de reacción. El poliéster resultante tienen aproximadamente 2.6% de grupos hidroxilo, un punto de fusión de 32°C y un peso molecular del orden de 1300.

Se calientan 260 partes (0.2 moles) del poliéster anterior y 17.4 partes (0.1 moles) de 2,4-diisocianato de tolueno durante 3 horas a 90°C después se hacen reaccionar 52.5 partes (0.21 moles) de bis-4-fenilisocianato de metileno con el mismo durante una hora más de 90°C. El producto resultante se diluye con 1320 partes de N,N-dimetilformamida después se hace reaccionar adicionalmente con 6.5 partes de un extendedor de cadena que consiste de N-metil-bis-aminopropilamina e hidrato de hidrazina en una relación molar de 20:80. Una solución al 20% del polímero resultante en dimetilformamida tiene una viscosidad de aproximadamente 15 poises. La solución de revestimiento polimérico que resulta del mezclado de esta solución con una solución de cloruro de polivinilo según se describe en el ejemplo 3, se prepara para la etapa de revestimiento añadiéndole a la misma, mientras se agita, una cantidad suficiente de una mezcla de 1 a 4 de agua y dimetilformamida para formar una aspersión polimérica opaca substancialmente coloidal, es decir, unas cuantas gotas menos que la cantidad suficiente para que gelifique la solución.

EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la preparación de un hilo del nuevo polímero, ~~creado~~ creado con un colorante ácido.

Se prepara una solución al 20% de elastómero de poliure-



278919

tano mezclando primero 40 partes de glicol de éter de politetrametileno de un peso molecular de aproximadamente 1000 con 20 partes de bis-(4-fenil isocianato) de metileno y calentando mientras se agita durante una hora a 85°C. El pre-polímero resultante terminado con isocianato se disuelve en 100 partes de N,N-dimetilformamida y la solución se enfría a 0°C. A la solución empleada se le añaden dos partes del extendedor de cadena disueltas en 50 partes de dimetilformamida. El extendedor de cadena consiste de una mezcla de N-metil-bis-aminopropilamina o hidrato de hidramina en una relación molar de 25:75. La mezcla de reacción se agita durante 15 minutos mientras el recipiente se mantiene en un baño helado. Se añade entonces suficiente dimetilformamida para proporcionar una solución que contiene 20% del elastómero resultante.

A 2500 partes de la solución elastomérica preparada de esta manera se le añaden 150 partes de un lodo de dióxido de titanio al 50% en dimetilformamida para completar la formación de hilatura.

La composición de hilatura se calienta a 110°C y se hace pasar a través de una hilandera que contiene una pluralidad de perforaciones para formar un hilo de multifilamentos de 190 deniers. El hilo se hace pasar a través de una columna de aire de 170-185°C y se tuerce a la velocidad de 274 metros por minuto.

El hilo se tiñe de un color rojo fijo al lavado empleando el procedimiento de teñido descrito en el ejemplo 1. Pueden hacerse telas útiles a partir del hilo.

Se obtienen resultados similares cuando se repite el ejemplo anterior excepto que se encuentran presentes los dos compuestos extendedores de cadena en una relación molar de 50 a 50.

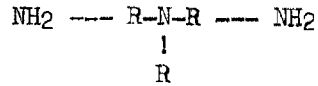
REIVINDICACIONES

1^a.e Procedimiento para producir un material laminar permeable al vapor dotado de las propiedades de comodidad y durabilidad del cuero, que comprende (a) aplicar a una tela tejida o no tejida, u otro substra



278919

to poroso, fibroso o flexible una capa de solución polimérica que comprende un polímero de poliuretano preparado por extensión en cadena de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato con un compuesto que tiene la fórmula .



en la que R es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y un solvente orgánico para el mismo que es miscible con un líquido inerte, y (b) bañar la capa de solución polimérica con un líquido inerte para coagularla y hacerla microporosa.

2º- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que se solicita para España, por : "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN MATERIAL LAMINAR PERMEABLE AL VAPOR DOTADO DE LAS PROPIEDADES DE COMODIDAD Y DURABILIDAD DEL CUERO".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Julio de 1962

ALFONSO UNGRIA