

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC. 2217.



290486

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de elastómeros nitrogenados que tienen grupos oxamidas".

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22 Avenue Montaigne, PARIS, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de productos elastómeros a partir de poliésteres o de poliéteres lineales de bajo punto molecular; comprenden una pluralidad de grupos funcionales que responden a la fórmula:

5.



290486



en la que:

Z es un radical divalente correspondiente a un poliéster o a un poliéter lineal de peso molecular 500 a 2500 y que tiene dos hidroxilos terminales.

5.

T es un radical orgánico divalente alifático, cicloalifático o aromático;

R es un radical orgánico divalente alifático, cicloalifático o aromático.

10.

Estos polimeros lineales se utilizan para la fabricación de hilos y películas flexibles y elásticas, que tienen buena estabilidad a la luz y al calor.

Su preparación se efectúa en dos fases:

a) reacción de dos moléculas de un diisocianato

15.

OCN-T-NCO, respondiendo T a la definición antedicha, con una molécula de un poliéter o de un poliéster lineal HO-Z-OH de peso molecular 500 a 2500, a fin de obtener un prepolímero lineal que tenga en extremo de cadena dos funciones isocianatos libres y que responden a la fórmula:

20.



b) reacción del prepolímero así obtenido con una cantidad equimolecular de una diaminoxamida de la fórmula:

25.

$\text{H}_2\text{N-R-NHCO-CONH-R-NH}_2$ en la que R tiene la definición precedentemente indicada; la concatenación de las moléculas del prepolímero con terminaciones isocianatos libres por las diaminoxamidas se efectúa con formación de funciones ureas para dar productos macromoleculares constituidos por grupos que responden a la fórmula

30.



general (I).

200486

- Los poliésteres utilizados para la preparación de estos nuevos polímeros son los productos de condensación lineales de diácidos alifáticos y/o cíclicos y de dioles alifáticos y/o cíclicos, de peso molecular 500 a 2500, que tienen dos hidroxilos terminales y teniendo un índice de ácido prácticamente nulo a fin de evitar la formación de productos secundarios que podrían resultar de la reacción de los grupos ácidos libres con los diisocianatos y las diaminas con las cuales se les hace reaccionar. Tales poliésteres son por ejemplo, los productos de condensación de los ácidos adípicos o tereftálico con el glicoletilénico y/o el glicolpropilénico. También se pueden utilizar en lugar de poliésteres, poliéteres que resultan de la polimerización o de la copolimerización de óxidos de olefinas tales como óxidos de etileno o de propileno, tetrahidrofurano, etc.; estos poliéteres tienen igualmente un peso molecular medio de 500 a 2500 y grupos hidroxilos libres en extremo de cadena.
5. Los diisocianatos $OC-N-T-N=CO$ que se hacen reaccionar con los poliésteres o los poliéteres son diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, como por ejemplo, el diisocianato 1,6 hexano, los diisocianato-toluenos isómeros, el p.p'diisocianato-difenilmetano etc.; pueden llevar unos grupos funcionales otros que sus funciones isocianatos como la p.p'diisocianatotolilurea.
10. Las diaminoxamidas, utilizadas como agentes de acoplamiento de las cadenas prepolímeros con terminaciones isocianatos, se obtienen por reacción de un exceso de diaminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



290486

- aromáticas con un diéster oxálico alifático o aromático; estos son productos sólidos, cristalizables, solubles en agua y ciertos disolventes orgánicos como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido. Se puede utilizar, por
5. ejemplo, el N.N'-bis (amino-2 etil) oxamida, la N.N'-bis (amino-2 propil) oxamida, la N.N'-bis (p.aminofenil) oxamida, que se prepara fácilmente por reacción de etileno-diamina, de diamino-1.2 propano o de p.fenilendiamina con el oxalato de etilo o de fenilo.
10. La reacción de los diisocianatos con los poliéteres o poliésteres de partida se efectúa fácilmente por calentamiento en un disolvente no reactivo a las funciones isocianatos y de punto de ebullición bastante bajo para que pueda eliminarse al final de la reacción por
15. simple calentamiento: los hidrocarburos alifáticos clorados tales como el cloroformo, el diclorometano, son particularmente bien convenientes. Esta eliminación del disolvente no es, sin embargo indispensable y se puede añadir directamente a la masa reaccional en solución, la
20. diaminoxamida también en solución. La reacción del prepolímero a la terminación isocianato con la diaminoxamida, siendo rápida y por regla general exotérmica, es preciso enfriar la masa reaccional en la proximidad de 0°. También se puede efectuar esta última reacción en un
25. disolvente común al prepolímero de terminación isocianato y a la diaminoxamida, por ejemplo, la dimetilformamida. Se obtienen así colodiones directamente fundibles o hilables según los métodos conocidos. Se obtienen a partir de estos colodiones hilos y fibras flexibles y elásticos
30. que tienen un punto de fusión elevado y que no amarillean



por exposición prolongada a la luz.

Los ejemplos que siguen describen, a título no limitativo, la preparación de algunos productos del invento.

5. Ejemplo 1.

- En un recipiente de 250 cm³, se introducen 29,4 g de un poliéster mixto adipato de glicoletilénico y glicolpropilénico 50/50 de peso molecular 1500 alrededor y de índice de hidroxilo 77; se añaden después 10 g. de p.p'-diisocianato-difenilmetano en solución en 70 ml. de diclorometano y se calienta progresivamente la masa reaccional hasta la temperatura de ebullición del disolvente, que se elimina así en curso de reacción; se continúa durante una hora el calentamiento a la proximidad de 85°
10. después de desaparición completa del disolvente, luego se deja enfriar a la temperatura ambiente, y se vuelve a tratar la masa con 100 ml. de dimetilformamida. En la solución así obtenida, enfriada a 0°, se vá vertiendo una
15. solución de 3,48 g. de N.N'-bis(amino-2 etil) oxamida en 100 ml. de dimetilformamida; se obtiene así un colodion que puede servir para fabricar hilos y películas elásticas. Las películas que se obtienen tienen una resistencia a la tracción de 273 kg/cm², un alargamiento a la rotura de 514 % y un módulo de alargamiento a 300 % de 200 kg/cm²
20. (ensayos según norma NF T 46.002).
- 25.

Ejemplo 2.

- Operando según el ejemplo 1, pero reemplazando el p.p'-diisocianato-difenilmetano por 6,7 g. de diisocianato 1,6 hexano, se obtiene un polímero soluble en la dimetilformamida y con el cual se obtienen películas que
- 30.

290486



presentan las características siguientes:

- resistencia a la tracción: 341 kg/cm²
- alargamiento a la rotura: 825 %
- Módulo de alargamiento a 300 %: 151 kg/cm²

5. Estas películas son muy estables a la luz: expuestas durante 70 horas a los rayos ultravioletas de una lámpara de vapor de mercurio, no amarillean.

10. Si se repite este ensayo reemplazando la N.N'-bis (amino-2 etil) oxamida por 0,768 g. de hidracina, cuando la colada de la solución de hidracina ha terminado, la masa reaccional se cuaja en una gel espesa, a partir de la cual no se puede separar ningún polímero y no puede ser utilizada directamente para la preparación de películas.

15. Ejemplo 3.

Operando según el ejemplo 1, pero reemplazando la N.N'-bis(amino-2 etil) oxamida por 4,04 g. de N.N'-bis (amino-2 propil) oxamida, se obtienen en la dimetilformamida un colodion límpido e hilable con el que se fabrican películas que tienen una resistencia a la tracción de 380 kg/cm² y un alargamiento a la rotura de 670 %.

Ejemplo 4.

25. Operando según el ejemplo 1, se hace reaccionar sobre la misma cantidad del mismo poliéster, primero 6,7 g. de diisocianato-1,6 hexano, y luego 4,04 g. de N.N'-bis (amino-2 propil) oxamida en solución en la dimetilformamida, se obtiene un colodion que da películas que no amarillean después de exposición a los rayos ultravioleta durante 70 horas. Estas películas tienen una resistencia a la tracción de 240 kg/cm² y un alargamiento a la rotura

30.



290486

de 860 %.

Si reproduciendo el mismo ensayo, se reemplaza la N.N'-bis(amino-2 propil) oxamida por una cantidad equivalente de etileno diamina, se obtiene al final de la reacción una gel que no puede ser colada o fundida,

5.

Ejemplo 5.

Haciendo reaccionar, según las condiciones del ejemplo 1, 30 g. de un poliadipato mixto de glicol-etilénico y glicolpropilénico con 10 g. de p.p'diisocianato-difenilmetano, y luego con 5,72 g. de N.N'-bis(amino-6 hexil) oxamida, se obtiene un polímero que da películas elásticas.

10.

Ejemplo 6.

Sobre 20 gramos de un polioxitetrametilenoglicol de masa molecular 700 alrededor, se hacen reaccionar sucesivamente y según el modo operatorio de los ejemplos precedentes, 10 g. de p.p'diisocianato-difenilmetano, y luego 3,48 g. de N.N'-bis(amino-2 etil) oxamida en solución en la dimetilformamida. Se obtiene así un colodion claro y homogéneo, que puede ser utilizado directamente para la fabricación de películas e hilos flexibles y elásticos.

15.

20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 1 de

25.

30.

290486



agosto de 1.962, con el número PV. 905.787, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita

5. Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ELASTOMEROS NITROGENADOS QUE TIENEN GRUPOS OXAMIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª. "Procedimiento para la preparación de elastómeros nitrogenados que tienen grupos oxamidas", de estructura macromolecular lineal que tienen una pluralidad de grupos de la fórmula general:

15. $-CO-NH-T-NH-COO-Z-OCO-NH-T-NH-CO-NH-R-NHCO-CONH-R-NH-$
en la que Z es un radical divalente correspondiente a un poliéter o a un poliéster lineal HO-Z-OH de peso molecular 500 a 2500 y que comprenden dos hidróxilos terminales, R y T, idénticos o diferentes, representan radicales orgánicos divalentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, caracterizado porque se hace reaccionar con
20. una molécula de poliéter o de poliéster HO-Z-OH dos moléculas de un diisocianato $O=C=N-T-N=C=O$, luego con el prepolímero así obtenido, una molécula de una diaminooxamida $H_2N-R-NHCO-CONH-R-NH_2$, definiéndose Z, T y R como anteriormente.

25. 2ª. "Procedimiento para la preparación de elastómeros nitrogenados que tienen grupos oxamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,
RHONE-POULENC, S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER

31 JUL 1963