

13



290822

290822

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE AMELIOTEX, INC., DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN NEW-YORK 17 N.Y. -E.E.U.U., 511 Fifth Avenue

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE SOLUCION DE POLIMEROS DE POLIURETANOS Y COMPOSICIONES QUE LOS CONTENGAN"

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de soluciones de polímeros de poliuretanos y a las nuevas composiciones obtenidas por este procedimiento.

Según la técnica anterior se obtenían soluciones de polímeros de poliuretanos de cadenas alargadas por uno de los procedimientos siguientes:

5

- 1) Se hace reaccionar en masa un prepolímero de grupos terminales isocianicos con un agente de extensión de cadenas, por ejemplo un glicol, una diamina u otro compuesto que contenga por lo menos dos hidrógenos activos.

10



El polímero resultante se disuelve entonces en un disolvente apropiado.

2) Se hace reaccionar un prepolímero de grupos terminales isocianúricos con un agente de extensión de cadenas, en presencia de un disolvente.

El primer procedimiento se limita a agentes de extensión de cadenas de poder de reacción moderado como poliéster -o polieter-glicoles y diaminas aromáticas. En efecto, la reacción es exotérmica y no se puede controlar fácilmente por los sistemas de reacción rápida.

El proceso de disolución exige generalmente calor y una agitación violenta por empuje que provoca a menudo una degradación perjudicial e inconveniente del polímero.

El segundo método se aplica a agentes de extensión de cadenas de poder de reacción más rápido que el de los utilizados para el primer procedimiento; sin embargo este método no es eficaz en el caso de agentes de extensión de cadenas de poder muy rápido como son las diaminas alifáticas.

En tales sistemas de reacción rápida casi invariablemente se daña la formación de estructuras gelificadas.

Estas a menudo se pueden volver a disolver por una agitación de empuje violenta y por la acción del calor; sin embargo esta última técnica provoca igualmente una degradación parcial del polímero, lo que limita mucho la utilidad del segundo procedimiento.

Es bien conocido para el especialista que sólo se pueden conseguir propiedades mecánicas superiores con agentes de extensión de cadenas que dan origen a segmentos cortos en la cadena de polímero que presentan grados elevados de interacción con otros segmentos de moléculas de polímero semejantes y vecinas. Los agentes de extensión de cadenas de poder de reacción moderadamente rápido utilizados en el segundo procedimiento son generalmente diaminas del tipo cíclico o de impedimento estérico tales como la piperazina y la mentano diamina.



290822

Los ciclos o grupos laterales de impedimiento estérico tienden a reducir las fuerzas de atracción intermoleculares deseadas en el seno de las moléculas de polímero. Los agentes de extensión de cadenas tales como el etileno, la diamina, la tetra-metileno diamina y la propileno diamina que no tienen grupos importantes de ruptura de las fuerzas intermoleculares y que, por consiguiente, darían polímeros de uretanos de propiedades mecánicas superiores, no se pueden utilizar para dar soluciones de polímeros de buena calidad según estos dos primeros procedimientos debido a su velocidad de reacción muy elevada con los isocianatos, lo que produce estructuras gelificadas con todos los inconvenientes citados anteriormente.

Ahora se ha comprobado que los agentes de extensión de cadenas de poder de reacción muy rápido, como es la etileno-diamina, se pueden utilizar en el procedimiento de la invención evitando todos estos inconvenientes. Los nuevos polímeros obtenidos aplicando el procedimiento de la invención poseen una resistencia mayor al calor a la luz y al cloro, y otras propiedades perfeccionadas con relación a las obtenidas con los procedimientos anteriores de extensión de cadenas.

El procedimiento objeto de la invención consiste en preparar una solución de polímero de poliuretano en dos fases:

1) reacción de un prepolímero de grupos terminales isocianílicos con una cantidad alrededor de estequiométrica de un agente de extensión de cadenas de poder de reacción moderado como la piperazina, en presencia de un disolvente, para obtener una solución de polímero intermedia viscosa y todavía reactiva, y

2) reacción

a- del conjunto o de una parte de la solución intermedia,

b- de un prepolímero de grupos terminales isocianílicos, y

c- de una cantidad casi estequiométrica (basada en el ál-



1963
290822

timo prepolímero) de un agente de extensión de cadenas de poder de reacción muy rápido, como la etileno-diamina, en presencia de un disolvente adicional, para obtener una solución final de polímero que se puede hilar de forma conocida por vía húmeda o en seco, para obtener un elastómero que posea unas propiedades mecánicas perfeccionadas y una mayor resistencia al calor, a la luz y al cloro. La solución de polímero obtenida se puede utilizar igualmente para preparar otros artículos configurados, como películas, que poseerán estas mismas propiedades perfeccionadas.

Según una versión preferida de aplicación de la invención, el prepolímero se añade al agente de extensión de cadenas en solución en cada una de las fases. Según esta variante, en la primera fase se pone a reaccionar un prepolímero de grupos terminales isocianicos en un disolvente con un agente de extensión de cadenas de reacción moderadamente rápida, una diamina tal como la hidrazina, la piperazina, la diamino-piperazina, la metilimino-bis-propilamina o la 1,4-diamino-2-metil-piperazina, o mezclas de éstas, o un glicol como el etileno glicol, o una mezcla de glicoles, lo que da una solución de polímero viscosa y todavía reactiva. Esta solución o una parte de ella se diluye a continuación añadiendo nuevas cantidades de disolvente, por ejemplo en una proporción de una parte en peso de solución por 4 partes en peso de disolvente, y después se añade a la solución diluida una diamina de poder de reacción muy rápido, como la etileno-diamina, y por último se añaden nuevas cantidades de prepolímero en una cantidad ligeramente inferior a la cantidad estequiométrica basada en el segundo agente de extensión de cadenas. La solución así obtenida contiene un copolímero de la serie de peso molecular elevado terminado por unos residuos de diamina. La solución presenta buenas propiedades reológicas o de flujo y es estable. El empleo de alrededor de una molécula gramo del primer agente de extensión de cadenas por 4 moléculas gramo del segundo agente de extensión de cadenas parece ser la proporción óptima en la mayoría de los casos.

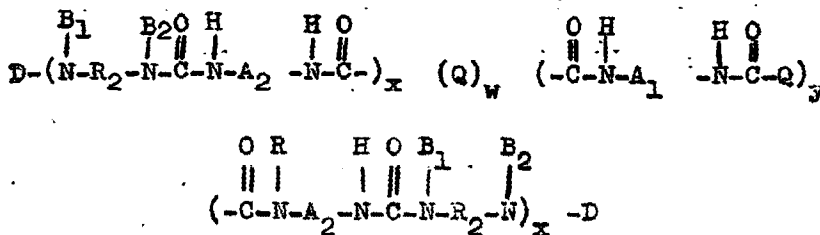


290822

Según una segunda variante de aplicación de la invención, el primer agente de extensión de cadenas se puede añadir a una solución de un prepolímero de grupos terminales isocianicos y en este caso, después de diluir la solución de polímero como se ha explicado más arriba, se añaden nuevas cantidades de prepolímero a la solución diluida y a esta mezcla se le añade el segundo agente de extensión de cadenas de poder de reacción rápido. Según esta segunda variante, la cantidad de cada agente de extensión de cadenas añadida es ligeramente inferior a la cantidad estequiométrica basada en los prepolímeros respectivos.

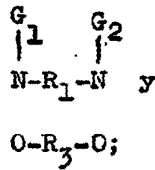
Esta segunda manera de proceder da generalmente unas estructuras polímeras semejantes a las obtenidas utilizando la primera variante, salvo que las moléculas terminan en grupos isocianicos en lugar de en residuos de diaminas.

Como se ha dicho más arriba, la variante preferida es el primer caso que consiste en añadir en el curso de cada fase el prepolímero al agente de extensión de cadenas en solución, y en mantener este agente de extensión de cadenas en ligero exceso con relación a la cantidad estequiométrica de los prepolímeros respectivos. Consideradas en relación con los agentes de extensión de cadenas, las nuevas composiciones polímeras que resultan de la aplicación de la presente invención son principalmente copolímeros en serie de elevado peso molecular que se pueden representar por la fórmula general siguiente:



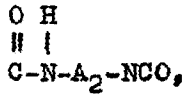
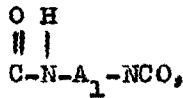
en la que

"Q" es un radical orgánico divalente escogido entre los radicales siguientes:

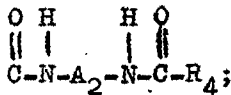
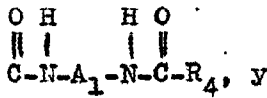


290822

5 cada "D" es un radical monovalente escogido entre el hidrógeno y los radicales siguientes:



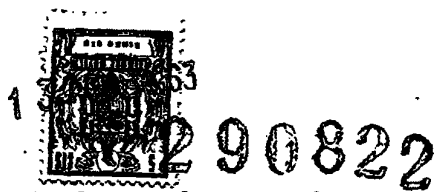
10



15 en la fórmula general A_1 y A_2 tiene cada uno un peso molecular de por lo menos 1.000 y cada uno consiste en el residuo -después de eliminar los grupos terminales isocianicos- de la reacción de un exceso de un diisocianato con un compuesto escogido de la clase de los poliéster-glicoles, de los poliéter-glicoles y de sus mezclas. A_1 y A_2 pueden ser idénticos o diferentes; y representan los residuos de los prepolímeros utilizados respectivamente en la primera y segunda fases de extensión de cadenas. Los radicales "D" pueden ser idénticos o diferentes.

25 R_1 y R_2 son unos radicales orgánicos bivalentes diferentes y no tienen átomos de hidrógeno más activos que el hidrógeno de un radical hidroxilo y representan los residuos de las diaminas utilizadas respectivamente en la primera y la segunda fase de extensión de las cadenas.

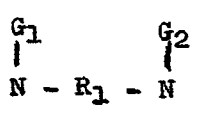
30 R_3 es un radical orgánico bivalente sin átomo de hidrógeno activo y constituye el residuo del glicol utilizado en la primera fase; R_4 es un radical orgánico monovalente y es el residuo de un compuesto orgánico que contiene solamente un grupo amino secundario o primario y no encierra átomos de hidrógeno más reactivos que el hidrógeno de un radical hidroxilo. B_1, B_2, G_1 y G_2 representan el hidrógeno o unos radicales orgánicos monovalentes, idénticos o diferentes, libres de átomos de hidrógeno más



reactivos que el hidrógeno de un radical hidróxilo así como de grupos de reaccionar con el hidrógeno activo, "x", "y" y "z" son generalmente números enteros positivos; sin embargo en una composición polimera dada "x", "y" ó "z" pueden ser iguales a cero en ciertas moléculas. Cuando $y=0$, $w=0$, y cuando "y" es un número entero positivo $w=1$.

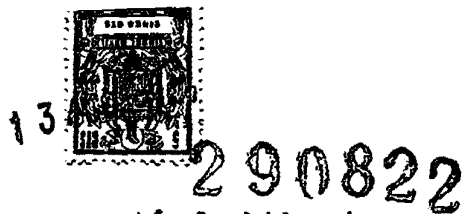
Como se dirá más adelante, una amina secundaria o primaria se añade a veces con el agente o los dos agentes de extensión de cadenas, y por consiguiente ciertas moléculas descritas en la fórmula anterior pueden terminar por los residuos de una tal amina. R_4 es un residuo de un compuesto tal.

Los copolímeros en serie que resultan de la aplicación de la variante preferida de la invención utilizando una diamina en la primera fase de extensión de cadenas, también vienen representados en la fórmula citada más arriba, pero en ese caso "Q" representa el radical siguiente:



y cada uno de los radicales "D", que pueden ser idénticos o diferentes, se escoge entre el hidrógeno y los radicales monovalentes que contienen R_4 .

Como se ha dicho más arriba en la primera fase de la invención se utiliza un agente de extensión de cadenas de poder de reacción moderadamente rápido (diamina o glicol). La aptitud del agente de extensión de cadenas que se usa en esta primera fase del procedimiento se puede determinar generalmente experimentando por reacción en solución con el prepolímero que se va a utilizar. Un agente de extensión de cadenas eficaz debe reaccionar con el prepolímero en solución para dar una solución viscosa, homogénea y libre de partículas de gel. Se ha comprobado, por ejemplo, que las diaminas que tienen un poder reactivo superior al de la piperazina



5 generalmente no convienen. Sólo se exceptúa la hidrazina ya que esta diamina el primer grupo amino reacciona muy rápidamente, pero el segundo grupo amino de la molécula reacciona mucho más despacio, aunque el efecto general es el de una diamina de reacción semejante a la de la piperazina.

En la segunda fase de extensión de cadenas se puede utilizar una gran variedad de diaminas de poder de reacción rápido. Según una realización preferida se utilizan diaminas alifáticas porque dan unas propiedades mecánicas excelentes a los artículos acabados.

10 Según la invención se puede utilizar una gran variedad de prepolímeros. Los compuestos preferidos que contienen hidrógeno activo y que se pueden utilizar para la preparación del prepolímero, comprenden los polialquileno-éster-glicoles, los poliéster-glicoles y sus combinaciones. Los glicoles más convenientes para la realización de la invención poseen un peso molecular comprendido entre 500
15 y 5.000, preferentemente entre 1.000 y 3.000 y son poco solubles en el agua. Para obtener los mejores resultados los glicoles o mezclas de glicoles utilizados tienen un punto de fusión inferior a 50°C.

20 Ejemplos de poliéster-glicoles que se pueden utilizar según la invención son el polipropileno-éster-glicol, el politetrametileno-éster-glicol, el polipropileno-etileno-éster-glicol, el polihexametileno-éster-glicol y el polimonometileno-éster-glicol. El polietileno-éster-glicol se usa a menudo mezclado con otros poliéster- o poliéster-
25 glicoles, raras veces se utiliza solo a causa de ser relativamente muy soluble en el agua.

Los poliéster-glicoles que se pueden utilizar según la invención se preparan generalmente haciendo reaccionar cantidades apropiadas de glicoles de peso molecular bajo con ácidos dicarboxílicos,
30 cloruros de biácidos o biésteres.

Cómo ejemplos de glicoles adecuados para el procedimiento de la invención se pueden citar el etileno-glicol, propileno-glicol,

13



290822

Generalmente, una manera más cómoda de aplicar el procedimiento de la invención consiste en mezclar una parte del disolvente con el prepolímero antes de la extensión de las cadenas. Esto da por resultado el reducir la viscosidad del prepolímero y facilitar la mezcla y el traspaso. Generalmente la concentración de disolvente en la mezcla prepolímero-disolvente antes de la extensión de las cadenas, debe ser del 10 al 25% por peso.

En la primera fase de la invención, como se ha indicado anteriormente, se puede añadir el prepolímero de grupos terminales isocianicos a continuación lentamente a la masa del disolvente que contiene el agente de extensión de cadenas, o bien se puede añadir el agente de extensión de cadenas a una masa de disolvente que contenga el prepolímero. Sin embargo, es preferible añadir el prepolímero al agente de extensión de cadenas disuelto en el disolvente.

Agentes de extensión de cadenas convenientes para la primera fase de la invención son la hidrazina, las hidrazinas monosustituidas las hidrazinas simétricamente bisustituidas, la piperazina, las piperazinas sustituidas, la diamino-piperazina, las diamino-piperazinas sustituidas, las diaminas ciclo-alifáticas, las aminas metilamino-bisalifáticas, las diaminas de impedimento estérico y sus mezclas. La piperazina y la 1,4-diamino-2-metil-piperazina constituyen los compuestos preferidos para la extensión de las cadenas en la primera fase. Se pueden usar igualmente otras diaminas y glicoles de poder de reacción moderadamente rápido, como el etileno glicol; pero para esta fase de extensión de las cadenas es preferible el empleo de las diaminas que dan un polímero de mejores propiedades, por ejemplo apto para el tinte; por otra parte, el empleo de un glicol requiere esencialmente condiciones anhidras.

Se puede usar undisolvente convencional para el poli-uretano como por ejemplo la dimetil-formamida, la dimetil-acetamida o el dimetil-sulfóxido, y el proceso de extensión de las cadenas por lo demás es convencional.



13 90822

tetrametileno-glicol, neopentil-glicol y el xilileno-glicol. Los ácidos dicarboxílicos utilizados para formar los poliéster-glicoles son los ácidos succínico,adípico, subérico, sebácico, azelaico y tereftálico. Se pueden utilizar igualmente poliésteres-glicoles mixtos formados utilizando mezclas de glicoles y/o de ácidos dicarboxílicos de poco peso molecular.

El diisocianato utilizado para la preparación de cada prepólímero puede ser aromático, alifático o cicloalifático. Los diisocianatos aromáticos, es decir los diisocianatos en los que los grupos isocianílicos se unen directamente a estructuras nucleares aromáticas, son los que se usan preferentemente por su velocidad de reacción que generalmente es elevada.

Entre los diisocianatos convenientes para la invención se pueden citar entre otros el totileno-2,4-diisocianato, el p-fenileno-diisocianato, el metileno-bis (4-fenil-isocianato), el 1,6-hexametileno-diisocianato y el 1,4-ciclohexileno-diisocianato. Se pueden usar igualmente mezclas de diisocianatos.

En el momento de la formación del prepólímero a utilizar en el procedimiento perfeccionado de la invención, se debe escoger la proporción exacta de diisocianato empleado en la reacción por ejemplo con el poliéster-glicol o poliéster-glicol según la combinación particular de los reactivos utilizados y según las propiedades que se quieran dar a los artículos acabados. En la mayoría de los casos por cada hidrógeno activo debe haber de 1,5 a 2,5 grupos isocianílicos. Las condiciones de reacción particulares para la formación del prepólímero dependen también de estos mismos factores. Se puede preparar un prepólímero preferido mezclando una molécula gramo de un polipropileno-éster-glicol de peso molecular 2.000, con una molécula gramo de un poli-(adipato de pentilo) glicol de peso molecular 2.000 y 4,2 moléculas gramo de metilbis-(4-fenil isocianato), calentando la mezcla a 90°C y manteniendo esta temperatura durante 3 horas.



90822

Después de la primera fase de extensión de cadenas, la solución de polímero intermedia resultante, que todavía es reactiva, tiene preferentemente una viscosidad de 400 a 700 poises (unidad de viscosidad) y un contenido de partículas sólidas comprendido entre el 20 y el 25%. El disolvente convencional del polímero, como por ejemplo la dimetilformamida, la dimetil-acetamida o el dimetilsulfóxido, se añade a continuación en proporción de unas 3 a 6, preferentemente de unas 4 partes por peso de disolvente por cada parte en peso de una tal solución de polímero. Según la variante preferida, la diamina de poder de reacción muy rápido se añade a esta solución de polímero diluida y, a continuación, se añaden cantidades adicionales de prepolímero; la mezcla así obtenida reacciona aparte de manera convencional y se obtiene una viscosidad de unas 400 a 700 poises y un contenido de partículas sólidas comprendido preferentemente entre el 20 y el 25%.

En esta segunda fase de extensión de cadenas se puede utilizar cualquier diamina de poder de reacción muy rápido, como la etileno diamina, la propileno diamina u otra diamina alifática. La etileno diamina recibe la preferencia.

Con relación a la cantidad total de agentes de extensión de cadenas utilizados, el primer agente representa alrededor del 10 al 40% de moléculas gramo del total y el porcentaje óptimo se puede considerar alrededor del 20% de moléculas gramo.

Entonces se le puede dar la forma de hilo por vía húmeda o en seco adoptando técnicas convencionales para formar un filamento elástico dotado de una estabilidad perfeccionada al calor y una mayor resistencia a la luz y al cloro; se puede utilizar igualmente para obtener otros artículos configurados, como películas, piezas vaciadas, etc.

En las dos etapas de extensión de cadenas se pueden utilizar diferentes prepolímeros de grupos terminales isocianicos, y en una y/o la otra de estas fases se puede emplear una combinación de agen-



290822

tes de extensión de cadenas, así como una combinación de prepolímeros.

No es necesario que el disolvente adicional requerido para la segunda fase de extensión de cadenas se añada después de la primera fase. Puede estar presente en exceso desde la primera fase. En este caso, el contenido total de partículas sólidas después de la primera fase de extensión de cadenas será generalmente del 4 al 5% y la viscosidad de 40 a 60 poises.

Se puede utilizar de forma conocida un compuesto de terminación de las cadenas que contenga solamente un grupo amino secundario o primario para controlar la calidad de la solución de polímero. Un compuesto así se puede añadir con el agente de extensión de cadenas, y esta adición se puede hacer en la primera y/o en la segunda fase de extensión de cadenas; sin embargo no puede pasar del 8 al 10% de moléculas gramo del total del agente de extensión de cadenas utilizado. En la mayoría de los casos, la concentración óptima de un tal compuesto debe ser inferior al 5% de moléculas gramo. Ejemplos de compuestos que se pueden utilizar son: la dimetil-amina, la dietil-amina, la dietanolamina, la N,N-dimetil-1,3-propano diamina.

Al polímero de poli-uretano se le pueden incorporar colorantes, pigmentos, antioxidantes, agentes estabilizadores y otros aditivos añadiéndoles en cualquier fase antes de la formación de los artículos configurados; preferentemente se añaden a la solución de polímero después de la segunda fase de extensión de cadenas. Si tales compuestos deben añadirse antes de la segunda fase, deben ser esencialmente inertes frente al isocianato y al hidrógeno activo.

Los ejemplos siguientes ilustran más la invención. Salvo que se diga algo expresamente en contrario, todas las cantidades citadas van expresadas en peso o en % de peso.

EJEMPLO 1:

A. Prepolímero

Se mezclan 800 gramos de poli-(adipato de propileno) glicol de,



90822

poli-propileno glicol de peso molecular 2.000 y 305 g. de metileno-bis (parafenil-isocianato). A continuación se calienta la mezcla durante 2 horas a 100°C agitándola constantemente para formar un pre-polímero de grupos terminales isocianicos.

5 B. Primera fase de extensión de cadenas

Se diluye el prepolímero antes citado con 400 g. de dimetil-formamida. A continuación se añade lentamente una porción de este prepolímero diluido agitándolo fuertemente a una mezcla de 1.000 g. de dimetilformamida, 8,2 g. de piperazina y 0,05 g. de dietanolamina hasta
10 obtener una viscosidad de unas 600 poises.

C. Segunda fase de extensión de cadenas

Se mezclan 400 g. de la solución de polímero de la primera fase descrita anteriormente, con 1350 g. de dimetilformamida, 6,5 g. de etileno diamina y con 0,4 g. de dietanolamina. A esta mezcla se añade
15 a continuación lentamente y con agitación rápida, una porción del prepolímero diluido (de "B") hasta obtener una viscosidad de 800 poises. Finalmente se añaden 40 g. de una dispersión de dióxido de titanio al 33% en dimetilformamida (alrededor del 2,5% de las partículas sólidas totales) y se quitan los gases de la solución polímera viscosa en el
20 vacío.

D. Formación de los filamentos

La solución de polímero pigmentada obtenida en la segunda fase partiendo de "C" se filtra y se le da la forma de hilo a una velocidad constante por medio de una bomba de engranajes de precisión a través
25 de una terraja de varios orificios de 0,127 mm. de diámetro sumergida en un baño de filatura acuosa que contiene un 25% de dimetil-formamida. Los monofilamentos semiplásticos formados al entrar la solución de polímero en el baño se agrupan en un sólo filamento múltiple que es conducido por medio de cilindros de arrastre a una serie de baños de lavado calientes, después a una correa de secado continua y por último
30 a un dispositivo de bobinado. El filamento múltiple unido y continuo así formado no se colorea de forma apreciable después de estar expuesto



290822

durante una hora a 200 p.p.m. de cloro activo acuoso a 60°C y posee las propiedades físicas siguientes: tenacidad: 0,45 g/den.; dilatación: 650%; fuerza de contracción a 200% de dilatación: 0,16 g/den.; pérdida de tenacidad de 10% después de calentarse durante 30 minutos a 150°C.

EJEMPLO 2.

A. Segunda fase de extensión de cadenas

Se añade lentamente una porción del prepolímero diluido obtenido según 1 B a una mezcla fuertemente agitada que consiste en 300 g. de una solución de polímero procedente de la primera fase de 1 B, 1.000 g. de dimetilformamida, 0,3 g. de dietanolamina y 7 g. de 1,2-diamino-propano. Se deja de añadir cuando se consigue una viscosidad de 500-600 poises y a continuación se añaden 34 g. de una dispersión de dióxido de titanio al 33% en dimetilformamida, que representa el 2,5% de todas las partículas sólidas aproximadamente.

B. Formación de los filamentos

Los filamentos obtenidos como en 1 D sólo presentan una ligera coloración después de haber estado expuesto durante una hora al cloro activo acuoso a 200 p.p.m. a 60°C, y se caracterizan por las propiedades siguientes: tenacidad: 0,28 g/den.; dilatación: 700%; fuerza de contracción a 200% de dilatación: 0,9 g/den.; y modificación de la tenacidad del 5% después de calentarse durante 30 minutos a 150°C.

EJEMPLO 3.

A. Primera fase de extensión de cadenas.

Se mezclan completamente 200 g. de un prepolímero como 1 A con 650 g. de dimetilformamida. A esta mezcla se le añade agitando rápidamente, una solución de 1⁰ g. de N, N'-diamino-2-metil-piperazina y 0,2 g. de dietanolamina en 150 g. de dimetilformamida hasta que se obtenga una viscosidad de 400 poises.

B.-Segunda fase de extensión de cadenas.

Se mezclan 300 g. de la solución de polímero de la primera fase



de extensión de cadenas con 800 g. de dimetilformamida y 250 g. del mismo prepolímero utilizado en 3 A. A esta mezcla se le añade lentamente, con agitación rápida, una solución de 7 g. de etilendiamina y de 0,5 g. de dietanolamina en 200 g. de dimetilformamida hasta que se logre una viscosidad de 600 poises, y a continuación se mezclan con esta solución viscosa 35 g. de una dispersión al 35% de dióxido de titanio en dimetilformamida que representa el 2,5% de las partículas sólidas totales aproximadamente.

C. Formación de los filamentos.

Los filamentos obtenidos según "1 D" se colorean de un modo bastante marcado cuando se exponen al cloro activo como en 1 D. Las propiedades mecánicas son las siguientes: tenacidad: 0,6 g/den; dilatación: 550%; fuerza de contracción a 200% de dilatación: 0,18 g/ den.; pérdida de tenacidad del 20% después de calentarse durante 30 minutos a 150°C.

EJEMPLOS 4 AL 10

Se prepara un prepolímero como en "A" del ejemplo 1, con la diferencia que la proporción molecular entre el poliéster-glicol de peso molecular 2.000 y el poliéster-glicol de 2.000 de peso molecular es de 2:1 en lugar de 1:2.

Se prepara una serie de muestras de fibras utilizando diferentes diaminas para la primera fase de extensión de cadenas y etileno diamina para la segunda fase. Las relaciones moleculares y el modo de operar son los mismos que los escogidos en el ejemplo 1. Cada muestra contiene aproximadamente un 2,5% de dióxido de titanio por peso.

EJEMPLO 11.

Una porción de este mismo prepolímero también ha experimentado una extensión de cadenas con una mezcla de moléculas-gramo 19:1 de etileno diamina y de dietanol-amina en suficiente dimetilformamida para obtener una solución de polímero con un 20% de partículas sólidas.



290822

La solución formada era muy poco homogénea y contenía partículas de gel sólidas en una fase líquida ligeramente viscosa. Esta suspensión se ha calentado a continuación y se ha mantenido a 90°C durante dos horas agitando rápidamente para formar una solución relativamente homogéneas de una viscosidad de 90 poises. Esta solución se ha hilado para producir una muestra de fibra como en el ejemplo 1 que contenga igualmente alrededor del 2,5% de dióxido de titanio en peso.

Las propiedades de las fibras obtenidas se dan en la tabla I que viene a continuación, en la que E = agentes de extensión de cadenas utilizados en la primera fase (las relaciones citadas son expresadas en moléculas gramo), T = tenacidad expresada en g/den., A = dilatación en %, C = efecto de una exposición a 200 p.p.m. de cloro a 60°C durante 30 minutos, V = variación en % de la tenacidad por calentamiento a 150°C durante 30 minutos.

TABLA I

Ejemplo	E	T	A	C	V
4	Piperazina	0,51	650%	ligerament _e amarillo	-10
5	Metano diamina	0,35	720%	ningún efecto	-20
20	6 N,N'-diamino-piperazina	0,62	580%	ningún efecto	0
7	N,N'-diamino-2-metil-piperazina	0,55	620%	muy poco amarillo	0
25	8 4/1 Metil-iminobis-propilamina/ N,N'-diamino-2-metil-piperazina	0,60	680%	ningún efecto	+5
9	9/1 Metil-iminobis-propilamina/N,N'-diamino-2-metil-piperazina	0,55	700%	ligeramente amarillo	-5
30	10 4/1 N,N'-diamino-piperazina/ metil-iminobis-propilamina	0,50	550%	ningún efecto	+10
11	Extensión de las cadenas en una sola fase con la etileno-diamina	0,25	800%	amarillo	-60

La comparación de las propiedades de las muestras de los ejemplos 1 a 10 para las que se utiliza el nuevo procedimiento con las del ejemplo 11, cuya extensión de cadenas se ha obtenido



290822

según el segundo de los métodos ya conocidos citados más arriba en la página 1, muestra la superioridad de las propiedades de los polímeros producidos aplicando la presente invención.

EJEMPLOS 12 A 15.

5 Se prepara una serie de muestras de fibras partiendo de diferentes prepolímeros. El agente de extensión de cadenas de la primera fase utilizado en cada caso es la metil-iminobis-propilamina y el agente de extensión de cadenas de la segunda fase es la etileno-diamina. El modo de operar y las relaciones de moléculas gramo son análogos a los utilizados en el ejemplo 1 y cada muestra contiene aproximadamente un 2,5% de dióxido de titanio en peso.

Las propiedades de las fibras se resumen a continuación en la tabla II en la que G = glicoles utilizados, M= exceso de moléculas gramo en % de metileno-bis-(p-fenil-isocianato), T,A,C y V tienen el mismo significado que en la tabla I, PM =peso molecular.

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>G</u>	<u>M</u>	<u>T</u>	<u>A</u>	<u>C</u>	<u>V</u>
12	2/1 poli-(adipato de propileno) glicol PM 2000/poli-propileno-éster-glicol PM 2000	110	0,45	600	ligeramente amarillo	-10
13	1/1 poli-(adipato de propileno) glicol PM 1000/polipropileno-éster-glicol PM 1000	110	0,52	480	ligeramente amarillo	0
14	poli (adipato de propileno)glicol PM 2000	100	0,63	580	ningún efecto	0
15	4/1 poli (adipato de neopentil) glicol PM 2000/ polipropileno-éster-glicol PM 1000	100	0,74	550	ningún efecto	0

N O T A

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1º.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, caracterizado porque existe una reacción de un prepolimero de grupos terminales iso-



ciánicos con un agente de extensión de cadenas de poder de reacción moderadamente rápido escogido entre diaminas y glicoles, en presencia de un disolvente para dar una solución intermedia de polímero viscosa y todavía reactiva, y por la reacción de dicha solución intermedia de polímero con un prepolímero de grupos terminales isocianúricos y una diamina de poder de reacción muy rápido en presencia de una cantidad adicional de disolvente.

2^o.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según la reivindicación anterior, caracterizado porque el agente de extensión de cadenas es una diamina escogida entre la hidrazina, hidrazinas mono-substituidas, hidrazinas simétricamente disubstituidas, diamino-piperazinas substituidas o no, diaminas cicloalifáticas, aminas metilimino-bis-alifáticas y diaminas de impedimento estérico, y porque la diamina es una diamina alifática.

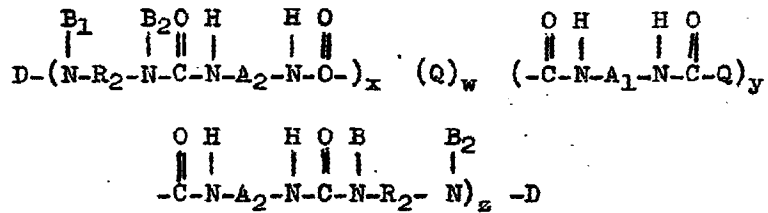
3^o.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de extensión de cadenas es la piperazina, y porque la diamina es la etileno-diamina.

4^o.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de extensión de cadenas es la 1,4-diamino-2-metil-piperazina y porque la diamina es la etileno-diamina, utilizándose unas 4 moléculas-gramo de diamina por cada molécula-gramo de agente de extensión de cadenas, y el contenido de partículas sólidas de la solución intermedia de polímero asciende a eso del 20 al 25% en peso y la cantidad adicional de disolvente es aproximadamente de 3 a 6 partes y preferentemente de 4 partes en peso por cada parte de la solución intermedia de polímero.

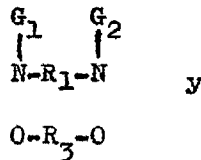


290822

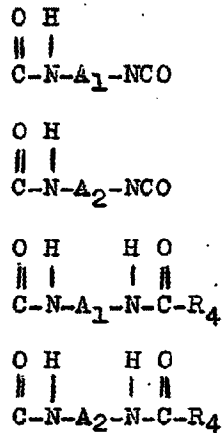
5º.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de polímero es preparada según cualquiera de los puntos citados, así como el polímero de poliuretano de elevado peso molecular y de fórmula general:



en la que "Q" es un radical orgánico bivalente escogido entre los radicales siguientes



los radicales "D" son cada uno un radical monovalente idéntico o diferente escogido entre el hidrógeno y los radicales siguientes:



en la fórmula general A₁ y A₂ son idénticos o diferentes, teniendo cada uno de ellos un peso molecular de 1000 por lo menos y consistiendo cada uno en el residuo -después de la eliminación de los grupos terminales isocianicos- de la reacción de un exceso de diisocianato con un compuesto escogido entre los poliéster-glicoles, poliéster-glicoles y sus mezclas; y en la que B₁ y B₂, y G₁ y G₂ son

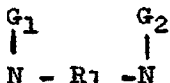


290822

átomos de hidrógeno o de radicales monovalentes orgánicos idénticos o diferentes que no encierren átomos de hidrógeno más activos que el hidrógeno de un radical hidroxilo y exentos de grupos capaces de reaccionar con el hidrógeno activo, siendo R_1 y R_2 radicales orgánicos bivalentes diferentes que no tienen átomos de hidrógeno más reactivos que el hidrógeno de un radical hidroxilo, siendo R_3 un radical orgánico bivalente sin átomos de hidrógeno activos; R_4 es un radical orgánico monovalente que es el residuo de un compuesto orgánico que contiene una amina secundaria o primaria y no contiene ningún átomo de hidrógeno más reactivo que el hidrógeno de un radical hidroxilo; "x", "y" y "z" son generalmente números enteros positivos, pero también pueden ser iguales a cero y cuando $y=0, w=0$, mientras que cuando "y" es un número entero positivo $w=1$.

6ª.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la fórmula general

"Q" es la radical



los radicales "D" representan cada uno un radical idéntico o diferente escogido entre el hidrógeno y los radicales monovalentes que contienen R_4 .

7ª.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el filamento es obtenido partiendo del polímero según 5ª ó 6ª reivindicación, y el polímero, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque R es el residuo de piperazina después de haber eliminado dos átomos de hidrógeno terminales activos, R_2 un radical de etilo, y B_1 y B_2 representan el hidrógeno.

8ª.-Procedimiento para la fabricación de solución de polímeros de poliuretanos y composiciones que los contengan, según las reivindi-



290822

caciones anteriores, en particular según la 9ª, caracterizado por-
que en el polímero "Q" es el residuo de 1,4-diamino-2-metil-pipera-
zina después de haberse eliminado dos átomos de hidrógeno termina-
les activos, siendo R₂ un radical de etilo y representando B₁ y B₂
5 el hidrógeno, conteniendo el polímero unas 4 moléculas gramo del
radical de etilo por molécula gramo de 1,4-diamino-2-metil-pipera-
zina, y por último el filamento es obtenido partiendo del polímero
según cualquiera de las reivindicaciones del punto que nos ocupa.

9ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE SOLUCION DE POLIMEROS
10 DE POLIURETANOS Y COMPOSICIONES QUE LOS CONTENGAN.

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

Madrid, 13 AGU. 1963
Francisco Javier Plaza
P. P.

