

302419



PATENTE DE INVENCION

SC 237L.

302419

Memoria Descriptiva

sobre:

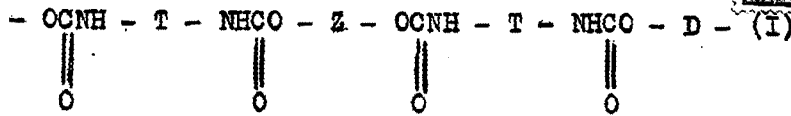
"Procedimiento para la preparación de elastómeros poliuretanos que tienen grupos oxamidas".

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

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de elastómeros poliuretanos que tienen en su molécula una diversidad de grupos funcionales:

302419

24



en los cuales:

- 5. Z es un radical divalente que corresponde a un poliéster o a un poliéter HO-Z-OH que tiene un peso molecular de 500 a 2.500.
- T es un radical orgánico divalente alifático, cicloalifático o aromático,
- 10. D es un radical orgánico divalente que responde a una de las fórmulas -RNHCOCONHR- ó -RNHCOCONH-R'-NHCOCONHR-, representando R. un radical alcohileno y R' representando un radical hidrocarbonado divalente que comprende eventualmente unos heteroátomos o unos grupos funcionales que no reaccionan con los isocianatos y los alcoholes o forman con los átomos de nitrógeno contiguos un radical divalente de diamina cíclica.
- 15. Estos polímeros lineares se utilizan para la fabricación de fibras y de películas flexibles y elásticas que tienen una buena estabilidad a la luz y al calor.
- 20. Ya se conoce hacer poliuretanos hilables por simple poliadición de diisocianato-1,6 hexano con la N,N' di(hidroxi-3 propil) oxamida o por poli
- 25.

302419



condensación de un diester de ácido hexametenodicar
 bámico con el bis (hidroxi-3 propiloxamido)-1,6 hexa-
 no (patente francesa 879.703 del 25 de Febrero de
 1.942); los productos obtenidos comprenden esencial -
 5. mente grupos uretanos y oxámicos con exclusión de to-
 do fragmento poliéster o poliéster; dan fibras quebra-
 dizas carentes de flexibilidad y de elasticidad.

Los productos del invento se obtienen hacien-
 do reaccionar por lo menos dos moléculas de un diiso-
 10. cianato alifático cicloalifático o aromático OCN-T-
 NCO, con una molécula de un poliéster o de un polié-
 ter linear HO-Z-OH y tratando el diisocianato macromo-
 lecular así obtenido con una molécula de un N,N' bis
 (hidroxialcohol) oxamida de la fórmula

15.



o una molécula de un diol dioxamida de la fórmula

20.



respondiendo T, Z, R y R' a las definiciones dadas pa-
 ra la fórmula general (I).

Los poliésteres utilizados para la prepara-
 25. ción de estos nuevos polímeros son los productos de
 condensación lineares de diácidos alifáticos y/o cí-
 clicos y de dioles alifáticos y/o cíclicos de peso mo-
 lecular de 500 a 2.500 que tienen dos hidroxilos ter-
 minales y que tienen un índice de ácido prácticamente
 30. nulo a fin de evitar la formación de productos secun-

302419



darios que podrían resultar de la acción de los grupos ácidos libres sobre los diisocianatos y los dioles con los cuales se les hace reaccionar. Tales poliésteres son por ejemplo, los productos de condensación de los ácidos adípico o tereftálico con el glicol etilénico y/o el glicol propilénico. También se puede utilizar, en lugar de poliésteres, poliéteres que resultan de la polimerización o de la copolimerización de óxidos de olefina, tales como: óxidos de etileno o de propileno, tetrahidrofurano, etc.,; estos poliéteres tienen igualmente un peso molecular medio de 500 a 2.500 y un grupo hidroxilo libre en cada extremo de su cadena.

Los diisocianatos que se hacen reaccionar son los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, como por ejemplo el diisocianato-1,6, hexano, los diisocianatotoluenos isómeros, el p,p'diisocianatodifenilmetano; pueden tener otros grupos funcionales como la p,p'diisocianatotolilurea.

Los dioles oxamidas de la fórmula (II) son productos conocidos que se obtienen por reacción de un exceso de un aminalcohol $HO-R-NH_2$ con un éster oxálico; se puede así utilizar el N,N'bis (hidroxi-2 etil) oxamida preparado a partir de etanolamina y de oxalato de etilo como se describe en la patente americana 2.379.621 del 28 de marzo de 1.944.

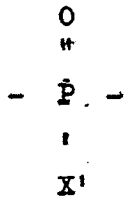
Los dioles dioxamidas de la fórmula (III) son igualmente productos conocidos que se pueden preparar haciendo reaccionar un exceso de un éster oxálico con una diamina $H_2N-R'-NH_2$ (respondiendo R' a la

302419



definición indicada anteriormente) para obtener un diéster oxámico, que con un aminoalcohol HO-R-NH₂ (respondiendo R a la definición indicada anteriormente) da el diol requerido, según el método indicado en la patente francesa 879.703 antedicha para la preparación del bis (hidroxi-3 propiloxamido)-1,6 hexano de la fórmula HO(CH₂)₂ NHCOCOHN-(CH₂)₆ -NHCOCOHN(CH₂)₂ OH.

5. Se pueden utilizar ventajosamente los dioles dioxamidas que constituyen el objeto de la patente francesa nº 1.338.399 en el que se les encuentra agrupados bajo la fórmula general HO-Y-NH-COCONH-X-A-X-NHCOCOHN-Y-OH para la cual Y representa un radical alcohileno, X representa un radical hidrocarbonado divalente y A representa un átomo de oxígeno, el grupo sulfono o el grupo



20. siendo X' un radical hidrocarbonado monovalente, pudiendo el conjunto -NH-X-A-X-NH- reemplazarse igualmente por un núcleo piperacínico sustituido o no.

25. Para la preparación de los polímeros según el invento, se puede calentar en atmósfera inerte, en masa o en solución, el diisocianato con el prepolímero poliéster o poliéter y tratar el diisocianato macromolecular obtenido con el diol oxámico.

30. También se puede, según un modo preferible del inven



302419

- to, calentar simultáneamente todos los productos reacciona-
les a temperaturas del orden de 180-220; en este caso, se calienta en atmósfera inerte y progresivamente, manteniendo una agitación enérgica, porque se observan, con frecuencia, dos temperaturas sucesivas - donde la masa reaccional se espesa netamente. Esta masa es completamente homogénea al final de la reacción. El polímero así obtenido puede utilizarse directamente a la salida del reactor para operaciones de moldeado o hilatura, etc. en estado fundido. También puede después de enfriamiento y granulación ser tratado de nuevo con un disolvente orgánico como el dimetil-sulfóxido, cuando se desea trabajar según las técnicas aplicables a los polímeros en solución, en particular en condiciones que necesitan temperaturas menos elevadas que para el trabajo del polímero en estado fundido.
- 5.
- 10.
- 15.

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

20.

EJEMPLO 1.

- En un reactor de 250 cm³ provisto de un sistema de agitación y de una entrada de gas, se introducen 46,86 g. de un poliadipato mixto de glicoletilénico/ glicolpropilénico 50/50 de peso molecular 1750 y de índice de hidroxilo 0,105 (correspondiendo el índice de hidroxilo al número de grupos hidroxilos por 100 g de polímero); se añaden después 3,14 g de N,N' bis (hidroxietil) oxamida y 7,39 g de diisocianato-1,6 hexano. Se purga el reactor con nitrógeno y se
- 25.
- 30.



302419

- calienta progresiva y regularmente con agitación (elevación de temperatura de 1º por minuto) hasta 220º, temperatura que se mantiene durante 15 minutos. La masa reaccional es homogénea y puede moldearse o hilarse directamente. Por hilatura a 160º y sin estirado se obtienen fibras que poseen una resistencia de 0,2 g/denier y un alargamiento a la rotura de 1200%.
- 5.

EJEMPLO 2.

- Operando según el ejemplo precedente se hacen reaccionar: 3,09 g de bis (N.hidroxi-2 etiloxamidol,6 hexano y 5,90 g de diisocianato-1,6 hexano con 46,91 g del mismo poliéster. Se calientan progresivamente con agitación enérgica hasta 190º, temperatura que se mantiene durante 30 minutos. Por hilatura a 160º del polímero obtenido con estirado de los hilos de 120 % a la salida de la hilera, se obtienen hilos flexibles y elásticos que tienen una resistencia de 0,3 g/denier y un alargamiento a la rotura de 1100%.
- 10.
- 15.

- Este polímero que es soluble en el dimetilsulfóxido puede igualmente moldearse o hilarse según las técnicas habituales de moldeado o de hilatura húmeda.
- 20.

EJEMPLO 3.

- Operando en las mismas condiciones que las del Ejemplo 2, se hacen reaccionar 3,77 g de bis (N. hidroxi-2 etiloxamido) p,p'-difenilmetano y 5,81 g. de diisocianatohexano con 46,23 g del mismo poliéster. El polímero obtenido hilado a 175º, con estirado de 180 % a la salida de la hilera, da hilos que tienen una resistencia de 0,3 g/denier y un alargamiento a la rotura de 1100%. Es igualmente soluble en el dimetilsulfóxido.
- 25.
- 30.



3024129

EJEMPLO 4.

Operando en las mismas condiciones que las del Ejemplo 2, se hacen reaccionar 3,03 g de N,N'-bis (hidroxietil) oxamida y 10,82 g de p,p'-diisocianato-difenilmetano con 46,97 g del mismo poliéster. El polímero obtenido dá por hilatura fundida a 161^o y sin estirado a la salida de la hilera, unos hilos que tienen una resistencia de 0,16 g/denier y un alargamiento a la rotura de 1130%.

10. EJEMPLO 5.

En las mismas condiciones que las del Ejemplo 2, se hacen reaccionar 6,04 g. de diisocianato-1,6 hexano, 1,24 g de N,N'-bis(hidroxietil) oxamida y 48,76 g de un poliéster adipato de glicol etilénico de peso molecular 1720 y de índice de hidroxilo 0,114. El polímero obtenido hilado a 107^o con estirado de 200 % dá hilos que tienen una resistencia de 0,56 g/denier y un alargamiento a la rotura de 900%.

Partiendo de los mismos productos reaccionales, se hacen reaccionar del mismo modo 3,19 g. de N,N'-bis (hidroxietil)oxamida, 7,70 g. de diisocianato-1,6 hexano y 46,81 g de poliéster; por hilatura a 143^o del polímero así obtenido con estirado de 125%, se fabrican fibras que tienen una resistencia de 0,42 g/denier y un alargamiento de 100 %. Se vé que el aumento de la proporción de los grupos oxamidas en el polímero ha elevado considerablemente su punto de fusión.

EJEMPLO 6.

30. En las mismas condiciones que las de los

302419



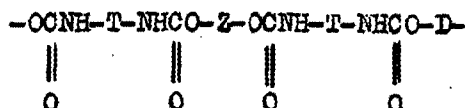
ejemplos precedentes, se hacen reaccionar 3,48 g de -
bis (N.hidroxietyl-oxamido-N'.propoxi) etano con 5,77
g de diisocianato-1,6 hexano y 46,52 g del poliéster -
utilizado en el ejemplo 1.

- 5. El polímero obtenido, soluble en el dimetilsul-
fóxido, dá películas flexibles y elásticas que tienen -
un alargamiento a la rotura de 600%.

N O T A

- 10. Descrita suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-
te indicadas son susceptibles de modificaciones de deta-
lle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tam-
bién se hace constar que el invento corresponde a una
15. Solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha -
26 de julio de 1.963, nº PV. 942.816 acogiéndose, 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
20. Patente de Invención por 20 años en España "PROCEDIMIE-
NTO PARA LA PREPARACION DE ELASTOMEROS POLIURETANOS QUE
TIENEN GRUPOS OXAMIDAS"; caracterizándose por lo siguien-
te:

- 25. 1ª.- Procedimiento para la preparación de -
elastómeros poliuretanos que tienen grupos oxamidas, de
estructura macromolecular lineal que tienen una diversi-
dad de grupos de la fórmula general



30.



302419

- en la que Z es un radical divalente que corresponde a un poliéster o a un poliéter HO-Z-OH de peso molecular 500 a 2500, T es un radical orgánico divalente alifático, cicloalifático o aromático, D es un radical orgánico divalente que responde a una de las dos fórmulas -RNHCOCONHR- o -RNHCOCONH-R'-NHCOCONHR- en las que R representa un radical alcoholeno y R' un radical hidrocarbonado divalente que tiene eventualmente heteroátomos o grupos funcionales que no reaccionan con los isocianatos y los alcoholes, pudiendo formar R' igualmente con los átomos de nitrógeno contiguos un radical divalente de diamina cíclica, caracterizado porque se hace reaccionar sucesiva o simultáneamente una molécula de un poliéster o de un poliéter HO-Z-OH, dos moléculas de un diisocianato O=C=N-T-N=C=O y una molécula de un diol mono- o dioxamida de la fórmula HO-RNH-COCONHR-OH o HO-RNHCOCONH-R'-NHCOCONHR, Z, T, R y R' definiéndose como anteriormente.
- 5.
- 10.
- 15.

20. 2ª.- Procedimiento para la preparación de elastómeros poliuretanos que tienen grupos oxamidas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

24 JUL. 1934

RHONE-POULENC S.A.,

J. SOPIEZ ACEBO Y MODEY