

319331



PATENTE DE INVENCION
=====

P.D.File 5400-973.

Your Order No.FA/20573.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COPOLIMERO DE POLIESTER-
URETANO-UREA SUSTANCIALMENTE LINEAL Y SEGMENTADO".

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61 Broadway New York 6, New York, EE.
UU. de A.

La presente invención se relaciona con -
copolímeros útiles en la producción de fibras o fi-
lamentos elásticos.

Los polímeros sintéticos y naturales capa-
ces de configurarse en artículos dotados de propie-

319331



- dades elásticas son conocidos. En general, presentan una o mas deficiencias, tales como su incapacidad de hilarse en fibras elásticas, temperaturas de adherencia relativamente bajas, deficiente estabilidad hidrolítica y deficiente estabilidad cromática a la luz, especialmente a la luz ultravioleta. Hasta recientemente, se han producido filamentos elásticos en el campo textil a partir de caucho natural.
5. La mayor parte de las fibras de caucho que se emplean en aplicaciones textiles son tiras estrechas de película que han sido cortadas de caucho laminar.
10. Las fibras de caucho corrientemente utilizadas en materiales textiles presentan diversas desventajas, tales como una deficiente resistencia a la abrasión a un denier mas fino y una deficiente duración bajo los efectos de la luz ultravioleta. Se han creado en los años recientes muchos cauchos sintéticos, de los cuales los cauchos de poliuretanos basados en poliésteres y poliésteres lineales han llegado a ser bien conocidos.
15. 20.

Se describen típicos cauchos de poliuretanos poliésteres en artículos de O. Bayer (Rubber Chemistry 23, 812-835, 1950) y de E. Muller (Rubber Chemistry 26, 493-509, 1953). Estos cauchos se preparan reaccionando un poliéster modificado con isocianato, con un adecuado extensor de cadena, por ejemplo una diamina, para producir un material intermedio de poliéster-uretano-urea lineal, que se enlaza luego transversalmente o se "cura" para producir el material final. Productos típicos de esta

25. 30.

319331



- naturaleza se producen mediante los procedimientos de las patentes estadounidenses nº 2.620.516 y - 2.621.166. La patente estadounidense nº 2.755.266 describe la preparación de fibras elásticas a partir de soluciones de los productos de este tipo. -
5. En general, las fibras obtenidas a partir de diisocianatos aromáticos poseen buenas propiedades elásticas pero se amarillean al exponerse a la luz ultravioleta. Este amarilleamiento puede vencerse mediante el empleo de diisocianatos alifáticos, como es sabido en la técnica de los revestimientos y películas, pero la sustitución del diisocianato aromático por diisocianato alifático tiene por resultado el deterioro de las propiedades físicas de la fibra elástica, por ejemplo una disminuída resistencia al alargamiento y una disminuída recuperación elástica a partir de un alargamiento con agua caliente.
- 10.
- 15.

- Esta invención proporciona nuevos copolímeros de poliéster-uretano-urea segmentados, lineales y sintéticos, que son solubles en disolventes orgánicos y adecuados para su hilado en fibras elásticas. Las fibras elásticas así producidas tienen una excelente estabilidad cromática a la luz ultravioleta.
- 20.
- 25.

- De acuerdo con la presente invención, un procedimiento de preparación de un copolímero de poliéster-uretano-urea sustancialmente lineal y segmentado comprende (a) el calentamiento de un poliéster lineal terminado en hidroxilo difuncional
- 30.

319331



5. con una insuficiencia molar de un diisocianato aromático para producir un poliéster-uretano terminado en hidroxilo; (b) el calentamiento del poliéster-uretano terminado en hidroxilo con un diisocianato alifático para producir un material intermedio terminado en isocianato; y (c) el mezclado del producto intermedio terminado en isocianato con p-metano-1,8-diamina para producir el copolímero. La extensión de cadena, es decir la operación (c), puede tener -
10. lugar preferiblemente en un disolvente orgánico inerte tal como dimetilformamida, para producir una solución estable en almacenamiento a partir de la cual se obtienen fibras elásticas superiores por extrusión en agua o hilado en seco. Las soluciones de estos copolímeros de poliéster-uretano-urea no gelifican en un corto periodo de tiempo, de manera que la duración activa de la solución presenta poca restricción. Además, las fibras elásticas producidas con estos copolímeros no se hidrolizan ni deterioran cuando se encuentran bajo tensión en agua hirviente.

- En esta invención se emplean poliésteres difuncionales terminados en hidroxilos. Se ofrece una general exposición de tales poliésteres en "Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I. Chemistry, High Polymers", Volumen XVI, de Saunders y colaboradores, Interscience Publishers, Nueva York, 1962, páginas 44-48 y 273-293. Pueden emplearse ácidos orgánicos, ésteres, haluros ácidos y glicoles, que pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos.

319331



- cos o aromáticos, para preparar los poliésteres. -
Adecuados ácidos orgánicos son el ácido malónico,-
ácido succínico, ácido tereftálico, ácido adípico,
ácido metiladípico, ácido maleico, ácido sebácico,
5. ácido subérico y los ésteres y haluros ácidos de
los mismos. Adecuados glicoles son el glicol etilé
nico, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanod
diol, glicol tetrametilénico, 1,5-hexanodiol, 1,4-
-butanodiol, glicol dietilénico, 2,2-dimetil-1,3-
10. -propanodiol, glocol decametilénico y glicoles po
limetilénicos sustituidos. El número ordinario de
átomos de carbono en los ácidos, ésteres, haluros
ácidos y glicoles es de 2 a 20 y preferiblemente -
de 2 a 10. La gama habitual de pesos moleculares -
15. del poliéster es de 1500 a 2500 y preferiblemente
de 1700 a 2.200. El término "terminado en hidroxilo
difuncional" significa que el poliéster consta
esencialmente de moléculas con un grupo OH terminal
en cada extremo. Poliésteres particularmente prefe-
20. ridos son los poli(etileno)adipatos y poli(etileno
propileno)adipatos que tienen un peso molecular de
1700 a 2100 aproximadamente.

- El diisocianato orgánico empleado en la
preparación del poliéster terminado en hidroxilo y
25. que contiene grupos uretanos, es un diisocianato -
aromático, preferiblemente uno simétrico tal como
el 4,4'-metileno-bis-(fenilisocianato) o 4,4'-me
tileno-bis(3-metilfenilisocianato), aunque puede -
emplearse un diisocianato asimétrico, tal como el
30. diisocianato de tolueno o el diisocianato de m-fe

319331



- nileno. El poliester-uretano así obtenido tiene -
preferiblemente un peso molecular inferior a 5.000.
Luego se reacciona con un diisocianato alifático y
preferiblemente cicloalifático. Tales compuestos -
5. incluyen como adecuados al diisocianato tetrameti-
lénico, diisocianato hexametilénico, bis-(ciclohexi-
lisocianato)4,4'-metilénico, 1,4-diisocianato ci-
clohexánico y bis(metil-isocianato)1,4-ciclohexáni-
co. El diisocianato cicloalifático preferido para
10. esta segunda reacción (es decir la operación (b) -
con el poliester terminado en hidroxilo) es el isó-
mero sólido o trans-trans-isómero del bis(ciclohexi-
lisocianato)4,4'-metilénico; el trans-trans-isómero
puro tiene un punto de fusión de 80°C. La cantidad
15. de diisocianato empleada en la reacción del polies-
terisocianato en dos etapas es tal que (1) en la -
primera etapa se emplea una insuficiencia molar de
diisocianato, es decir la relación molar entre po-
liester y diisocianato aromático es generalmente --
20. del orden de 1,5:1 a 2,5:1 y preferiblemente de -
1,8:1 a 2,2:1 aproximadamente; y (2) en la segunda
etapa, el poliester terminado en hidroxilo, que con-
tiene grupos uretanos, se reacciona con un exceso -
de diisocianato alifático para obtener un poliester-
25. uretano terminado en isocianato. La cantidad total
de diisocianato, es decir diisocianato aromático y
alifático, empleada en las dos etapas, es general-
mente tal que la relación entre el total de grupos
NCO y grupos OH, basado en el glicol, poliester ini-
30. cial, sea del orden de 1,7:1 a 2,3:1 aproximadamen-



319331

- te y de 1,9:1 a 2,1:1 preferiblemente. Unas relaciones inferiores entre el total de grupos NCO y grupos OH producen una fibra desmoronable, en tanto que -
unas relaciones superiores producen una fibra no -
elástica. A fin de obtener una reacción mas rápida, la segunda etapa se realiza preferiblemente en presencia de conocidos catalizadores orgánicos de estaño, tales como dilaurato de dibutil-estaño u octa-
to estannoso.
- 5.
10. Se emplea un agente amino extensor de cadena para preparar el copolímero de poliester-ureta no-urea en el hilado de fibras. El poliester-uretano terminado en isocianato puede disolverse en un adecuado disolvente orgánico, preferiblemente dimetilformamida, pudiendose añadir luego una solución de la amina en el mismo disolvente, con agitación, para producir un copolímero de poliester-uretano-urea de cadena extendida. Pueden obtenerse fibras elásticas mediante extrusión de la solución del copolímero así obtenido en un baño de agua caliente. Otros disolventes orgánicos que pueden emplearse son la dimetilacetamida, dimetilpropionamida, sulfóxido dimetílico y urea tetrametílica.
- 15.
- 20:
25. Las etapas primera y segunda del procedimiento pueden efectuarse a temperaturas superiores a la ambiente (por ejemplo de 70 a 120°C aproximadamente), pero es preferible 100°C aproximadamente. El mezclado del producto intermedio con el agente amino extensor de cadena tiene lugar generalmente a -
30. una temperatura de 0, a 25°C aproximadamente y de 5

319331



5. a 10°C preferiblemente. Después de la extrusión en agua caliente (por ejemplo desde 70 a menos de 100°C aproximadamente), las fibras elásticas pueden curarse de manera convencional. Pueden emplearse unas temperaturas de curado de 100 a 150°C aproximadamente, con tiempos de 2 a 8 horas aproximadamente.

10. La invención se ilustra con los siguientes ejemplos, en los que las partes indicadas son en peso.

EJEMPLO I

15. Se obtuvo un poliéster sustancialmente lineal terminado en hidroxilo (peso molecular medio 2.080) mediante la esterificación de ácido adípico con una mezcla de glicol etilénico (80%) y glicol propilénico (20%). Se calentó una mezcla de 93,6 partes (0,045 mol) de este poliéster y 5,64 partes (0,0225 mol) de bis (fenilisocianato) 4,4'-metilénico, bajo condiciones anhidras y durante una hora a 20. 100°C. A la mezcla de reacción caliente se añadieron 17,7 partes (0,0675 mol) de bis(ciclohexilisocianato) 4,4'-metilénico y una pequeña cantidad (2 gotas) de dilaurato de dibutil-estaño. Se continuó el calentamiento a 100°C durante una hora mas para 25. producir un material intermedio terminado en isocianato, que presentaba un contenido en NCO del 2,46%.

30. Se enfrió a 5°C una solución de 100 partes de este producto intermedio disueltas en 250 partes de dimetilformamida, antes de la adición de una solución de 4,98 partes de p-metano-1,8-diamina



319331

- en 50 partes de dimetilformamida. Se agitó la mezcla por debajo de 10°C durante un cuarto de hora - y se continuó la agitación a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante dos horas. La resultante solución viscosa se extrusionó en agua caliente (80°C) y se recogieron las fibras a una velocidad de 20 a 30 pies por minuto aproximadamente. Se curaron las fibras calentándolas a 120°C -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

EJEMPLO II

- Se calentó a 100°C durante una hora y bajo condiciones anhidras, una mezcla de 97,65 partes (0,0525 mol) de poli(adipato etilénico) (peso molecular medio 1860) y 6,58 partes (0,262 mol) de bis(fenilisocianato) 4,4'-metilénico. A la mezcla caliente, se añadieron 20,65 partes (0,0788 mol) de -

319331



5. bis(cicloexil-isocianato) 4,4'-metilénico sólido - con una pequeña cantidad (2 gotas) de dilaurato de debutil-estaño. Se continuó el calentamiento a - 100°C durante una hora. El resultante producto intermedio terminado en isocianato presentaba un contenido en NCO del 3,00%.

10. El producto intermedio (100 partes), en solución de dimetilformamida (250 partes), se extendió en su cadena con 6,07 partes de p-metano-1,8-diamina (disueltas en 50 partes de dimetilformamida) a 5°C aproximadamente, como en el anterior ejemplo I. La extrusión de la solución de polímero de cadena - extendida en agua caliente (80°C), produjo filamentos no amarilleables que presentaron una recuperación elástica en agua caliente del 60% aproximadamente. El curado del polímero a 120°C durante 2 horas tuvo por resultado una recuperación elástica en agua caliente del 70%. Las fibras no se amarillearon y las propiedades no se deterioraron al exponer se las fibras a la luz ultravioleta y al blanqueado con cloro.

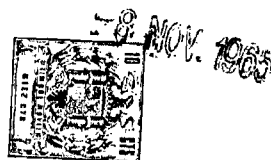
15.

20.

EJEMPLO III

25. Se reaccionó el poliéster del ejemplo I - anterior con bis(fenilisocianato) 4,4'-metilénico y el líquido (mezcla isómera de bis(cicloexilisocianato) 4,4'-metilénico) en presencia de dilaurato de dibutil-estaño en las proporciones empleadas en el ejemplo I, para producir un material intermedio terminado en isocianato, que presentaba un contenido - en NCO del 2,35%. La extensión de cadena con p-men

30.



319331

tano-1,8-diamina disuelta en dimetilformamida, como en el ejemplo I, y su extrusión en agua caliente, produjeron fibras que, después de curarse a 120°C durante 4 horas, presentaban las siguientes propiedades: denier 596, 818% de alargamiento, resistencia tensil 0,54 g/d, resistencia al estirado 0,012 g/d a una tensión del 50% y de 0,02 g/d a una tensión del 100%, y una contracción del 1,8%.

5.

EJEMPLO IV

10.

Se preparó un prepolímero terminado en isocianato que presentaba un contenido de NCO del 2,7%, a partir de poli(adipato etilenopropilénico) mediante una adición en 2 etapas de diisocianato orgánico de manera similar a la descrita en el ejemplo I, empleando bis(fenilisocianato) 4,4'-metilénico en la primera etapa para producir un poliéster terminado en hidroxilo que contenía grupos uretanos, y bis(ciclohexilisocianato) 4,4'-metilénico en presencia de dialaurato de dibutil-estaño, en la segunda etapa. El producto intermedio así obtenido se disolvió en dimetilformamida y la resultante solución se dividió en 8 porciones iguales, en las que el prepolímero fué extendido en su cadena con varios agentes. La siguiente tabla muestra la superioridad de la p-metano-1,8-diamina como agente extensor de cadena.

15.

20.

25.



319331

TABLA

<u>Extensor de cadena</u>	<u>Características de la solución y del polímero.</u>
1,4-ciclohexano-bis (metilamina)	La solución gelifica en 3 horas.
2,5-dimetil-piperazina	La solución gelifica en 2 horas.
etileno-diamina	La solución gelifica en menos de media hora.
1,3-propanodiamina	La solución gelifica en menos de media hora.
Hidrato de hidrazina	La solución es estable en almacenamiento, pero la fibra y película elastómeras se deterioran, bajo tensión, en agua caliente.
p-metano-1,8-diamina	La solución es estable en almacenamiento durante más de 2 meses. Las fibras no se deterioran, bajo tensión, en agua caliente.

Nota: Un tiempo de gelificación aceptable para su uso comercial es un mínimo de 3 días aproximadamente.

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 el invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Estados Unidos, con fecha 10 de noviembre de 1964, Nº 410.257, 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento de preparación de un copolímero de poliester-uretano-urea sustancialmente lineal y segmentado"; carac

319331



terizándose por lo siguiente:

- 1.-"Procedimiento de preparación de un copolímero de poliéster-uretano-urea sustancialmente lineal y segmentado", mediante reacción de un compuesto terminado en hidroxilo con un isocianato, para producir un material terminado en isocianato, y reacción de este último con un agente bifuncional - de enlace de cadenas, caracterizado porque se celienta un poliéster terminado en hidroxilo difuncional - con una insuficiencia molar de un diisocianato aromático para producir un poliéster-uretano terminado en hidroxilo; el poliéster-uretano terminado en hidroxilo se calienta con un diisocianato alifático para producir un intermedio terminado en isocianato; y-- el intermedio terminado en isocianato se mezcla con p-metano-1,8-diamina para producir el copolímero.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la operación que produce un intermedio terminado en isocianato se efectúa en presencia de un catalizador de estaño orgánico.
- 20.

- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la operación que produce el copolímero se efectúa en un disolvente orgánico inerte.
- 25.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el disolvente orgánico inerte es dimetilformamida.

- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diisocianato alifático es un diisocianato cicloalifá-
- 30.

319331



tico.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el diisocianato es el trans-trans isómero sólido de bis(ciclohexilisocianato) 4,4'-metilénico.

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el poliester terminado en hidroxilo difuncional tiene un peso molecular de 1500 a 2.500 y se calienta con un diisocianato aromático en una relación molar de 1,5:1 a 2,5:1 aproximadamente, para producir el poliester-uretano terminado en hidroxilo.

15. 8.- "Procedimiento de preparación de un copolímero de poliester-uretano-urea sustancialmente lineal y segmentado"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

- 8 NOV. 1965

20.

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Rula