

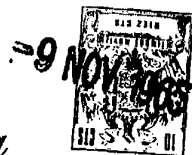
319399

PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5400-979

Your Order N^o.FA/20599

319399



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO SEGMENTADO, PRACTICAMENTE LINEAL, DE POLIETER-URETANO-UREA".

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

La presente invención se refiere a copolímeros útiles en la obtención de fibras, filamentos y películas elásticos.

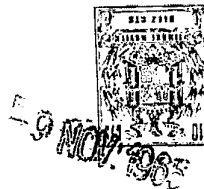
5. Los polímeros sintéticos y naturales susceptibles de transformarse en artículos dotados de

- 3 -
319399



- mientos de las Patentes Norteamericanas nº 2,620,516 y 2,621,166. La Patente Norteamericana nº 2,755,266, describe la preparación de fibras elásticas partiendo de soluciones de los productos de este tipo. En general,
5. las fibras obtenidas de diisocianatos aromáticos, tienen buenas propiedades elásticas, pero amarillean al exponerse a la luz ultra-violeta. Este amarilleo puede evitarse mediante el empleo de diisocianatos alifáticos, como es conocido en las técnicas para revestimientos de películas, pero la substitución del diisocianato aromático por el alifático, dá por resultado el deterioro de las propiedades físicas de la
10. fibra elástica, por ejemplo resistencia disminuída a la tensión y recuperación elástica inferior con respecto a la elongación en agua caliente.
15. El presente invento proporciona nuevos copolímeros sintéticos lineales, segmentados de poliéter-uretano-urea, solubles en disolventes orgánicos y adecuados para filatura en fibras elásticas. Las fibras
20. elásticas así producidas, tienen una excelente estabilidad cromática con respecto a la luz ultra-violeta.
- De acuerdo con este invento, un procedimiento para la preparación de un copolímero segmentado, prácticamente lineal, de poliéter-uretano-urea, comprende
25. (a) el calentar un poliéter difuncional con hidroxilo terminal, prácticamente lineal, con una insuficiencia molar de un diisocianato aromático para obtener un poliéter-uretano con hidroxilo terminal; (b) el calentar el poliéter-uretano con hidroxilo terminal, con por lo
30. menos una mol de un diisocianato alifático, por equi-

319399



- valente de grupos hidroxilo en el poliéter-uretano con hidroxilo terminal, para producir un intermedio con isocianato terminal; y (c) el mezclar el intermedio con isocianato terminal, con p-mentano-1,8-diamina, para obtener el copolímero. La ampliación de cadena, o sea, la etapa (c), con preferencia, puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico tal como dimetilformamida, para producir una solución de reserva estable, de la que se obtienen fibras elásticas superiores por extrusión en agua o filatura en seco. Las soluciones de estos copolímeros poliéter-uretano-urea, no se gelifican en un período corto de tiempo, de tal modo que existe una restricción pequeña en la duración de trabajo de la solución. Además, las fibras elásticas obtenidas de estos copolímeros no se hidrolizan o deterioran sometidas a tensión en agua en ebullición.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los poliéteres difuncionales con hidroxilo terminal, se utilizan en este invento. Una discusión general con respecto a estos poliéteres, aparece en la obra de Saunders y otros, Polyurethanos: Química y Tecnología, Parte I,. Química, Polímeros Elevados, volumen XVI, Interscience Publishers, Nueva York 1.962, pags. 32-44 y 293-214. La parte hidrocarburo del poliéter o poliéter poliol, es un grupo alquilenos de cadena recta o ramificada, que tiene de 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente, y, con preferencia de 2 a 4 átomos de carbono. Los poliéter poliols pueden representarse por la fórmula $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$, en la que R es un radical alquilenos o mezcla de radicales alquilenos, y n es un entero superior a 1. El peso molecular del
- 20.
- 25.
- 30.

- 5 -
319399



- poliéter es de alrededor de 700 a 5000 aproximadamente, y con preferencia es de 1000 a 2000. La denominación "difuncional con hidroxilo terminal" significa que el poliéter está constituido esencialmente por moléculas con un grupo OH terminal en cada extremo. Los poliéteres especialmente preferidos son poli(oxitetrametileno) glicol y copolímeros de óxido de propileno con un tetrahidrofurano.
5. El diisocianato orgánico empleado en la preparación de poliéter con hidroxilo terminal, que contiene grupos uretano, es un diisocianato aromático, con preferencia un diisocianato aromático simétrico tal como 4,4'-metileno bis-(fenilisocianato) ó 4,4'-metileno bis(3-metilfenilisocianato), aunque puede usarse un diisocianato asimétrico, tal como diisocianato de tolueno, o diisocianato de m-fenileno. El poliéter-uretano así obtenido tiene, con preferencia, un peso molecular inferior a 5000. Luego se hace reaccionar con un diisocianato alifático, con preferencia cicloalifático. Los compuestos adecuados de esta naturaleza incluyen: diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, bis-(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano y bis (metilisocianato) de 1,4-ciclohexano. El diisocianato cicloalifático preferido para esta segunda reacción (o sea fase (b) con el poliéter con hidroxilo terminal, es el isómero sólido o trans-trans de bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno); el isómero puro trans-trans tiene un punto de fusión de 80°C. La cantidad de diisocianato usada en las dos etapas de la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

319399



- reacción del poliéter isocianato es tal que: (1) en la primera etapa, se emplea una insuficiencia molar de diisocianato, o sea, la relación molar de poliéter a diisocianato aromático, es en general del orden de
5. 1,5:1 a 2,5:1, con preferencia, alrededor de 1,8:1 a 2,2:1 aproximadamente, y (2) en la etapa segunda, el poliéter con hidroxilo terminal que contiene grupos uretano, se hace reaccionar con un exceso de diisocianato alifático, para obtener un poliéter-uretano
10. con isocianato terminal. La cantidad total de diisocianato, o sea diisocianático aromático y alifático, empleada en las dos fases es, generalmente, tal que la relación grupos NCO a grupos CH, sobre la base del glicol poliéter inicial, es del orden de alrededor de
15. 1,4:1 a 1,9:1 aproximadamente, con preferencia del orden de 1,5:1 a 1,7:1. Una relación total NCO:OH superior a 2:1 produce fibras rígidas, no elásticas. Con objeto de obtener una reacción más rápida, la segunda etapa se lleva a cabo, con preferencia, en presencia
20. de catalizadores conocidos estaño-orgánicos, tales como dilaurato de estaño-dibutilo, u octoato estannoso.

- Se emplea un agente amina ampliador de cadenas, para preparar el copolímero poliéter-uretano-urea para la filatura en forma de fibras. El poliéter-uretano terminado en isocianato, puede disolverse en un disolvente orgánico adecuado, con preferencia dimetilformamida, y puede añadirse una solución de la amina en el mismo disolvente, con agitación, para producir un copolímero poliéter-uretano-urea de cadena ampliada.
- 25.
30. Las fibras elásticas pueden obtenerse por extrusión de



319399

la solución del copolímero así obtenido, en un baño de agua caliente, o por filatura en seco. Las películas se obtienen aplicando la solución a una base de la cual se evapora el disolvente. Otros disolventes orgánicos susceptibles de empleo, son la dimetilacetamida, la dimetilpropionamida, el sulfóxido de dimetilo y la tetrametil urea.

Las etapas primera y segunda del procedimiento pueden realizarse a temperaturas superiores a la ambiente, (por ejemplo de 70 a 120°C aproximadamente), pero se prefiere la de alrededor de 100°C. La mezcla del intermediario con la amina agente de ampliación de cadenas, se lleva a cabo en general a una temperatura de 0°C a 25°C aproximadamente, con preferencia de 5 a 10°C aproximadamente. Después de la extrusión en agua caliente (por ejemplo de unos 70°C aproximadamente) las fibras elásticas pueden curarse de modo convencional. Las temperaturas de curado de unos 100°C a 150°C pueden utilizarse con períodos de alrededor de 2 a 8 horas aproximadamente.

Este invento se aclara por los Ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes indicados son ponderables.

EJEMPLO 1

Se calentó a 100°C durante 1 hora, en condiciones anhidras, una mezcla de 0,02 mol de politetrametileno-éter-glicol (peso molecular medio 1117) y 0,01 mol de bis (fenilisocianato) de 4,4'-metileno. A la mezcla caliente de reacción se le añadió 0,02 mol de bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, sólido, y

319399



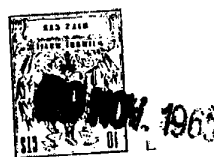
una pequeña cantidad (2 gotas) de dilaurato de estaño-dibutilo; se continuó calentando a 100°C durante otra hora, para producir un intermediario con isocianato terminal, y un contenido de NCO de 2,29%.

5. Una solución de 100 partes de este intermedio, disueltas en 250 partes de dimetil formamida, se enfrió a 5°C antes de la adición de una solución de 4,63 partes de p-mentano-1,8-diamina en 50 partes de dimetilformamida. La mezcla se agitó a la temperatura del hielo durante unos 30 minutos y se continuó la agitación a la temperatura ambiente (unos 25°C) durante 2 horas. La solución viscosa resultante era estable en almacenamiento; vertida sobre vidrio y después de evaporación del disolvente, producía una película muy elástica que no amarilleaba y retenía un elevado porcentaje de elasticidad después de inmersión en agua caliente, sometida a tensión.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

20. Se obtuvo un poliéter prácticamente lineal, con hidroxilo terminal (pero molecular medio 968) por la copolimerización de una mezcla de óxido de propileno (14%) y tetrahidrofurano (86%). Una mezcla de 0,03 mol del poliéter y 0,015 mol de bis(fenilisocianato de etileno) se calentó a 100°C durante 1 hora en condiciones anhidras. A la mezcla caliente de reacción, se le añadió 0,036 mol de bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, sólido, y una pequeña cantidad (2 gotas) de dilaurato de estaño-dibutilo; se continuó el caldeo a 100°C durante otra hora, para producir prepolímero intermedio con isocianato terminal, y un contenido de NCO
- 25.
- 30.

319399



de 2,61%.

5. El intermediario (100 partes), en disolución en 250 partes de dimetilformamida, se sometió a la expansión de cadena con 5,28 partes de p-mentano-1,8-diamina (disueltas en 50 partes de dimetil-formamida) a unos 5°C, como en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

10. Se calentó durante 1 hora a 100°C, en condiciones anhidras, una mezcla de 0,03 mol de poliéter (producto de copolimerización de 75% de tetrahidrofurano y 25% de óxido de propileno, de un peso molecular medio de 1060) y 0,015 mol de diisocianato de n-fenileno. La mezcla caliente de reacción se calentó más aún durante 1 hora después de la adición de 0,036 mol de
15. bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, sólido y una pequeña cantidad (2 gotas) de dilaurato de estaño-dibutilo. El intermediario resultante con isocianato terminal, tenía un contenido de NCO de 2,47%. La ampliación de cadenas de este prepolímero, con p-mentano-1,8-
20. diamina en dimetilformamida disolvente, proporcionó una solución estable, adecuada para la producción de fibras o películas elásticas que no amarilleaban.

EJEMPLO 4

25. Se obtuvo un glicol poliéter prácticamente lineal (peso molecular medio 1100) por la copolimerización de 31% de óxido de propileno y 69% de tetrahidrofurano. El poliéter se hizo reaccionar con bis(fenilisocianato) de 4,4'-metileno y bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, sólido, en las condiciones
30. y en las proporciones empleadas en el Ejemplo 1 para



5. obtener un intermediario con isocianato terminal, y un contenido de NCO de 3,04%. La ampliación de cadena con p-mentano-1,8-diamina proporcionó un polímero adecuado para la fabricación de fibras elásticas y películas que no amarilleaban.

EJEMPLO 5

10. Se calentó durante 1 hora a 100°C, en condiciones anhidras, una mezcla de 0,08 mol de poliéter (producto de copolimerización de 75% de tetrahidrofurano y 25% de óxido de propileno, con un peso molecular medio de 1260) y 0,04 mol de una mezcla isómera de 80% de 2,4- y 20% de 2,6-diisocianato de tolueno. La mezcla de reacción se calentó más aún durante una hora, después de la adición de 0,10 mol de bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, sólido, y una pequeña cantidad (2 gotas) de dilaurato de estaño-dibutilo. El intermediario resultante con isocianato terminal, tenía una proporción de NCO de 2,68%.

15. Una solución de 100 partes del intermediario en 235 partes de dimetilformamidas se sometió a la ampliación de cadenas con p-mentano-1,8-diamina (5,42 partes disueltas en 50 partes de dimetilformamida) aproximadamente a 5°C, como en el Ejemplo 1. La solución viscosa resultante tenía una excelente estabilidad en almacenamiento, y producía fibras elásticas o películas que no amarilleaban.

EJEMPLO 6

20. El intermediario con isocianato terminal de Ejemplo 5, se sometió a la ampliación de cadenas con 1,4-ciclohexileno bis(metilamina). Una solución en

25.

30.

319399



5. dimetilformamida del polímero resultante, era adecuada para la obtención de fibras elásticas o películas del polímero resultante, era adecuada para la obtención de fibras elásticas o películas, pero se gelificaba en unas tres horas.

EJEMPLO 7

10. Se utilizó trimetilenodiamina para ampliar las cadenas del intermediario con isocianato final del Ejemplo 5; una solución en dimetilformamida del polímero, se empleó para obtener películas elásticas que no amarilleaban.

EJEMPLO 8

15. El intermediario con isocianato final del Ejemplo 5, se disolvió en dimetilformamida (100 partes de prepolímero en 200 partes de disolvente) y la cadena se amplió con hidrato de hidracina (en 30 partes de dimetilformamida). El polímero resultante era altamente viscoso (alrededor de 500 poises) y podía hilarse en un baño de agua caliente (80°C a razón de unos 6,10 metros/minuto para obtener un filamento elástico de denier 600 aproximadamente.

20. Para evaluar la capacidad de los polímeros anteriores para la fabricación de fibras elásticas, se midió la recuperación elástica en agua caliente de fibras de película/tira (fibras delgadas uniformes obtenidas de película de 0,006" obtenidas sobre vidrio y curadas durante 2 horas a 120°C). La recuperación elástica en agua caliente, se define como el porcentaje de retorno a la longitud primitiva dentro de un minuto después de soltarse la tensión de una muestra
- 25.
- 30.

319399



de fibra que se ha alargado el 50% y se ha sumergido en agua a 90°C durante un minuto,

TABLA I

	<u>Polímero</u>	<u>Recuperación elástica en agua caliente</u>
5.	Ejemplo 1	90%
	2	70%
	3	80%
	4	80%
	5	80%
10.	6	70%
	7	20%
	8	60%

N O T A

15.

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 10 de Noviembre de 1964, bajo el N^o 410.267, acogándose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para preparar un copolímero segmentado, prácticamente lineal, de poliéter-uretano-urea"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.

1.- "Procedimiento para preparar un copolí-

- 13 -
319399



- mero segmentado, prácticamente lineal, de poliéter-uretano-urea", haciendo reaccionar un compuesto con hidroxilo terminal, con un isocianato, para producir un producto de isocianato terminal, y reaccionando este último con un agente bi-funcional de enlace de cadena, caracterizado porque se calienta un poliéter difuncional con hidroxilo terminal, con una insuficiencia molar de un diisocianato aromático para producir un poliéter-uretano con hidroxilo terminal; el poliéter-uretano con hidroxilo terminal, se calienta con por lo menos una mol de un diisocianato alifático, por equivalente de grupos hidroxilo en el poliéter-uretano con hidroxilo terminal, para producir un intermedio con isocianato terminal; y el intermedio con isocianato terminal se mezcla con p-mentano-1,8-diamina, a fin de producir el copolímero.
- 5.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa que produce un intermedio con isocianato se lleva a cabo en presencia de un catalizador estaño-orgánico.

20.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la etapa que produce el copolímero se lleva a cabo en un disolvente orgánico inerte.

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

25.

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

30.

319399



9 NOV. 1965

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

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el poliéter difuncional con hidroxilo terminal, tiene un peso molecular de 700 a 5000 y se calienta con un diisocianato aromático, en una relación molar de alrededor de 1,5:1 a 2,5:1, para producir el poliéter-uretano con hidroxilo terminal.

10. 8.-"Procedimiento para preparar un copolímero segmentado, prácticamente lineal, de poliéter-uretano-urea"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de catorce páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 NOV. 1965

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. p. Firmado: F. Fernández Ruiz