



325067

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 2 de abril de 1966 con el nº 25.067

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HANS J. ZIMMER VERFAHRENSTECHNIK, entidad alemana, establecida en Borsigallee 1-7, Frankfurt, Main, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIMEROS CON ELASTICIDAD DE GOMA".

El invento concierne a un procedimiento para la fabricación de polimeros muy elásticos a base de poliuretano. Tales polimeros resultan según procedimientos conocidos por reacción de compuestos polihidroxidados modificados con isocianato con compuestos bifuncionales reactivos en lo que se refiere a los grupos isocianato, que generalmente están disueltos en un disolvente orgánico polar. En este caso aparece un alargamiento o reticulación de la molécula para obtener el cuerpo altamente polimero. Muchas veces,

325067



5 a los compuestos difuncionales alargadores se añaden también sustancias polifuncionales, por ejemplo trifuncionales. Como sustancias alargadoras o reticuladoras se consideran compuestos tales como dialcoholes, diaminas y similares, y también agua.

10 Como componente de isocianato se utilizan compuestos polihidroxidados modificados con isocianato, preferiblemente con dos grupos NCO- terminales, los denominados microdiisocianatos, cuyos pesos moleculares están entre 500 y 8.000. En este caso, los compuestos polihidroxidados pueden ser entre otros un poliéster, una poliesteramida, un poliéter, un politioéter, un policarbonato o un poliacetal.

15 Las posibilidades de combinación de los participantes de la reacción para la reacción de alargamiento o de reticulación están fuertemente limitadas por causa de la alta velocidad de reacción entre las aminas y los isocianatos. Por ejemplo, si se hacen reaccionar las aminas alifáticas muy reactivas con los isocianatos aromáticos también muy activos, especialmente en combinación con poliésteres, la reacción conduce incluso con un enfriamiento intenso a un producto gelatinoso, que ya no es soluble. Se han efectuado ya los más diversos intentos de gobernar la reacción de manera que los participantes de la reacción fuesen hechos concordar entre sí correspondientemente a su capacidad de reacción.

20 Se combinaron isocianatos menos activos con aminas activas, y a la inversa, o se disminuyó la capacidad de reacción de los componentes de isocianato por elección apropiada del compuesto polihidroxidado y la de la amina por sustitución. En algunos casos se puede controlar también la reacción mediante recursos de cinética de la reacción. Esto sin embargo a

25

30



gran escala técnica es muy caro a causa de las complicadas instalaciones.

Además se han hecho reaccionar los compuestos polihidroxidados modificados con isocianato con compuestos de hidrazida menos activos. Sin embargo la reacción transcurre favorablemente solo al utilizar soluciones muy diluidas, de forma que resulta necesaria una separación por destilación del disolvente en exceso antes de la hilatura. Para lograr igualmente soluciones más concentradas, ha sido propuesto un procedimiento de tres etapas. En la primera etapa, compuestos polihidroxidados en lo esencial lineales de alto peso molecular son puestos en reacción con un exceso de diisocianatos aromáticos. En la segunda etapa el producto resultante es hecho reaccionar en disolventes polares con un exceso de agentes de alargamiento de cadena que tienen grupos NH-NH_2 . En la tercera etapa se hace reaccionar los grupos -NH-NH_2 terminales a la temperatura ambiente con otro poliisocianato de más limitada capacidad de reacción. De esta manera se pudieron fabricar hilos muy elásticos con propiedades mejoradas. Sin embargo, el procedimiento se limita a agentes de alargamiento de cadena, que son derivados de la hidrazina, y resulta muy complicado en la ejecución práctica por la utilización de tres etapas de trabajo.

Es común a todos los procedimientos conocidos la desventaja de que las posibilidades de elección de los componentes de reacción son limitadas y que hasta ahora no era posible combinar entre sí componentes muy reactivos. Se ha encontrado ahora que por adición de pequeñas cantidades de amoníaco se retardan intensamente las reacciones de alargamiento o reticulación discutidas de compuestos orgánicos mo-

325067



5 modificados con isocianato, y compuestos difuncionales en relación con las reacciones con isocianato, tales como diaminas, dialcoholes, agua y similares. Esto es especialmente sorprendente ya que fundamentalmente las aminas (y también
10 aminas terciarias y compuestos de amonio cuaternario) son fuertes aceleradores de las reacciones de isocianato, y el amoniaco representa la amina más sencilla. Además esta acción del amoniaco es asombrosa ya que hasta ahora eran conocidos como moderadores de la reacción para las reacciones de isocianato solamente los ácidos.

15 El objeto del invento es un procedimiento para la fabricación de polimeros con elasticidad de goma configurables a partir de la solución que contienen grupos uretano, por reacción de compuestos polihidroxidados modificados con
20 isocianato, que al menos tienen dos grupos isocianato terminales, con agentes bifuncionales de alargamiento de cadena y de reticulación, según el procedimiento de poliadición de isocianato, que está caracterizado, porque para la regulación de la velocidad de reacción se añaden de 0,01 a 0,7 moles de amoniaco por cada mol del agente de prolongación de cadena o de reticulación.

25 Por adición de amoniaco según el procedimiento del invento pueden ser llevados a reacción a la temperatura ambiente y también trabajando a temperaturas superiores, ahora también componentes muy reaccionables, como por ejemplo macrodiisocianatos a base de poliéster, diisocianato aromático con las diaminas alifáticas muy reactivas (etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano y también las
30 diaminas de cadena más larga y ramificadas correspondientes). Las soluciones resultantes pueden ser elaboradas sub-



siguientemente según el procedimiento de hilatura en solución o en seco para obtener productos valiosos.

Tampoco en la combinación con hidrazina o diaminas aromáticas ya no es necesaria después de la adición de amoniac 5 ninguna refrigeración de la mezcla de reacción a temperaturas de -10 a 0°C . Son superfluos los recursos de cinética de reacción encarecedores.

Según el invento el amoniaco se añade disuelto en agua o en un disolvente orgánico o incluso en forma de gas. 10 También la adición de sustancias sólidas, que desprenden amoniaco en solución o a temperaturas superiores (por ejemplo fosfato de magnesio y amonio, hexametenotetramina, tamices moleculares cargados con amoniaco, sales complejas de Cu, Zn, Co, Ni etc., que contienen amoniaco, las denomi- 15 nadas sales de amina), conduce al retardamiento de la reacción. La cantidad de amoniaco más favorable para el retardamiento de la reacción es dependiente de la clase de la mezcla de reacción y de la temperatura previamente establecida. La velocidad de reacción se puede regular correspondientemente por la cantidad de amoniaco. Dosificaciones ventajosas 20 de amoniaco están en el margen de 0,002 a 2,0, especialmente de 0,01 a 0,7 moles de NH_3 por cada mol de sustancia de alargamiento o de reticulación.

Las ventajas del procedimiento según el invento son 25 las siguientes. Prácticamente es posible el empleo de las aminas alifáticas más activas. Esto significa en muchos casos un abaratamiento del procedimiento a causa de los costes más favorables de las materias primas. Por la combinación de los compuestos más activos se pueden fabricar sustancias 30 con propiedades mecánicas y químicas diferentes y también



especialmente materiales especialmente buenos

325067

En la reacción de estos materiales activísimos son superfluos ahora la refrigeración intensa y los recursos de cinética de reacción. Esto significa también ahorro de energía y simplificación de la realización del procedimiento y de las instalaciones. Otro nuevo y considerable ahorro de energía resulta del hecho de que la solución para la subsiguiente hilatura en seco o en húmedo no debe ser calentada de nuevo desde temperaturas bajas (por ejemplo -10°C) hasta la temperatura ventajosa de hilatura de $70-90^{\circ}\text{C}$. Según el procedimiento de acuerdo con el invento, la temperatura de polimerización y la de hilatura pueden ser iguales. Frente a los ácidos como agentes de retardamiento el amoníaco tiene la ventaja de que se puede emplear también especialmente para el retardamiento de reacciones con aminas. Los ácidos neutralizan según es conocido una parte de estas aminas, de manera que son muy inactivos como sustancia de retardamiento, y resultan materiales de propiedades más desfavorables.

Ejemplo 1. 50 g de un poliéster a base de etilenglicol y ácido adípico con grupos hidroxilo terminales de peso molecular 2.000 con un índice de hidroxilo de 56 y un índice de ácido de 1, fueron despojados del agua en un matraz de tres bocas de 250 ml en un espacio de una hora a 170°C y una presión de 1 mm de Hg. Después de un enfriamiento a 90°C se añadieron 12,7 g de 4,4'-diisocianato de difenil-metano. Con introducción de nitrógeno y agitación la mezcla de reacción fué calentada una hora más a 90°C . Después de suprimida la calefacción o caldeo se añadieron 100 ml de dimetilformamida, con lo que la mezcla se enfrió a 70°C . A 30°C se añ-

325067



dieron una mezcla de 1 g de 1,3-diaminopropano, 1,37 ml de una solución de amoniaco seco en dimetilformamida (que contenía 0,028 g de NH_3) y 50 ml de dimetilformamida. La temperatura de la mezcla de reacción subió pronto a 37°C . Al siguiente día había resultado un líquido viscoso, que fué hilado según el procedimiento de hilatura en solución para obtener hilos. Como agente de precipitación se empleó una mezcla de 30% de dimetilformamida y 70% de agua. Como agente de lavado subsiguiente se utilizó agua. Después de secado al aire y almacenamiento de dos días a 35°C se encontraron los siguientes valores mecánicos:

5	1. Título	90 denier
	2. Resistencia a la rotura	0,65 g/denier
	3. Alargamiento de la rotura	600%
10		
15	4. Capacidad de recuperación elástica	95%

En un ensayo análogo, en el que se añadió el 1,3-diaminopropano sin amoniaco, la mezcla se solidificó inmediatamente en un gel.

Ejemplo 2. Se procedió primeramente como en el ejemplo 1. En lugar del amoniaco disuelto en dimetilformamida se añadieron, sin embargo, 0,22 ml de una solución acuosa de amoniaco al 25%. A partir de la solución que se volvía más viscosa se pudo hilar un hilo con propiedades de elasticidad de goma iguales a las del ejemplo 1.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en

325067



España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 12. - Un procedimiento para la fabricación de polí-
meros con elasticidad de goma configurables a partir de la
solución que contienen grupos uretano por reacción de com-
puestos polihidroxidados, que al menos tienen dos grupos
isocianato terminales, con agentes de alargamiento de la
cadena y de reticulación bifuncionales, según el procedi-
miento de poliadición de isocianato, caracterizado porque
10 0,002-2,0, especialmente 0,01 a 0,7 moles, de amoniaco por
cada mol del agente de alargamiento de cadena o de reticu-
lación.

15 22. - Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se añade amoniaco en forma de sustancias
sólidas que desprenden amoniaco.

32. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque como isocianato se emplean los
productos de reacción de poliesterdioles con diisociana-
tos aromáticos con pesos moleculares de 500 a 8.000.

20 42. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1
a 3, caracterizado porque como agente de alargamiento de
cadena se emplean diaminas alifáticas.

25 52. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1
a 3, caracterizado porque como agente de alargamiento de
cadena se emplean diaminas aromáticas.

62. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a
3, caracterizado porque como agente de alargamiento de ca-
dena se emplea hidrazina o hidrato de hidrazina.

325067

4 MA



7º. - Un procedimiento para la fabricación de polí-
meros con elasticidad de goma.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede
y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

4 MAY. 1956

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburi
Por Poder.

DG/

M. Eiz