

347037

P.- 36.629

Pos. VGF 1299

**Memoria descriptiva**

5 ENE. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIURETANOS LINEALES" (Clase Internacional C08g).

21.12.67

- 1 -



Es conocido fabricar poliuretanos por reacción de dioles y diisocianatos. Así, O. Bayer describe en Angew. Chem. 59 (9). 257 - 88 (1947) la reacción de diisocianatos con dioles de bajo peso molecular, tales como por ejemplo 1-4-butilenglicol, para formar poliuretanos. También se enseña allí la utilización de macrodioles tales como por ejemplo poliésteres lineales con grupos hidróxilo terminales para la fabricación de poliuretanos. Mediante este procedimiento se pueden producir indudablemente innumerables poliuretanos, que se pueden emplear para los más diversos fines de utilización. Sin embargo, es extraordinariamente difícil fabricar de esta manera productos reproducibles con propiedades constantes. Especialmente tropiezan con grandes dificultades la fabricación de poliuretanos con pesos moleculares determinados y la estabilización contra una polimerización ulterior.

Además, es conocido hacer reaccionar dioles en primer lugar con poliisocianatos para formar un aducto previo que muestra grupos NCO' terminales, y añadir a este aducto previo un agente prolongador de cadena. Como agente prolongador de cadena, son apropiados los compuestos que poseen en la molécula al menos 2 átomos de hidrógeno reactivos con los grupos NCO. Entre estos se cuentan entre otros las diaminas tales como etiléndiamina, propiléndiamina, piperazina, toliléndiamina, alcoholes y fenoles divalentes tales como etilenglicol, butanodiol, hidroquinona, y también se pueden utilizar aminalcoholes tales como etanolamina. También son apropiadas sustancias tales como hidrazina, carbodihidrazida y dihidrazida de ácido dicarbóxico.



Una molécula del agente prolongador de cadena reacciona con cada uno de los grupos terminales NCO de dos moléculas diferentes del aducto previo. De esta manera se pueden ligar o unir varias moléculas a una cadena.

5           En la utilización de compuestos con tres funciones, tales como por ejemplo dietanolamina, glicerina, etc. puede llegarse eventualmente a reticulaciones.

10           Se ha mostrado que cuando se emplean agentes prolongadores de cadena, es conveniente la utilización adicional de agentes reguladores de cadena o estabilizadores. Estos agentes reguladores de cadena reaccionan como compuestos monofuncionales. Bloquean los grupos terminales susceptibles de reaccionar de la cadena, e impiden o inhiben en una cierta medida el crecimiento ulterior de la cadena por encima de un determinado grado de polimerización. En calidad de estabilizadores son apropiadas por ejemplo, entre otras, aminas tales como anilina y dietilamina. También se utilizan de forma conocida aminoalcoholes, en los que el grupo amino reacciona más rápidamente que el grupo OH.

15

20

La reacción del agente prolongador de cadena con los grupos NCO también puede ser interrumpida por adición de alcoholes, tales como por ejemplo etanol.

25           Según un procedimiento conocido para la fabricación de poliuretanos a base de poliéteres muy especiales, modificados con N-hidroxialcohol-N-alcoholuretano, se pueden utilizar conjuntamente, además de agentes prolongadores de cadena, tales como por ejemplo etilendiamina, también compuestos tales como dietanolamina, permaneciendo completamente indiferentes las cantidades en que

30



se deben emplear estos compuestos.

De acuerdo con otro procedimiento conocido, que enseña la utilización de dietanolamina junto con un agente prolongador de cadena tal como por ejemplo etilén-  
5 diamina, la concentración de la dietanolamina debe ser menor de 5% en moles, referido al agente prolongador de cadena utilizado.

Se ha encontrado ahora, que se pueden obtener poliuretanos lineales con viscosidad regulable y constante, haciendo reaccionar macrodioles, eventualmente en mezcla con dioles alifáticos de bajo peso molecular, con diisocianatos, que contienen al menos un anillo aromático, para obtener un producto con grupos terminales de isocianato añadiendo acto seguido en calidad de agente prolongador de cadena, 0,15 a 0,85 moles de una o varias diaminas y/o hidrazina y/o un derivado de hidrazina y 0,1 a 0,8 moles de un compuesto monoaminodihidroxi-  
15 lico alifático, por cada mol de aducto previo que muestra grupos NCO terminales, en que la suma de los moles del agente prolongador de cadena es menor que la suma de los moles del aducto previo e interrumpiendo entonces la reacción, cuando se alcanza la viscosidad deseada, por adición de un monoalcohol.

Preferiblemente, se utilizan en total, por cada mol de aducto previo, 0,75 a 0,95 moles de agente prolongador de cadena. En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con el invento, la proporción molecular de compuesto monoaminodihidroxi-  
25 lico a diamina y/o hidrazina o derivado de hidrazina, se encuentra preferiblemente entre 1:8 y 1:3. Los poliuretanos fabricados



de acuerdo con este procedimiento se caracterizan especialmente por buenas propiedades mecánicas.

Si a partir de dioles y diisocinatos se prepara un aducto previo, y se mezcla éste, por ejemplo, con  
5 una mezcla de una diamina y dietanolamina en unas proporciones cuantitativas, que se encuentran fuera del margen de acuerdo con el invento, no se hace posible obtener un producto con viscosidad regulable y constante. Si se intenta interrumpir la reacción, después de un determinado  
10 tiempo, por adición de etanol, comienza la viscosidad a aumentar de nuevo inmediatamente después de la adición de alcohol. Por el contrario, si se escogen las cantidades adicionales de acuerdo con el invento, es posible, de manera sorprendente, mantener prácticamente constante  
15 una determinada viscosidad deseada de los polímeros de poliuretano por un tiempo más largo. Además, con condiciones de carga por lo demás iguales, y variando solamente el momento de la adición del alcohol, se tiene la posibilidad de fabricar o preparar poliuretanos, que muestran,  
20 a deseouna viscosidad más alta o más baja.

Además, cuando se utiliza el invento, se hace posible fabricar poliuretanos con viscosidad siempre constante, incluso cuando se utilizan en varias cargas productos de partida que se diferencian algo en sus propiedades.  
25

En calidad de macrodioles, se pueden utilizar, en el marco del invento, compuestos que contienen grupos hidróxilo terminales, tales como poliésteres, copoliésteres, poliéteres, copoliéteres, poliéter-ésteres, polilactonas y poliésteramidas. También se pueden emplear macro-  
30



diolos modificados, que se preparan por ejemplo a partir de 1 mol de diisocianato y 2 moles de macrodiol. El macrodiol puede ser llevado a la reacción solo, en mezcla con otros macrodiolos, y eventualmente en mezcla con diols de bajo peso molecular, tales como por ejemplo etilén-  
5 glicol, dietilén-  
glicol, dietilén-  
glicol, o butanodiol. Los macrodiolos con un peso molecular de 800 a 2500 se han mostrado como especialmente apropiados para una utilización de acuerdo con el invento. En calidad de diol de bajo peso molecular  
10 se utiliza preferiblemente butanodiol.

Como diisocianatos son apropiados los compuestos con al menos un anillo aromático, tales como diisocianato de fenileno, diisocianato de naftaleno y especialmente diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

15 Como diaminas prolongadoras de cadena, se pueden emplear los compuestos conocidos a partir de la bibliografía. A estas pertenecen, entre otras, la etilénodiamina, el 1,3-diaminopropano, la m-xililéndiamina. En calidad de diaminas, que se pueden emplear de acuerdo con el  
20 invento como agentes prolongadores de cadena, hay que abarcar también aquellos compuestos que tienen incorporados o introducidos en la molécula otros átomos de nitrógeno, por ejemplo nitrógenos terciarios, tales como por ejemplo bis-(3-aminopropil)-metilamina. Las diaminas pueden ser utilizadas solas o también en mezclas. Se ha acreditado especialmente la utilización de etilenodiamina.

25 La hidrazina y los derivados de hidrazina, tales como carbodihidrazida y dihidrazida de ácido dicarboxílico, también son muy bien utilizables de acuerdo con  
30 el invento.



Como compuesto monoamino-dihidroxílico alifático se puede emplear por ejemplo, diisopropanolamina o preferiblemente dietanolamina. Se ha mostrado conveniente, hacer reaccionar con el aducto previo a la mezcla del agente prolongador de cadena, a la temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente superiores. Preferiblemente, la reacción de acuerdo con el invento tiene lugar entre 20 y 50°C.

Para interrumpir la reacción se utilizan monoalcoholes tales como metanol y etanol.

En la fabricación de un poliuretano de acuerdo con el procedimiento del invento, se parte de un macrodiol o una mezcla de macrodioles, que puede contener hasta 50% de un diol de bajo peso molecular. A temperatura elevada (aproximadamente 60 a 100°C) se añade el compuesto de diisocianato solo o en solución, en una cantidad tal que resulta un producto con grupos NCO terminales. La mezcla es mantenida durante algún tiempo (aproximadamente 0,5 a 1 horas) a temperatura elevada, y después es mezclada con un disolvente, tal como por ejemplo dimetilformamida. La cantidad del disolvente que se ha de añadir se ajusta según la concentración de material sólido deseada, que usualmente se encuentra entre 15 y 40%.

A la temperatura ambiente o a temperaturas hasta de aproximadamente 50°C, tiene lugar entonces, bajo agitación, la adición de una solución de la mezcla del agente prolongador de cadena. Mientras tiene lugar la reacción con la mezcla añadida de los agentes prolongadores de cadena, se controla continuamente la viscosidad. Cuando se alcanza el valor deseado, se añade un monoalcohol



tal como metanol o etanol, junto con aproximadamente la misma cantidad del disolvente.

De acuerdo con el invento, se pueden establecer bien viscosidades dentro de un margen de 10 a 1000 poises, tal como se necesitan frecuentemente según el fin de utilización. Sin embargo, también se pueden alcanzar, sin más, viscosidades hasta de 2000 poises y superiores.

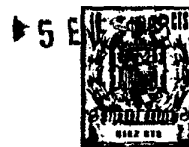
Los poliuretanos fabricados de acuerdo con el invento pueden ser transformados de manera de por sí conocida en cuerpos configurados.

Las soluciones de estos poliuretanos son apropiadas para la hilatura en seco, para la hilatura en húmedo, así como para la fabricación de láminas u hojas de materiales coagulados.

Por hilatura en húmedo, por ejemplo en agua a 80°C, se pueden obtener hilos muy elásticos. Junto con un alto alargamiento elástico, que puede alcanzar valores por encima de 500%, los hilos se caracterizan por buenas resistencias mecánicas. La longitud en la rotura puede ser de 6 Km y más. Se pueden alcanzar sin más temperaturas de adherencia del hilo por encima de 200°C.

El invento es explicado adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.- 300 g (0,186 moles) de poliéster anhidro a base de butanodiol-(1,4) y ácido adípico (índice de hidróxilo 70, índice de ácido 0,2) y 3,35 g (0,037 moles) de butanodiol-(1,4), son mezclados a 60°C con una solución de 111,5 g (0,446 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano en 46 ml de tolueno, y se mantiene durante 30 minutos a la misma temperatura. La solución, a una tem-



peratura de 60°C, es diluida con 730 ml de dimetilformamida, y es mezclada a 40°C con una solución de 4,96 g (0,047 moles) de dietanolamina y 10,5 g (0,142 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. Después  
5 de 1,5 horas de agitación a 20°C, se añaden 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 495 poises (a 20°C), y después de 48 horas una de 510 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada produce, láminas muy elásticas, transparentes y claras.  
10

Ejemplo 2.- 200 g (0,1 moles) de poliéster anhidro a base de etilenglicol y ácido adípico (índice de hidróxido 56, índice de ácido 0,3) y 161 g (0,1 moles) de  
15 poliéster anhidro a base de butanodiol-(1,4) y ácido adípico (índice de hidroxilo 70, índice de ácido 0,2), son mezclados conjuntamente, a 90°C, con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 910 ml de dimetilformamida. A la solución transparente a una temperatura de 40°C, se añade bajo agitación una solución de 4,46 g (0,042 moles) de dietanolamina y 7,66 g (0,122 moles) de  
20 etilénodiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución transparente al comienzo poco viscosa, es agitada a 20°C.  
25 1 hora y 50 minutos después de la adición de amina, se añaden 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución turbia tiene entonces una viscosidad de 40 poises (a 20°C), después de 2 días una de 43 poises, y después de 7 días una de 47 poises.  
30



P 5 E

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada produce láminas muy elásticas y transparentes.

5            Ejemplo 3.- 400 g (0,2 moles) de poliéster de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante una hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 10 970 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade bajo agitación, una solución de 7,15 g (0,068 moles) de dietanolamina y 6,12 g (0,102 moles) de etiléndiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución transparente, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa 15 y turbia, y es mezclada 7 horas después de la adición de amina, con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución tiene entonces una viscosidad de 109 poises (a 20°C), después de 4 días una de 108 poises, 20 después de 11 días una de 107 poises, y después de 13 días una de 108 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

25            El siguiente ejemplo explica la fabricación de un poliuretano partiendo del mismo macrodiisocianato que en el Ejemplo 3, pero utilizando agentes prolongadores de cadena, cuya cantidad cae fuera de los límites de acuerdo con el invento.

30            Ejemplo 4.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a



base de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C, con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 970 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 1,786 g (0,017 moles) de dietanolamina y 9,2 g (0,153 moles) de etilenodiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución transparente, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa y turbia. 2 horas y 25 minutos después de la adición de amina se añaden 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida.

Por la adición de etanol solo se puede interrumpir el aumento de viscosidad, pero no detenerlo o pararlo. Después de algún tiempo, se obtiene a partir de la solución una masa muy viscosa, cuya viscosidad ya no es susceptible de ser medida. La masa tampoco puede ser transformada ulteriormente en láminas.

Los tres siguientes ejemplos muestran cómo, bajo condiciones de carga por lo demás iguales, y sólo por variación del momento de la adición del alcohol, se pueden establecer diferentes viscosidades y mantenerlas constantes.

Ejemplo 5.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a base de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, se disuelve la masa fundi-



da en 970 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 4,46 g (0,0425) moles de dietanolina y 7,66 g (0,128 moles) de etilendiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución transparente, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa y turbia. 4 horas después de la adición de amina, se añaden 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución tiene entonces una viscosidad de 138 poises (a 20°C), después de 2 días una de 155 poises, y después de 5 días una de 160 poises.

Después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, la solución produce láminas elásticas y transparentes.

Ejemplo 6.- Se repite el Ejemplo 5, pero la adición de 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida se verifica sólo a las 5 horas después de la adición de amina. De esta manera, se obtiene una solución cuya viscosidad es de 255 poises (a 20°C), y cuya viscosidad permanece prácticamente constante durante varios días. La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada produce láminas elásticas y transparentes.

Ejemplo 7.- Se repite el Ejemplo 5, pero la adición de 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida se verifica sólo a las 6 horas y 50 minutos después de la adición de amina. La solución tiene entonces una viscosidad de 347 poises (a 20°C), después de 3 días una de 380 poises, y después de 5 días una de 395 poises. La solución, después de evaporar el disolvente a temperatura elevada, produce láminas elásticas y transparentes.



5 Ejemplo 8.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a base de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 130°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 0,5 horas a la misma temperatura. La masa fundida caliente, a 130°C es disuelta, sin previo enfriamiento, en 975 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 50°C, se añade, bajo agitación, una solución de 4,46 g (0,042 moles) de dietanolamina y 9,44 g (0,127 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa, y es mezclada, 40 minutos después de la adición de amina con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 305 poises (a 20°C) y después de 2 días una de 290 poises.

20 La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

25 Ejemplo 9.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a base de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 975 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 3,94 g (0,037 moles) de dietanolamina y 8,33 g (0,112 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetil-



formamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y, 3 horas después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 133 poises (a 20°C), después de 4 días una de 123 poises y después de 5 días una de 120 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

Ejemplo 10.— 400 g (0,2 moles) de poliéster a base de etilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 975 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 4,46 g (0,042 moles) de dietanolamina y 9,44 g (0,127 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y, 4 horas y 25 minutos después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de metanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 141 poises (a 20°C), y después de 3 días una de 133 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.



#5

Ejemplo 11.- 300 g (0,357 moles) de poli-caprolactona (índice de hidroxilo 133) son mezclados a 80°C con 179 g (0,715 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y son mantenidos durante 30 minutos a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 945 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 7,95 g (0,0759 moles) de dietanolamina y 16,85 g (0,227 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa y, 3,5 horas después de la adición de amina es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 206 poises (a 20°C), y después de 2 días una de 210 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

Ejemplo 12.- 394 g (0,2 moles) de politetrametilénglicol (índice de hidroxilo 57) son mezclados a 90°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 2 horas a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 945 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 25°C, se añade, bajo agitación, una solución de 4,46 g (0,042 moles) de dietanolamina y 9,44 g (0,127 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y 4,



horas después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 144 poises a (20°C) y después de 2 días una de 149 poises.

5 La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

Ejemplo 13.- 400 g (0,2 moles) de copoliéster a base de etilén-glicol, 1,4-butanodiol y ácido adipico (índice de hidroxilo 56, índice de ácido 1) son mezclados a 80°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difetilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 975 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 37°C, se añade, bajo agitación, una solución de 4,46 g (0,042 moles) de dietanolamina y 9,44 g (0,127 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y, 5 horas y 15 minutos después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 135 poises (a 20°C), después de 8 días una de 125 poises, y después de 12 días una de 128 poises.

25 La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

Ejemplo 14.- 400 g (0,182 moles) de copoliéster a base de 2,2-dimetil-hexanodiol-(1,3), 1,6-hexanodiol y ácido adípico (índice de hidróxilo 51, índice de ácido 1,4)

5 LINE



son mezclados a 90°C con 91 g (0,364 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 951 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 38°C, se añade, bajo agitación, una solución de 4,07 g (0,039 moles) de dietanolamina y 8,6 g (0,116 moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y, 6 horas y 45 minutos después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 154 poises (a 20°C), después de 5 días una de 143 poises, y después de 7 días una de 141 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.

Ejemplo 15.- 300 g (0,291 moles) de politetrametilénglicol (índice de hidróxilo 109) son mezclados a 90°C con 25,3 g (0,145 moles) de diisocianato de tolueno (80% de isómero 2,4 y 20% de isómero 2,6), y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Seguidamente, se añaden a esto 72,6 g (0,291 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y se mantiene de nuevo la mezcla de reacción durante 1 hora adicional a 90°C. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 735 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 38°C, se añade, bajo agitación, una solución de 3,26 g (0,031 moles) de dietanolamina y 6,88 g (0,093



moles) de 1,3-diaminopropano en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y, 3 horas y 20 minutos después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 165 poises (a 20°C), después de 5 días una de 175 poises y después de 7 días una de 185 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente, produce láminas muy elásticas y transparentes.

Ejemplo 16.- 300 g (0,291 moles) de politetrametilénglicol (índice de hidroxilo 109) son mezclados a 90°C con 109 g (0,437 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 760 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 3,26 g (0,031 moles) de dietanolamina y 5,58 g (0,093 moles) de etilendiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente más viscosa y, 1 hora y 45 minutos después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución transparente tiene entonces una viscosidad de 205 poises (a 20°C), después de 2 días una de 215 poises, y después de 6 días una de 235 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas muy elásticas y transparentes.



1            Ejemplo 17.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a  
base de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo  
56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g  
5            (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son  
mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después  
de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 970  
ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una  
temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solu-  
ción de 4,46 g (0,0425 moles) de dietanolamina y 20,2 g  
10            (0,127 moles) de una mezcla de isómeros de 2,2,4-trimetil-  
hexametenodiamina y 2,4,4-trimetilhexametenodiamina  
(aproximadamente de 1:1) en 200 ml de dimetilformamida.  
La solución, al comienzo poco viscosa, es transparente  
y es agitada a 30°C. Resulta gradualmente más viscosa y,  
15            4 horas y 15 minutos después de la adición de amina, es  
mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida.  
La solución tiene entonces una viscosidad de 240 poises  
(a 20°C), después de 2 días una de 218 poises, y después  
de 6 días una de 203 poises.

20            La solución, después de la evaporación del di-  
solvente a temperatura elevada, produce láminas muy elás-  
ticas y transparentes.

Ejemplo 18.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a  
base de etilénglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo  
25            56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g  
(0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y se  
mantiene durante 1 hora a la misma temperatura. Después  
de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en  
970 ml de dimetilformamida. A la solución transparente,  
30            a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una



solución de 4,46 g (0,0426 moles) de dietanolamina y 21,7 g (0,127 moles) de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano en 200 ml de dimetilformamida. La solución transparente, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa y, 4 horas y 40 minutos después de la adición de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución tiene entonces una viscosidad de 195 poises (20°C), después de 2 días una de 178 poises, y después de 6 días una de 168 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas elásticas y transparentes.

Ejemplo 19.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a base de etilenglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo 56, índice de ácido 0,3), son mezclados a 95°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuelta en 970 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 3,57 g (0,034 moles) de dietanolamina y 8,15 g (0,136 moles) de etilénodiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución transparente, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa y turbia. 5 horas después de la adición de amina, se añaden 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución tiene entonces una viscosidad de 360 poises (a 20°C), después de 3 días una de 385 poises, y después de 5 días una de 390 poises.



La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas elásticas y transparentes.

Ejemplo 20.-400 g (0, 2 moles) de poliéster a base de etilenglicol y ácido adípico (índice de hidróxilo 56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con 100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura. Después de enfriar hasta 75°C la masa fundida es disuelta en 970 ml de dimetilformamida. A la solución transparente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agitación, una solución de 10,7 g (0,102 moles) de dietanolamina y 4,08 g (0,068 moles) de etilenodiamina en 200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo poco viscosa, es agitada a 30°C, resulta gradualmente más viscosa y turbia. 4 horas y 28 minutos después de la adición de amina, se añaden 50 ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución tiene entonces una viscosidad de 204 poises (a 20°C), después de 3 días una de 170 poises y después de 4 días una de 161 poises.

La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas elásticas y transparentes.

Ejemplo 21.- 300 g (0,286 moles) de poliéster a base de 1,4-butanodiol y ácido adípico (índice de hidróxilo 107, índice de ácido 0,4) son mezclados a 90°C con una solución de 119,2g (0,477 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y son mantenidos durante 1 hora a esta temperatura. Después de enfriar hasta 75°C, la solución es diluída con 730 ml de dimetilformamida. A la solución



transparente, a una temperatura de 25°C, se añade, bajo  
agitación, una solución de 5,42 g (0,0407 moles) de  
diisopropanolamina y 7,34 g (0,122 moles) de etilenodia-  
mina en 200 ml de dimetilformamida. La solución trans-  
5      parente, al comienzo poco viscosa, es agitada a 25°C,  
resulta gradualmente más viscosa y turbia. 5 horas y  
20 minutos después de la adición de amina se añaden 50  
ml de etanol y 50 ml de dimetilformamida. La solución  
tiene entonces una viscosidad de 163 poises (a 20°C) y  
10     permanece prácticamente constante durante largo tiempo.

La solución, después de la evaporación del di-  
solvente a temperatura elevada, produce láminas elásti-  
cas y transparentes.

Ejemplo 22.- 400 g (0,2 moles) de poliéster a  
15     base de etilénglicol, y ácido adípico (índice de hidroxilo  
56, índice de ácido 0,3) son mezclados a 95°C con  
100 g (0,4 moles) de diisocianato de 4,4'-difenilmetano,  
y son mantenidos durante 1 hora a la misma temperatura.  
Después de enfriar hasta 75°C, la masa fundida es disuel-  
20     ta en 975 ml de dimetilformamida. A la solución transpa-  
rente, a una temperatura de 40°C, se añade, bajo agita-  
ción, una solución de 4,98 g (0,0474 moles) de dietanola-  
mina y 10,55 g (0,142 moles) de 1,3-diaminopropano en  
200 ml de dimetilformamida. La solución, al comienzo  
25     poco viscosa, es agitada a 25°C, resulta gradualmente  
más viscosa y, 5 horas y 10 minutos después de la adición  
de amina, es mezclada con 50 ml de etanol y 50 ml de di-  
metilformamida. La solución transparente tiene entonces  
una viscosidad de 56 poises (a 20°C), después de 4 días  
30     una de 67 poises, y después de 5 días una de 71 poises.



La solución, después de la evaporación del disolvente a temperatura elevada, produce láminas elásticas y transparentes.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 2 de diciembre de 1.966 núm. G 48630 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la fabricación de poliuretanos lineales con viscosidad regulable y constante por reacción de macrodioles, eventualmente en mezcla con dioles alifáticos de bajo peso molecular, con diisocianatos, que contienen al menos un radical aromático, y ulterior reacción del aducto previo que resulta de esta manera, con una mezcla de agentes prolongadores de  
20 cadena, caracterizado por que en calidad de agente prolongador de cadena se añaden 0,15 a 0,85 moles de una o varias diaminas y/o hidrazina y/o un derivado de hidrazina y 0,1 a 0,8 moles de un compuesto monosaminodihidroxílico alifático por cada mol de aducto previo que muestra  
25 grupos NCO terminales, en que la suma de los moles de los



agentes prolongadores de cadena es menor que la suma de los moles del aducto previo, y se interrumpe la reacción al alcanzar la viscosidad deseada por adición de un monoalcohol.

5                    2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que por cada mol de aducto previo se utilizan en total 0,75 a 9,95 moles de agentes prolongadores de cadena.

10                   3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que se utiliza el compuesto monoaminodihidroxílico en una proporción molecular de 1:8 a 1:3, referida al otro agente prolongador de cadena.

15                   4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como compuesto monoaminodihidroxílico se utiliza dietanolamina.

                    5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como diamina se utiliza etilendiamina,

20                   6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se utilizan macrodioles con un peso molecular de 800 a 2500.

                    7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que como diol alifático de bajo peso molecular se utiliza butanodiol.

25                   8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se hace reaccionar la mezcla de los agentes prolongadores de cadena con el aducto previo a temperaturas de 20 a 50°C.

30                   9.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIURETANOS LINEALES.



5 ENE 1968

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

MADRID, 5 ENE. 1968

P.A.

Alberto de Elizalde  
Su Poeta

23.12.67

TRR/.