

364675

12



SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. G.
CASE <u>C-08</u>
CLASE <u>6</u>

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA
A FAVOR DE UCB (UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN) S.A.
DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN SAINT-GILLES-LEZ-
BRUXELLES (BELGICA) 4, chaussée de Charleroi

S o b r e

PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA POLIMERIZACION CONTINUA
DE PREPOLÍMEROS DE URETANO.



El presente invento se refiere a un procedimiento continuo de polimerización de prepolímeros de uretano y a un procedimiento continuo de obtención de soluciones de poliuretano en esencia lineales.

5.- Las soluciones de poliuretanos en esencia lineales encuentran numerosas aplicaciones industriales en los sectores de fibras, hilos, películas, baños, colas y otros artículos conformados.

10.- Tales soluciones no son utilizables industrialmente más que a condición de que sean homogéneas y estén exentas de partículas no disueltas o incompletamente disueltas, tales como geles.

15.- La obtención de soluciones homogéneas exentas de heterogeneidades se ha realizado en general por el método discontinuo de polimerización de los prepolímeros de uretano, que permite controlar las reacciones e impedir de esta manera la formación indebida de partículas geliformes.

20.- Es sabido que todo método discontinuo entraña inconvenientes mayores en toda técnica de fabricación. En efecto, la discontinuidad en las operaciones de polimerización de prepolímeros de uretano multiplica el número de manipulaciones, hace muy difícil la reproductibilidad de las operaciones y perjudica a la calidad de las soluciones de polímeros de uretano emanantes.

25.- La obtención de una solución homogénea y reproducible en el tiempo de los polímeros de uretano es particularmente indispensable si tales soluciones deben ser extruídas, ya sea bajo la forma de hilos o fibras o bajo forma de películas.

30.- Los procedimientos continuos de polimerización de



prepolímeros de uretano y de obtención de soluciones de polímeros de uretano que se han aplicado hasta hoy no permiten un control eficaz de los factores críticos que intervienen en las reacciones. Entre estos factores, se puede

5.- citar la dispersión del prepólímero, que debe ser suficiente para evitar excesos de concentraciones locales que conducen a la formación de heterogeneidad de la que resulten los geles, la velocidad de reacción que debe ser elegida de forma que facilite la dispersión de los reactivos en el

10.- medio e impida la formación de partículas geliformes y la magnitud del peso molecular.

La patente belga 663.860 y su perfeccionamiento 683.790 de MONSANTO describiendo un procedimiento continuo de fabricación de poliuretanos han introducido de manera con

15.- tina un reactivo polímero dihidroxilado, un reactivo diisocianato orgánico y un disolvente en una tasa previamente determinada y regulada en una zona de reacción, retirándose de manera continua el prepólímero formado de la zona de reacción y se hace pasar de manera continua a este prepólímero

20.- en una zona de polimerización en una tasa previamente determinada y regulada; se mezcla íntimamente el contenido de esta zona de polimerización y se retira de manera continua el jarabe de poliuretano fibrógeno de la zona de polimerización

Esta técnica, que describe en efecto las fases

25.- bien conocidas de las reacciones de polimerización en continuo, no resuelve ninguno de los problemas complejos que son propios de la polimerización continua de prepolímeros de uretano.

Los problemas de control de la dispersión como

30.- consecuencia de las muy diferentes viscosidades de los reac



y de los productos de reacción y de la cinética de reacción no están resueltos y esta técnica conduce necesariamente a la obtención de soluciones heterogéneas.

- La patente de perfeccionamiento 683.790 prevé
- 5.- también un dispositivo sensible a las variaciones de viscosidad del prepolímero obtenido en continuo, actuando sobre el caudal de adición del agente de extensión de la cadena. Esto prueba que la técnica continua conocida hasta ahora, no ha impedido las variaciones de viscosidad de
- 10.- los prepolímeros de uretano.

- La patente belga nº 674.514 de AMELLIOTEX Inc. describe un procedimiento continuo de obtención de soluciones de poliuretanos en esencia lineales por paso en continuo en una zona de mezcla de una corriente de prepolímero en esencia lineal de grupos isocianatos terminales
- 15.- de una corriente de un agente de extensión de cadenas conteniendo dos átomos de hidrógenos reactivos capaces de reaccionar con los grupos isocianatos terminales de dicho prepolímero, de una corriente de una solución de poliuretano en esencia lineal de un contenido de materias sólidas del 10 al 30 por ciento y de una corriente de un disolvente para los mencionados poliuretanos. La cantidad de
- 20.- la solución de poliuretano lineal introducida en la zona de mezcla se eleva del 50 al 95 por ciento del volumen
- 25.- total introducido en la mencionada zona de mezcla.

- La reutilización de una determinada cantidad de poliuretano lineal en la zona de polimerización de los prepómeros de uretano, con relación a las otras técnicas continuas conocidas, presenta la ventaja de una dilución
- 30.- del medio de reacción y, en consecuencia, un cierto control de la velocidad de reacción.



Sin embargo, la reutilización tal como se practica según esta patente presenta el inconveniente de la coexistencia local de reactivos frescos con polímero activado, lo cual afecta necesariamente a la homogeneidad y la disparidad del polímero, habida cuenta de la gran diferencia de viscosidad que existe entre los reactivos y los productos de reacción.

Las diversas técnicas de polimerización continua de los prepolímeros de uretano y de obtención de soluciones de poliuretano continuas hasta hoy no permiten el control de los diversos factores críticos de la reacción de alargamiento de las cadenas y en consecuencia dan soluciones heterogéneas no exentas de geles.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento continuo de polimerización de los prepolímeros de uretano por alargamiento de las cadenas con un agente de extensión de cadenas, poseedores de dos hidrógenos activos por lo menos, en el curso del cual se excluye la formación de geles por un control de la dispersión, de la viscosidad, del contenido de materias sólidas y de la velocidad de reacción.

El invento tiene igualmente por objeto un procedimiento continuo de obtención de soluciones de poliuretanos en esencia lineales, exentos de formación de geles y conveniente para la obtención de productos conformados, y, de manera más concreta, hilos, fibras, películas, baños, colas.

Según el procedimiento del invento, se hace pasar en continuo, en una primera zona de reacción, un prepolímero de uretano en esencia lineal de grupos terminales isocianato, en una cantidad inferior a la estequiome-



metria, por lo menos un agente de extensión de cadenas que posea por lo menos dos átomos de hidrógeno activo eventualmente un agente terminador de cadena, un disolvente orgánico y una determinada cantidad de semi-polímero en solución obtenido en esta última fase y nuevamente puesto en circulación y, en una segunda zona de reacción el resorte del semi-polímero en solución formada en la primera fase de reacción y el complemento de prepolímero necesario para lograr la reacción de polimerización.

Según el invento, se puede utilizar una gran variedad de prepolímeros. Los compuestos preferidos, que contienen hidrógeno activo y son utilizables para la preparación del prepolímero, contienen los polialquileno-éter-glicoles, los poliéster glicoles, los poliamido-glicoles, los poliacetal-glicoles y/o sus combinaciones.

Los macro-glicoles procedentes que mejor convienen a la realización del invento poseen un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000, con preferencia entre 1.000 y 3.000 Para obtener los mejores resultados, estos glicoles o mezclas de los mismos entre su utilización tienen un punto de fusión inferior a 60° C.

Son ejemplos de polialquileno-éter-glicoles utilizables son: el poli,propileno-éter-glicol, el politetrametileno-éter-glicol, el poli,propileno-etileno-éter glicol el polihexametileno-éter-glicol y el polimonometileno-éter glicol. El polietileno-éter glicol se utiliza a menudo en mezcla con otros poliéter o poliéster glicoles; raramente se utiliza solo a causa de su solubilidad relativamente elevada en agua.

12 MAR



Los poliéster glicoles utilizables según el invento se preparan por lo general haciendo reaccionar cantidades adecuadas de glicoles de bajo peso molecular con ácidos dicarboxílicos, cloruros de diácidos o dieésteres. Son ejemplos

5.- de glicoles que convienen al procedimiento del invento el etileno-glicol, el propileno glicol, el tetrametileno glicol, el neopentil glicol, el xilileno glicol y el hexanodiol. Los ácidos dicarboxílicos utilizados para formar los poliéster glicoles son, por ejemplo, los ácidos succinico

10.- adípico, suerico, sebácico, pimélico glutarico, azelaico y tereftálico. Del mismo modo, se pueden utilizar ácidos cicloalifáticos tales como ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico.

Los poliésteres derivados de las lactonas, tales

15.- como la caprolactona, la metil-caprolactona, y la butirolactona se pueden utilizar también.

Se forman poliésteres glicoles mixtos utilizando mezclas de glicoles y/o ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, que se pueden utilizar igualmente.

20.- Del mismo modo se pueden utilizar los poliacetal-glicoles y se preparan por la reacción de los alcoholes polihídricos, por ejemplo el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,4-butano-beta-dihidroxi-éter, el etileno glicol, con un aldehído tal como por ejemplo el formaldehído,

25.- el paraformaldehído, el acetaldehído, el crotonaldehído, o el cloral.

También pueden ser empleados poliamido-glicoles. Estos son obtenidos a partir de los dioles, polialcoholes, diaminas o amino-alcoholes, por condensación con los ácidos

30.- policarboxílicos, los ácidos - alcoholes o amino ácidos

**POOR
QUALITY**



dos carboxílicos.

Estos poliamido glicoles pueden ser preparados por el ejemplo a partir de los ácidos succínico, adípico o sebácico con la etileno diamina o la hexametileno diamina

5.- y un diol tal como el etileno glicol.

El diisocianato o diisocianatos utilizados para la preparación del prepolímero pueden ser aromáticos, alifáticos, o cicloalifáticos, del tipo simétrico o no simétrico.

10.- Estos diisocianatos, por ejemplo, pueden ser diisocianatos que no contengan sustitutivo alguno en posición alfa con relación a los grupos isocianato, o diisocianatos, que poseen por lo menos un sustitutivo en posición alfa con relación a uno de los grupos isocianatos por lo menos.

15.- Entre los diisocianatos que no contienen sustitutivo alguno en posición alfa con relación a los grupos isocianatos, citamos el para-fenileno diisocianato, el orto-, el meta-, el para-xileno diisocianato el 4-4'-difenileno diisocianato, el 4,4'-difenilmetano diisocianato, el 1,5-naftileno diisocianato, el ciclohexileno-1,4-diisocianato y el 20.- 1,6-hexametileno diisocianato.

Los diisocianatos que poseen por lo menos un sustitutivo en posición alfa con relación a por lo menos uno de los grupos isocianatos se eligen entre el toluileno-2,4-diisocianato, el toluileno-2,6-diisocianato, el mesitileno-diisocianato, el 25.- dureno diisocianato, el 3,3-dimetil-4,4'-difenileno diisocianato, el 2,4-difenil-metano diisocianato, el 4-cloro-1,3-fenileno diisocianato y el 2-etil-1,3-propano diisocianato.

Pueden utilizarse mezclas de cualesquiera de estos diversos diisocianatos en proporciones moleculares cualesquiera. 30.-

Se utiliza con preferencia en 4,4'-difenilmetano



diisocianato.

Los prepolímeros utilizados de conformidad con este invento se diluyen con preferencia en un disolvente orgánico tal como la dimetilformamida, la dimetiacetamida, 5.- la dimetilsulfoxido y otros disolventes de los poliuretanos en esencia lineales.

La dilución de un prepolímero en un disolvente es del mismo modo, un factor que contribuye a la buena dispersión de este en las dos zonas de reacción. Afecta a la viscosidad de la solución y, por lo tanto, a la velocidad de dispersión ulterior en el medio de polimerización. Aunque una fuerte dilución sea beneficiosa en principio, entrafía sin embargo una pérdida no despreciable en grupos isocianatos libres. Por consiguiente, no es indicado exagerar la dilución. En la práctica se pueden utilizar prepolímeros diluidos con el 20, 30 y 40 por ciento de disolvente. 10.- 15.-

El disolvente utilizado para la dilución del prepolímero, con preferencia orgánico, puede ser el mismo que se introdujo en la primera zona de reacción al mismo tiempo que el agente de extensión de cadena. 20.-

El agente de extensión de cadena puede ser previamente disuelto en el disolvente orgánico o inyectado eventualmente en una corriente de disolvente orgánico en el momento de su introducción en la primera zona de reacción o, eventualmente, al mismo tiempo que el "semi-polímero" de uretano vuelto a poner en circulación. Por "semi-polímero" se entiende el polímero obtenido después del paso por el primer reactor y que es vuelto a utilizar parcialmente en dicho primer reactor. 25.-

El agente extensor de cadenas puede ser elegido entre las diaminas, los glicoles, los aminoalcoholes o cual 30.-



quier otro agente que contenga por lo menos dos átomos de hidrógeno activo.

Entre las aminas que es posible utilizar, se puede citar a la etilenodiamina, la propilenodiamina, la tetra
5.- metilenodiamina, las xililenodiaminas, la p-fenilenodiamina y la hidrazina.

La etilenodiamina se utiliza con preferencia.

Entre los glicoles, se puede citar al etilenoglicol, el hexametilenglicol, el dietilenoglicol, el butanodiol
10.- etc.

Como amino-alcoholes se citará en particular la monoetanolamina.

Siempre es conveniente utilizar en la reacción de extensión de cadena en la primera zona de reacción, dos o
15.- varios agentes de extensión de cadenas, elegidos entre las diaminas, los glicoles o cualquier otro agente extensor de cadena.

La utilización de diversas diaminas presenta la ventaja de poder influir sobre diversas características fí
20.- sicas o químicas del polímero de uretano resultante.

Así, la utilización de N-metil-bis-(3-aminopropil) amina, de dihidrazida del ácido N,N'-piperazina-bis(propio
nico), la 1,4-bis(3-aminopropil)piperacina, los productos de reacción de una dialquilleno triamina con un aldehído (tal
25.- como el que se describe en la solicitud de patente británica nº 10.165/67 de la solicitante) en mezcla con otros agentes de extensión de cadenas, permite mejorar la afinidad tintórea de los polímeros de uretano resultantes.

Este efecto es buscado en particular en la fabricación de hilos y de fibras.
30.-



El grado de reacción del agente de extensión de cadena con los grupos isocianato del prepolímero de uretano es igualmente uno de los factores que influyen en la dispersión del prepolímero. Aunque sea ventajoso incluir la

5.- mayor cantidad posible de prepolímero de uretano en la primera etapa, esta cantidad, por necesidad inferior a la estequiometría, está limitada por la elevación de la viscosidad del medio de reacción. Este límite depende del grado de reacción en la primera etapa de reacción, de la cantidad de

10.- terminador de cadena admitida y del caudal de reutilización de semi-polímero de uretano.

La figura 1 reproduce la evolución de la viscosidad aparente en el curso de la polimerización en función de la reacción de los grupos isocianato libres de prepolímero

15.- con un agente de extensión de cadenas del tipo diamina, al caso, la etilendiamina.

Se comprueba que, a partir de un grado de reacción superior al 80 por ciento, la viscosidad comienza a crecer rápidamente.

20.- El grado de reacción del agente de extensión de cadena en el curso de la primera fase de la reacción se elige de manera que se evite una viscosidad demasiado elevada del medio de reacción. Una viscosidad que no sobrepasa 40 poises y, con preferencia, 30 poises permite

25.- alcanzar un grado de reacción relativamente elevado, en general superior al 80 % de los grupos isocianatos del prepolímero de uretano, pero inferior al 100 por ciento.

Es evidente que si se adopta un grado de reacción

30.- dado, la viscosidad aparente del medio de reacción depende-



derá de la cantidad y de la naturaleza de los reactivos utilizados, así como el caudal de reutilización del semipolímero de uretano obtenido en esta primera fase de reacción

5.- En general, un grado de reacción de alrededor del 85 por ciento se puede alcanzar sin dificultades, y en este caso la viscosidad aparente es inferior a 25 poises, y en general del orden de 10 poises. Estas condiciones reducen el calentamiento del medio de reacción al mínimo.

10.- Se aconseja utilizar en la primera fase de polimerización un agente terminador de cadena, que tiene por efecto limitar el peso molecular de las cadenas en formación y por consiguiente condiciona la viscosidad del medio de reacción en los dos estados de polimerización.

15.- Los agentes terminadores de cadena se caracterizan por la presencia de un sólo grupo amino primario o secundario en su molécula.

A títulos de ejemplos, se citaran la dimetilamina la dietilamina, la dietanolamina y la N,N -dimetil-1,3-propandiamina.

20.- La cantidad de agente terminador de cadena utilizado no excederá de 8 a 10 moles por ciento con relación a la totalidad de los grupos aminados presentes. En general se utiliza menos de 3 moles por ciento del agente terminador de cadena.

25.- El disolvente inyectado al mismo tiempo que el agente de extensión de cadena es en general del mismo tipo que el utilizado para la solución del prepolímero. Se utiliza con preferencia la dimetilacetamida o el dimetilsulfoxido. Pueden ser utilizados otros disolventes.

30.- La cantidad total de disolvente que se introduce



en el sistema de polimerización debe ser tal que el contenido de materias de la solución del polímero esté comprendido entre el 10 y el 25% preferentemente entre el 15 y el 20 por ciento por peso. Estos límites son condicionados por los imperativos del hilado y de la extrusión.

La nueva puesta en ciclo de una cierta cantidad de semi-polímero de uretano en solución obtenido en la primera fase de reacción que ha supuesto la dilución del medio de reacción, condiciona la velocidad de reacción.

10.- Aunque los factores favorezcan la dispersión rápida y eficaz del prepolímero contribuyen a la obtención de un polímero regular homogéneo y exento de geles, sus efectos pueden ser completamente anulados en el caso de que la velocidad de reacción sea demasiado elevada.

15.- La disminución de la velocidad de reacción o, en otros términos, el aumento del caudal de reutilización, se por lo tanto más necesario cuando la velocidad de reacción entre el prepolímero de grupos terminales isocianato y del agente de extensión de cadena que posea por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivo, sea grande.

20.- El grado de reutilización a elegir dependerá, por consiguiente, del grado de reactivos usados.

Si se escoge como agente de extensión de cadena, por ejemplo, una diamina de potencia de reacción rápida con los grupos isocianato, por ejemplo la etilenodiamina, será conveniente reutilizar el semi-polímero. Por medio de este tratamiento se provoca una dilución del medio de reacción que tiene por efecto hacer bajar sensiblemente la velocidad de reacción. Así, en el caso de un caudal de reutilización de alrededor de 10 veces superior al caudal total

30.-



de alimentación en reactivos, el tiempo de estancia del polímero en crecimiento es 10 veces mas corto y por termino medio el semi-polímero pasa 10 veces por el reactor, antes de ser evacuado.

- 5.- El procedimiento continuo de polimerización de prepolímero de uretano en grupos terminales isocianato y de obtención de solución de poliuretano en esencia lineal, resultante, se caracteriza por el paso continuo por a) una primera zona de reacción, 1) de un prepolímero de uretano en una cantidad tal que el grado de reacción del agente de extensión de cadena con los grupos isocianato del prepolímero sea superior al 80 por ciento y con preferencia superior al 85 por ciento, pero inferior al 100 por ciento y diluido con un disolvente orgánico 2) de un agente de extensión de cadena poseedor de por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivo 3) de un agente terminador de cadena 4) de un disolvente orgánico, de forma que se obtenga una concentración total de materias sólidas de por lo menos el 10 por ciento 5) de una parte de la solución del semipolímero obtenido en esta primera fase, en una cantidad tal que la velocidad de reacción sea fuertemente disminuida, y b) en la segunda zona de reacción 1) del resto de la solución del semi-polímero formado en la primera fase de reacción que no haya sido reutilizado, y 2) del complemento de prepolímero en solución necesario para lograr la reacción de polimerización.
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-

El procedimiento de polimerización continua de los prepolímeros de uretano en esencia lineales puede ser combinado con un procedimiento continuo de preparación de dicho prepolímero. En este caso el procedimiento es continuo desde las materias primas hasta la obtención de las so-

30.-

02 MAR



- luciones de los polímeros de uretano en esencia lineales que se pueden utilizar de manera directa para la preparación de hilos, fibras, películas, baños colas y cualquier otro artículo conformado. El procedimiento continuo de preparación
- 5.- de un prepolímero de uretano puede comprender la introducción continua en una zona de reacción de un compuesto que contenga por lo menos dos grupos hidróxilos tales como un glicol y un diisocianato orgánico, a una temperatura tal que después de una duración de estancia fija, se forme un prepolímero de uretano en esencia lineal de grupos terminales isocianato.
- 10.-

El reactor de prepolimerización puede ser de un tipo clásico que tenga tubos de entrada de los reactivos de agitación, de mezcla y de transporte, así como tubuladuras de salida, pudiendo ser unidas directamente estas tubuladuras a la conducción de introducción del prepolímero, según el procedimiento objeto de este invento.

15.-

El equipo de polimerización en continuo de prepolímeros de uretano lleva dos reactores distintos para las dos fases de reacción, o bien un reactor único en el cual se suceden las 2 fases de reacción. Según una realización del invento, comprende un primer reactor en el cual se introducen:

20.-

Un prepolímero de uretano en esencia lineal de grupos terminales isocianato, eventualmente disuelto en una cierta cantidad de disolvente.

25.-

Un agente de extensión de cadena, con por lo menos 2 átomos de hidrógeno activo.

Eventualmente, un agente terminador de cadena.

30.- Un disolvente orgánico, y

Una parte del semipolímero en solución obtenido en este



reactor, y un segundo reactor en el cual se introducen:

El resto del semipolímero en solución formado en el primer reactor, y

El complemento de prepolímero necesario para lograr la reacción de polimerización.

Según otra realización del invento, los dos reactores pueden estar reunidos en uno solo, adoptando el ciclo previsto para la introducción de los diversos reactivos.

El equipo de polimerización continua será comprendido mejor con ayuda de las Figuras 2,3,4,5,6,y 7.

Según la Figura 2, un reactor del tipo mezclador clásico con dispositivos de agitación 11 y 12 se alimenta con la ayuda de bombas 8,4, 5, 6 y 9 con prepolímero diluido, terminador de cadena, disolvente orgánico, agente de extensión de cadena y semi-polímero de uretano que salen del reactor por la canalización 15.

La bomba 8 alimenta al reactor 1 de prepolímero diluido procedente del mezclador 3 alimentado a través de 20 con el prepolímero no diluido y por 19 con el disolvente impulsado por la bomba 7. El mezclador 3 es de tipo clásico con dispositivos de agitación 13 y 14.

El prepolímero diluido procedente del mezclador 3 pasa por los conductos 33 y 21 y es enviado por la bomba 8 al reactor 1. El terminador de cadena procedente de un dispositivo de almacenaje no representado, es enviado por la bomba 4 al conducto 16 que desemboca en el reactor 1.

El disolvente orgánico procedente de un dispositivo de almacenaje no representado, es enviado por la bomba 5 al conducto 17, que desemboca en el conducto de reutilización 23, y de allí hacia el reactor 1.

2 MAR



El agente de extensión de cadena, procedente igualmente de un dispositivo de almacenaje no representado es introducido a través del conducto 18 e inyectado en el conducto de reutilización 23 del semi-polímero de uretano.

- 5.- El semipolímero que sale del reactor 1 por el conducto 15 que no es reutilizado en este reactor a través de la bomba 9 y del conducto 15 que no es reutilizado en este reactor a través de la bomba 9 y del conducto 23, es llevado por el conducto 26 al reactor 2 que es del tipo
- 10.- mezclador clásico, con dispositivos de agitación 24 y 25.

El reactor 2 es alimentado con prepolímero diluido por la bomba 10, y los conductos 22 y 33 llevan el prepolímero diluido del mezclador 3, del que se ha hablado con anterioridad.

- 15.- El polímero de uretano en solución es descargado del reactor 2 por el conducto 27.

La alimentación del reactor 2 con prepolímero que, según la figura 2 se realiza por medio del conducto 22 y de la bomba 10, puede ser de un tipo cualquiera; por ejemplo,

20.- el prepolímero podría ser introducido por dos conductos distintos unidos al conducto 33.

La introducción por medio de dos conductos permite un reparto mejor de los reactivos en el reactor. En la Figura 6 se ha representado este tipo de introducción.

- 25.- Los reactores 1 y 2 del tipo mezclador son clásicos; deben ser elegidos de manera que puedan trabajar a velocidades de rotación superiores a las 300 r.p.m.

En general, la velocidad de rotación del primer reactor es superior a la del segundo.

- 30.- La reacción inicial del primer reactor exige una dispersión muy activada de los diversos reactivos, con el



fin de evitar la formación de geles. La reacción en el segundo reactor provoca una reacción notable de la viscosidad de mezcla y, por lo tanto, no permite una agitación muy violenta que tendría el inconveniente de provocar un calentamiento muy elevado de la mezcla.

La Figuras 3,4,y 5 representan diversas formas de introducción de los diversos reactivos en el reactor 1.

Según la Figura 3, las bombas 5 y 6 envían respectivamente el disolvente y el agente de extensión de cadena en los conductos 17 y 18, y estos se reúnen en el conducto 28, que desemboca en el conducto de reutilización 23.

Según la Figura 4, las bombas 5 y 6 hacen retroceder respectivamente al disolvente y al agente de extensión de cadena por los conductos 17 y 18 que desembocan cada uno en diferentes puntos del reactor 1.

La Figura 5 representa otra forma de introducción del disolvente y del agente de extensión de cadena. Las bombas 5 y 6 hacen retroceder a estos dos reactivos hacia los conductos 17 y 18, y desde allí hacia un conducto único 34 que desemboca en el reactor 1.

Según la Figura 6, el reactor 2 es alimentado con prepolímero diluido por medio del conducto 22 y desde allí por la bombas 29 y 30 y los conductos correspondientes 31 y 32.

Pueden preverse diferentes formas de introducción del prepolímero eventualmente diluido, del terminador de cadena, del agente de extensión de cadena y del semi-polímero reutilizado.

Es evidente que la forma de introducción de los reactivos se elegirá de manera que favorezca a la dispersión y evite un contacto muy directo entre el prepolímero y el



agente de extensión de cadena en su introducción en el reactor.

La Figura 7 representa un reactor único que realiza las diversas fases de reacción, tales como son reivindicadas en el invento.

El reactor 35, del tipo mezclador clásico, lleva dispositivos de agitación de un tipo conocido. Si se busca en la primera zona de reacción un grado de agitación más elevado que en la segunda zona de reacción, los dispositivos de agitación 36 y 37 serán diferentes de los dispositivos de agitación 38 y 39.

En la Figura 7 se han representado las aletas de agitación móviles y fijas 37 y 36 de una forma más pronunciada que las 39 y 38. Todas las formas posibles pueden ser imaginadas según el grado de agitación que se busque en las dos zonas de reacción.

En general, se busca en la primera zona de reacción un grado de agitación más elevado, de manera que se favorezca la dispersión, y en la segunda zona de reacción un grado de agitación más débil por el hecho de que en esta zona la viscosidad del medio es concretamente más elevada.

El reactor 35 es alimentado con prepolímero diluido del mezclador 3 de tipo clásico con dispositivos de agitación 13 y 14. El prepolímero diluido procedente del mezclador 3 pasa por el conducto 33 y desde allí por los conductos 21 y 22 hacia las bombas correspondientes 8 y 10. La bomba 8 hace retroceder el prepolímero por el conducto 42 a la primera zona de reacción del reactor 35 y la bomba 10 hace retroceder el prepolímero por el conducto 40 a la segunda

**POOR
QUALITY**



zona de reacción.

El terminador de cadena, procedente de un dispositivo de almacenaje no representado, es hecho retroceder por la bomba 4 al conducto 16 que desemboca en el conducto 23.

5.- El disolvente orgánico procedente de un dispositivo de almacenaje no representado es hecho retroceder por la bomba 5 al conducto 17 que desemboca en el conducto de reutilización 23 y desde allí al reactor 35.

10.- El agente de extensión de cadena es hecho retroceder por la bomba 6 al conducto 18 y es inyectado en el conducto de reutilización 23 del semi-polímero de uretano.

Como en el equipo que lleva dos reactores distintos, es posible prever diferentes formas de realización para la introducción de los diversos reactivos.

15.- Una determinada cantidad de sem-polímero, que sale del reactor 35 por el conducto 15 en un punto situado al final de la primera zona de reacción, es puesto de nuevo en circulación por la bomba 9 en el conducto 23 que desemboca el principio de la primera zona de reacción. El conducto de reutilización 23 recibe los diversos reactivos según se ha descrito arriba.

20.- La segunda zona de reacción del reactor 35 recibe una cantidad complementaria de prepolímero diluido procedente del mezclador 3, del que se ha tratado con anterioridad. El prepolímero diluido es llevado por los conductos 33 y 22 hacia la bomba 10 que lo envía al reactor 35 por el conducto 40. El polímero de uretano en solución sale del reactor por el conducto 41.

Ejemplo. Equipo

30.- El procedimiento continuo de polimerización y de



obtención de una solución de poliuretano en esencia lineal ha sido realizado con la ayuda del equipo siguiente:

5.- El primer reactor comprende un mezclador Oakes, modelo 4 MBH de empaquetadura mecánica condicionada, que permite una utilización hasta una velocidad de rotación de 3000 r.p.m.

Para el ejemplo no limitativo citado, la velocidad de rotación de este mezclador ha sido superior a 700 r.p.m. y elegida a 1.000 r.p.m.

10.- El segundo reactor comprende un mezclador del mismo tipo, pero de empaquetadura de Teflón que permite velocidades que pueden llegar a 300 r.p.m. que es la velocidad elegida. La velocidad de rotación de este segundo reactor, más débil que la del primero, se explica por el hecho de que
15.- la cantidad residual de preolímero a añadir es débil.

Prepolimerización.

Se pesa en una redoma redonda de 3 lts., 900 grs. de poli(adipato de neopentil)-glicol de grupo hidróxilo terminal y de peso molecular 2000, y 300 grs. de poli propileno glicol de peso molecular 2000.
20.-

La redoma se sitúa en una capa calefactora provista de un medio de control de calentamiento.

La redoma se provee de un tapón perforado con 4 orificios destinados al agitador de acero inoxidable, al termómetro a la llegada de nitrógeno seco y a un tubo destinado a la introducción de otros reactivos.
25.-

La mezcla se pone a 50° C y se homogeneiza bajo agitación de 200 r.p.m. A continuación, se introduce en la mezcla, y de una vez, 300 grs. de metileno bis(4-fenil isocianato) y se reduce la agitación a 100 r.p.m. Cuando la
30.- mezcla está homogénea, se eleva progresivamente la tempe-



ratura hasta 80° C en unos 30 minutos. Se corta a continuación el calor. La temperatura sube hasta 100° C a causa de la reacción exotérmica. Se mantiene esta temperatura (98 a 100° C) durante una hora y media por un control de calentamiento.

5.-

Después de esta duración de la reacción una muestra tomada para la dosificación de los grupos isocianatos terminales presenta una concentración en grupos isocianatos de 80×10^{-5} equivalentes/gr.

10.-

Se quita la redoma de la capa calefactora y se enfría bajo agitación y bajo nitrógeno en un baño de agua hasta una temperatura de 60° C,

El prepolímero así obtenido se diluye con un 20 por ciento de dimetil formamida con ayuda de un mezclador Slack y Parr, tipo SP/Mi/II de acero inoxidable, mandado por un motorreductor a la velocidad de 135 r.p.m.

15.-

Polimerización.

Ensayo nº1.

La solución del prepolímero se introduce en el primer reactor al régimen de 39 gr./minuto y en el segundo reactor al régimen de 5,6 gr./minuto.

20.-

De manera simultánea a temperatura ambiente, se introduce en el primer reactor 130 gr./minuto de dimetil formamida, 3,3 gr./minuto de una solución de 17 gr./litro de dietanol amina en la dimetil formamida y 875 mg./minuto de una mezcla de metil dipropileno triamina y etileno diamina en la razón molar de 1:9.

25.-

La mezcla que sale se vuelve a introducir en el primer reactor al régimen de 1,750 lts./minuto, lo cual representa un régimen superior en 10 veces el régimen total

30.-



de alimentación de reactivos, mientras que el excedente de mezcla alimenta al segundo reactor, del que sale la solución final del polímero al 20, 5 por ciento de materias sólidas, a un régimen de 178,8 gr./minuto.

5.- En las condiciones de trabajo arriba enunciadas, se obtienen en la primera etapa de la reacción agentes de extensión de cadena del 87,44 por ciento y la solución de semipolímero presenta una viscosidad de 12 poises a 22° C.

10.- La solución de polímero que sale del segundo reactor posee una viscosidad de 187 poises a 22° C.

Ensayo nº 2

15.- Si en el curso de la primera fase de reacción se modifica el régimen de la solución de prepolímero de 89g/minuto a 36 g/minuto, el grado de reacción pasa al 80,7 por ciento y la viscosidad medida a 22° C no es más que de 4 poises. Este resultado ilustra bien la influencia del grado de reacción de los agentes de extensión de cadena sobre la viscosidad de la solución en la primera etapa.

Ensayo nº 3.

20.- Si, en las mismas condiciones de trabajo que se citan más arriba, se suprime la reutilización a nivel del primer reactor, se obtiene una solución de semi-polímero que ofrece una viscosidad de 27 poises a 22° C en lugar de 12 poises en la primera etapa, y de 345 poises en lugar de 185 poises en la segunda etapa. Esto permite ver claramente la influencia de la reutilización sobre las viscosidades.

Todas las soluciones de polímero obtenidas fueron hiladas en un baño acuoso de dimetil formamida, según una técnica conocida.

30.-	<u>Nº de ensayo</u>	<u>Reutilización</u>	<u>Hilatura</u>	
			<u>Cont.g./ /tex</u>	<u>Alarga- miento</u>
	1	Si	8,66	759%



2	Si	8,28	679%
3	No	7,46	664%

Estos ensayos muestran que las tenacidades no son modificadas si se trabaja en un grado de reacción de 80,7 y 5.- 87,44 por ciento.

Por el contrario, la supresión de la reutilización supone una caída importante en esta característica.

N O T A

En resumen, la presente solicitud, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones. 10.-

1ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, caracterizados porque se hace pasar en continuo por una primera zona de reacción, un prepolímero de uretano en esencia lineal de grupos terminales isocianato en una cantidad inferior a la estequiometría, por lo menos un agente de extensión de cadena que posea por lo menos dos átomos de hidrógeno activo, eventualmente, un agente terminador de cadena, un disolvente orgánico, y una parte de semipolímero en solución obtenida en esta primera zona de reacción y reutilizada y para una segunda zona de reacción, el resto del semi-polímero en solución obtenido en la primera zona de reacción, y el complemento de prepolímero necesario para obtener la reacción de polimerización. 15.- 20.-

2ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, caracterizado, porque se hace pasar en continuo, por una primera zona de reacción, un prepolímero de uretano en una cantidad tal que el grado de reacción del agente de extensión de cadena con los grupos isocianato del prepolímero sea superior al 80 por 25.- 30.-



ciento y, con preferencia, superior al 85 por ciento, pero inferior al 100 por ciento, por lo menos un agente de extensión de cadena que posea por lo menos dos átomos de hidrógeno activo, eventualmente, un agente terminador de cadena, un disolvente orgánico y una parte del semi-polímero en solución obtenido en esta primera zona de reacción y reutilizada, y por una segunda zona de reacción, el resto del semi-polímero en solución obtenido en la primera zona de reacción y el complemento de prepolímero necesario para lograr la reacción de polimerización.

5.-
10.-
15.-
20.-
25.-
30.-

3ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la cantidad total de disolvente utilizada para la dilución del prepolímero de uretano y de disolvente inyectado en la primera zona de reacción es tal que el contenido de materias sólidas de la solución de polímero está comprendido entre el 10 y el 25 por ciento y, con preferencia, entre el 15 y el 20 por ciento por peso.

4ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones primera, segunda y tercera, caracterizado porque el agente de extensión de cadena se disuelve previamente en un disolvente, el cual puede ser un disolvente de poliuretano en esencia lineal y que será elegido entre la dimetil formamida, la dimetil acetamida y el dimetil sulfóxido.

5ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la

12MA



cantidad de semi-polímero en solución reutilizada es tal que la velocidad de reacción se reduce fuertemente.

5.- 6ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones primera, segunda y quinta, caracterizado porque el semi-polímero en solución es reutilizado a un régimen superior a dos veces el régimen de alimentación de los reactivos (distintos del semi-polímero) en la primera zona de reacción.

10.- 7ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque se utiliza para la reacción de extensión de cadena por lo menos dos agentes de extensión de cadena, de los cuales uno cuanto menos tiene por efecto aumentar la afinidad tintórea del polímero de uretano resultante.

15.- 8ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones primera, segunda, sexta, y séptima caracterizado porque el agente de extensión de cadena estará constituido por una diamina alifática inferior.

20.- 9ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según la reivindicación octava, caracterizado porque la diamina puede ser elegida entre la etileno diamina, la tetraetileno diamina, la hidrazina o sus derivados.

25.- 10ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, caracterizados por comprender un primer reactor provisto de un dispositivo de mezcla en el cual se introduce de manera continua, un

30.-



prepolímero de uretano en esencia lineal de grupos terminales isocianato y una cantidad inferior a la estequiometrica por lo menos un agente de extensión de cadena que posee por lo menos dos átomos de hidrógeno activo, eventualmente un

5.- agente terminador de cadena, un disolvente orgánico, y una parte de semipolímero en solución obtenido en este primer reactor y reutilizada, y un segundo reactor provisto de un dispositivo de mezcla en el cual se introducen continuamente el resto del semi-polímero en solución obtenido en la primera zona de reacción, y del complemento de prepolímero necesario para lograr la reacción de polimerización.

10.-

11^a.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, caracterizados por comprender un reactor único que lleva dos zonas de reacción provisto de dispositivos de mezcla de tipo y formas diferentes según las zonas de reacción, en las cuales se introduce de manera continua, en las primera de ellas, un prepolímero de uretano en esencia lineal de grupos terminales isocianato, en una cantidad inferior a la estequiometria, por lo

15.- menos un agente de extensión de cadena poseedor por lo menos de dos átomos de hidrógeno activo, eventualmente un agente terminador de cadena, un disolvente orgánico y una parte del semi-polímero en solución obtenido en esta primera zona de reacción y reutilizada, y en la segunda zona de reacción,

20.- el resto del semi-polímero en solución obtenido en la primera zona de reacción y el complemento de prepolímero necesario para lograr la reacción de polimerización.

25.-

12^a.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según la reivindicación once, caracterizado porque la agitación provoca

30.-



da en la primera zona de reacción es más elevada que la de la segunda zona.

13ª.- Procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de prepolímeros de uretano, según las reivindicaciones diez y once caracterizado por utilizarse un dispositivo de disolución previa de prepolímero en un disolvente.

14ª.- PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA POLIMERIZACIÓN CONTINUA DE PREPOLÍMEROS DE URETANO.

10.- Según se describe en la presente memoria que consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

Madrid a 12 MAR 1969
Francisco Javier Plaza
P. P.

12 MAR 1969

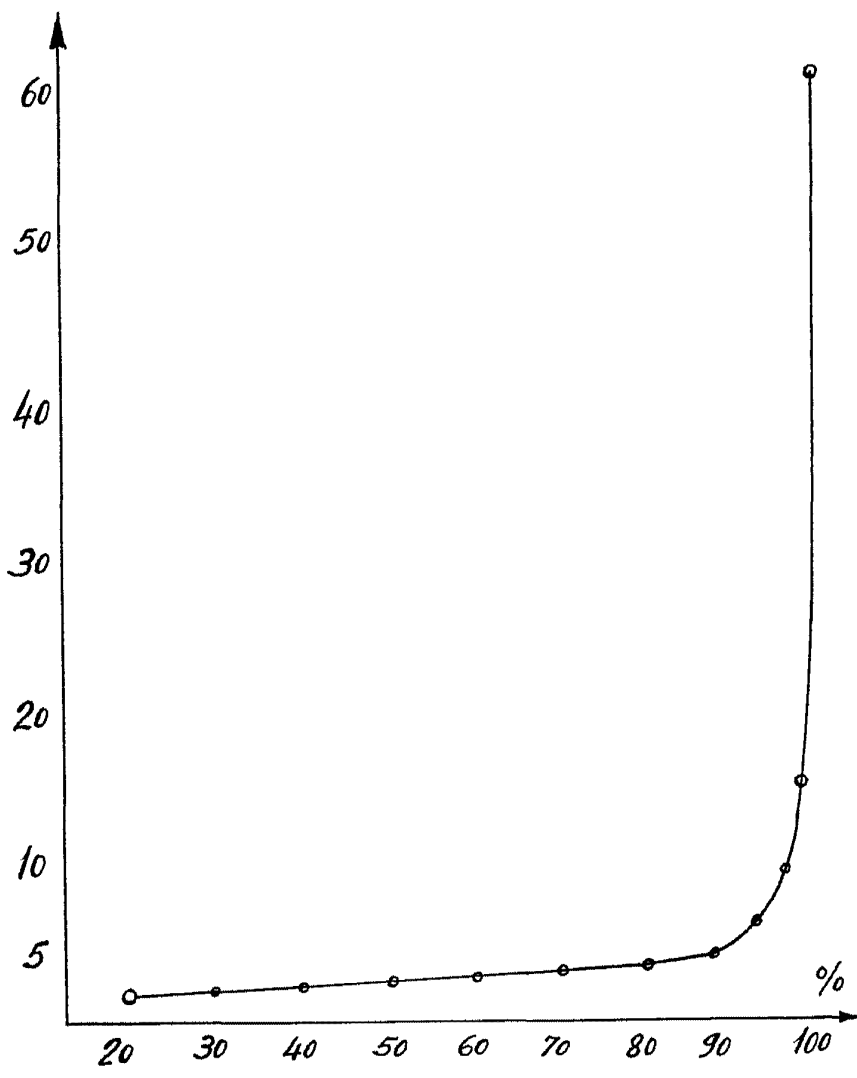


FIG. 1

Escala variable
Madrid: 12 MAR. 1969
Francisco J. P. P.
P.P.

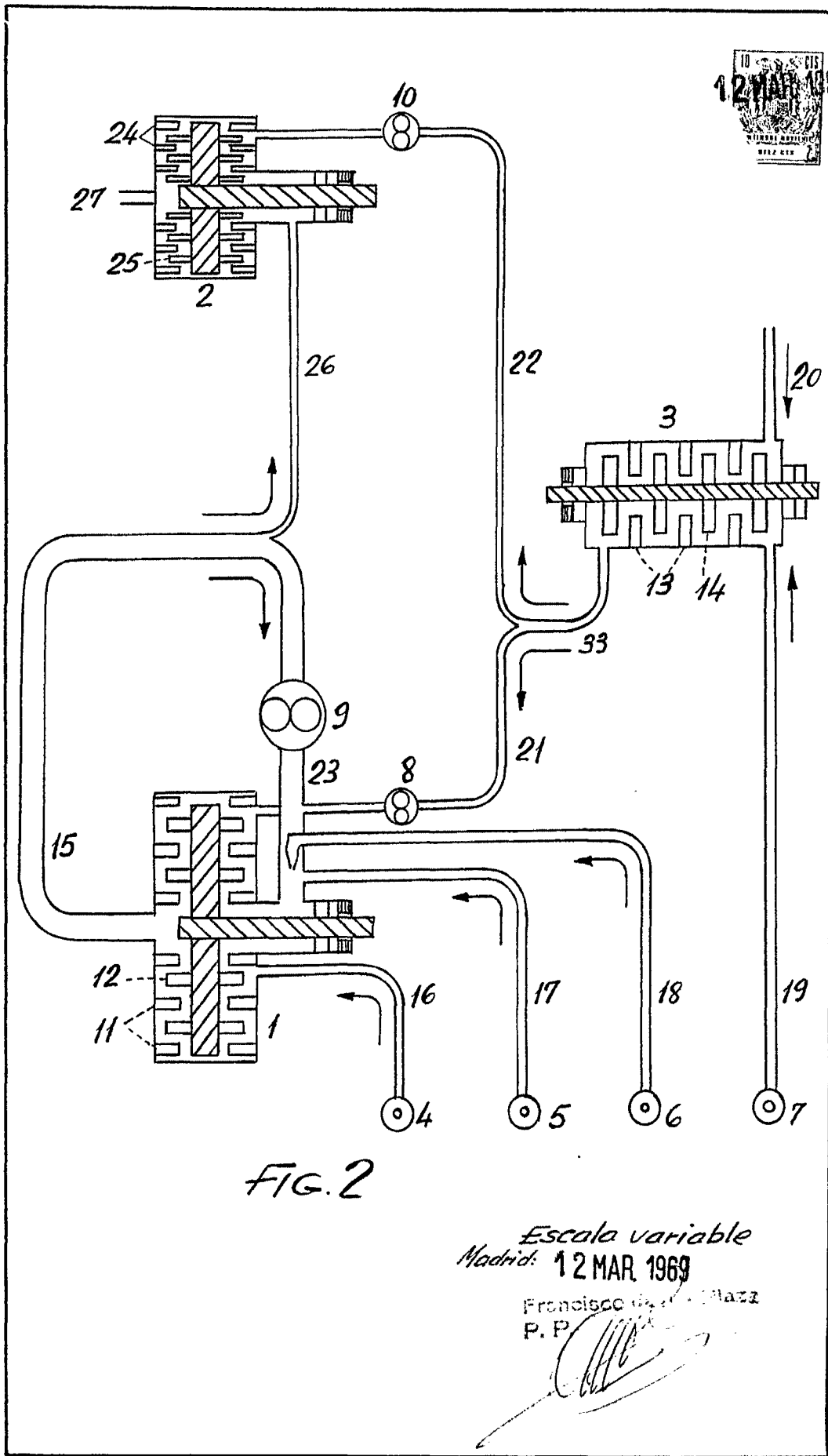


FIG. 2

Escala variable
Madrid: 12 MAR 1969
Francisco de... Plaza
P.P.

10 00 000
12 MAR 1969
1172 018

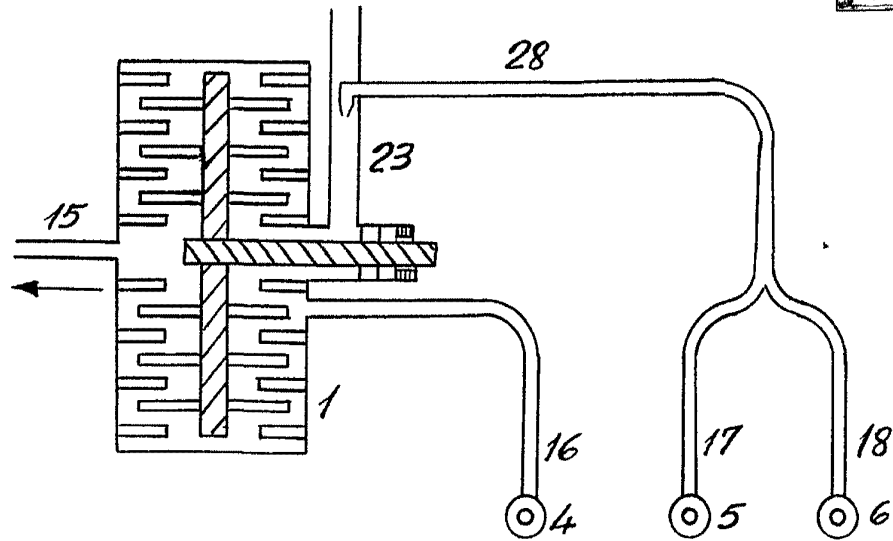


FIG. 3

Escala variable
Madrid: 12 MAR. 1969
Francisco de P. 1969
F. P.

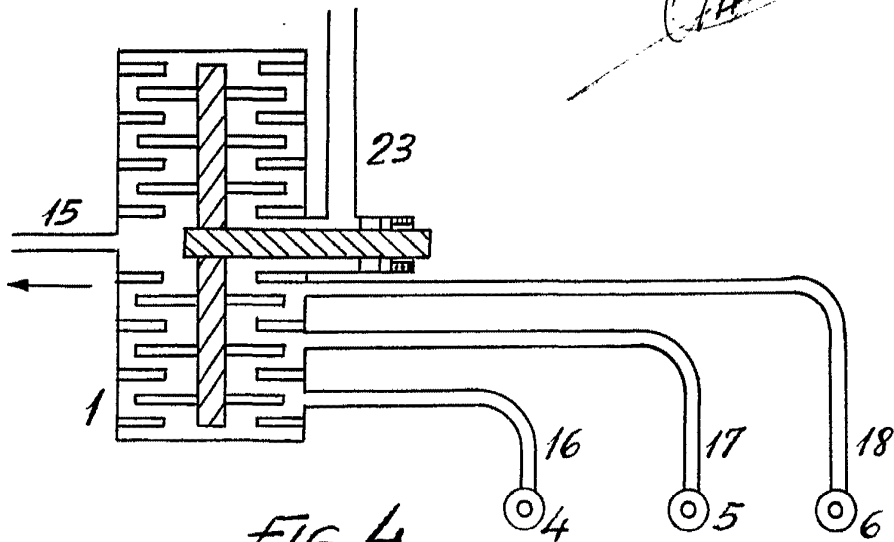


FIG. 4

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50
12 MAR 1969
OFFICE

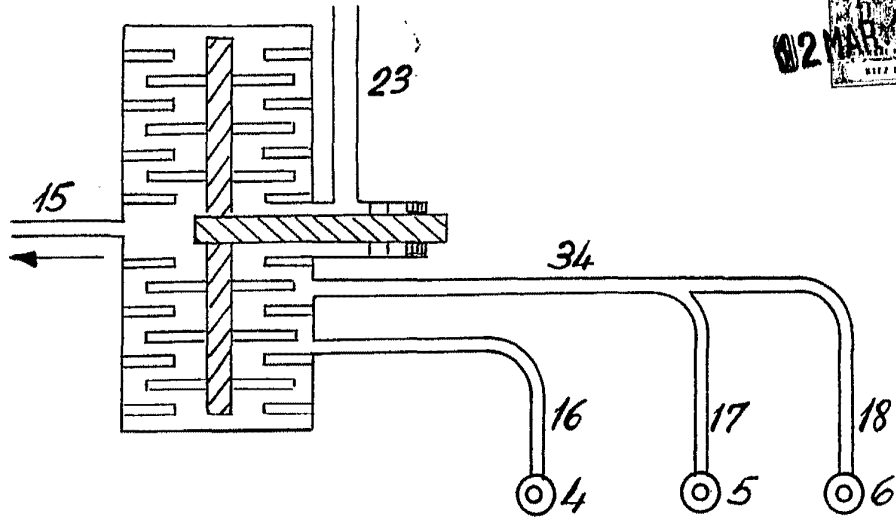


FIG. 5

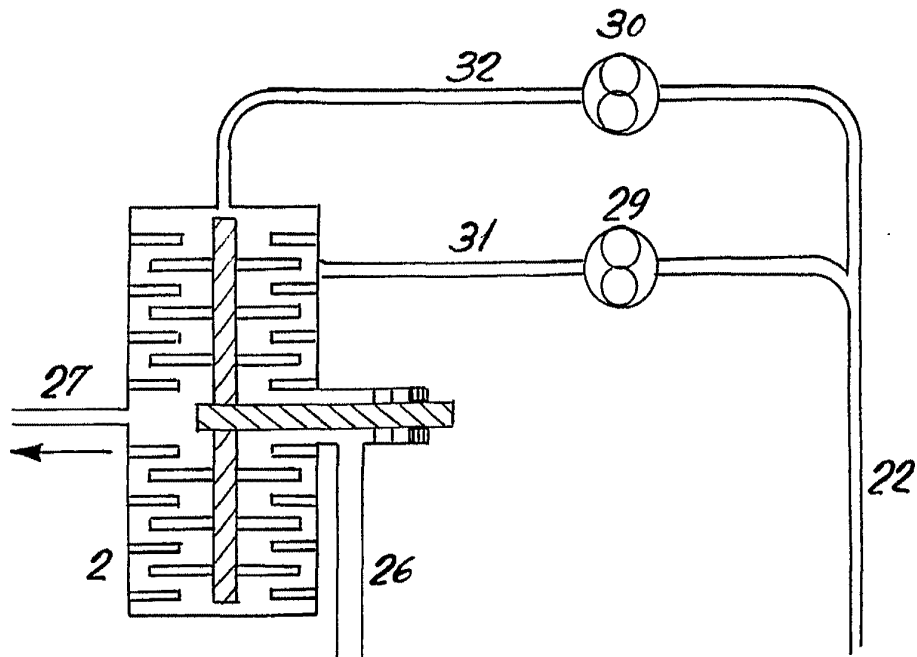


FIG. 6

Escola variable
Madrid: 12 MAR. 1969
Francisco
P. P.

