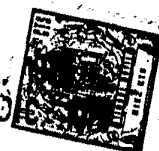


11 DIC. 1971



PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C. Ref: Case No. IN 12.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>g</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de producción de una solución de poliuretano de elevado peso molecular.

~~375140~~

Solicitante: INMONT CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 1133 Avenue of the Americas, New York, New York 10036, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la producción de materiales microporosos y con nuevos polímeros y soluciones polímeras.

Se ha propuesto anteriormente reaccionar un prepolímero terminado en hidroxilo con diisocianato

5.

374140

- 2 -



5. y diol en condición fundida y disolver luego el producto resultante en N,N'-dimetilformamida ("DMF"), tras lo cual tiene lugar una ulterior reacción de prepolimerización. Efectuando sustancialmente toda la reacción en DMF, en lugar de las últimas etapas simplemente, ha resultado posible obtener un producto altamente soluble y de elevado peso molecular, con mejor control de la reacción de polimerización (incluyendo el control de factores tales como velocidad de reacción, viscosidad, peso molecular, linealidad del polímero, solubilidad y contenido en sólidos), mejor reproducibilidad de los resultados (incluyendo las propiedades del producto microporoso final) y mejorado control de calidad.

10. Así, de acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la producción de soluciones de poliuretanos termoplásticos de elevado peso molecular comprende la reacción de una mezcla de prepolímero terminado con grupos reactivos con isocianato que contienen hidrógeno activo, diisocianato y reactivo difuncional dotado de dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianatos, en un disolvente para ellos, hasta que la viscosidad intrínseca del poliuretano resultante disuelto sea del orden de 0,9 a 1,4.

15. Una versión preferida de la invención emplea un nuevo método de reacción en etapas múltiples, en el que las proporciones de los reactivos suministrados a la etapa inicial, es decir a la reacción del prepolímero lineal terminado en hidroxilo, diisocianato y extendedor de cadenas diólico, son tales que hay un pequeño exceso estequiométrico de grupos isocianato (un exceso inferior al 20 %

20.

25.

30.



- molar, por ejemplo del 5 al 15 % molar) y la reacción se continúa, en el disolvente, hasta que el contenido en isocianato alcanza un nivel constante, mostrado mediante análisis de una muestra de la mezcla de reacción (por ejemplo, mediante titulación con una solución 0,01N de n-dibutilamina en tetrahidrofurano seco).
5. En este momento, no hay sustancialmente ningún grupo hidroxilo sin reaccionar en la mezcla de reacción. Luego, en la etapa ulterior, se añade una cantidad de extendedor de cadenas dióxico,
10. por ejemplo un glicol, suficiente para proporcionar un grupo hidroxilo alcohólico por cada grupo isocianato sin reaccionar, determinado por dicho análisis; la consiguiente reacción de los grupos isocianato e hidroxilo se continúa a temperatura controlada y se mide la viscosidad de la mezcla durante esta reacción hasta alcanzarse un valor correspondiente a una viscosidad intrínseca del orden de 0,9 ó 0,95 a 1,4, aproximadamente. En este momento, se añade un reactivo terminador de cadena, tal como un alcohol (por ejemplo, metanol o butanodiol) u otro reactivo
15. terminador de cadenas, para interrumpir la reacción. Este procedimiento proporciona una forma altamente controlable de obtención de un nuevo producto de peso molecular muy elevado, estable y controlado, que ya no reacciona con agua u otros compuestos reactivos con isocianatos bajo
20. condiciones normales y que no se gelifica en almacenamiento (por ejemplo, almacenamiento de la solución a temperatura ambiente durante un mes por lo menos).

La cantidad de extendedor de cadenas dióxico suministrada a la ulterior etapa es inferior al 20 % molar

30. (por ejemplo, del orden del 5 al 15 % molar aproximadamen

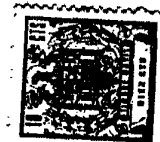
374140 - 4 -



te) de la cantidad de extendedor de cadenas presente en la etapa inicial.

- Así, de acuerdo con esta versión de la invención, un procedimiento para la producción de soluciones de poliuretanos elastómeros termoplásticos de elevado peso molecular comprende la reacción de una mezcla de un prepoli-
5. mero terminado con grupos reactivos con isocianatos que contienen hidrógeno activo, un diisocianato y un primer reactivo difuncional dotado de dos átomos de hidrógeno
10. reactivos con isocianatos en un disolvente para ellos, constando dicha mezcla esencialmente de reactivos difuncionales, encontrándose presentes los grupos isocianatos en dicha mezcla de reacción en la proporción de 1,01 a 1,2 grupos isocianatos aproximadamente por grupo reactivo
15. con isocianatos que contiene hidrógeno activo; la continuación de dicha reacción hasta que han reaccionado sustancialmente todos los citados grupos que contienen hidrógeno activo, evidenciado por un contenido sustancialmente constante en isocianato; la adición a la mezcla de reacción
20. de un segundo reactivo difuncional dotado de dos grupos que contienen hidrógeno activo, reactivos con isocianatos, en una proporción estequiométricamente igual al citado contenido en isocianatos, y la continuación de la reacción en solución hasta que la viscosidad intrínseca del polímero
25. disuelto es del orden de 0,9 a 1,4.

Una versión preferida de la invención permite la regulación de la linealidad del polímero. El arte anterior, tal como la patente japonesa nº 43-1880, publicada el 23 de enero de 1968, indica que deberán usarse temperaturas
30. inferiores a 40°C y preferiblemente inferiores a 30°C,



- cuando se reacciona un diisocianato orgánico en DMF. De acuerdo con dicha patente, el diisocianato dimeriza o trimeriza a superiores temperaturas, siendo por consiguiente absolutamente esencial que la operación se efectúe dentro de la gama de temperaturas anteriormente indicada.
5. La patente británica nº 1.104.174, publicada el 21 de febrero de 1968, enseña que los diisocianatos polimerizan en DMF, indicando que: "Exactas investigaciones llevan a la conclusión de que durante la polimerización tiene lugar principalmente una trimerización, con formación de anillos de ácido isocianúrico. Durante el ulterior desarrollo molecular, se forma un sistema reticulado en todas las direcciones y consistente en unidades de ácido isocianúrico enlazadas entre sí, entrando la dialquil-formamida en solución o en enlace molecular". Hemos descubierto que esta reacción del diisocianato con la DMF, o en presencia de ella, se debe al hecho de que la DMF contiene comúnmente diminutas cantidades de aminas terciarias, por ejemplo 1, 5, 10, 15 ó 20 ppm de trimetilamina y bisdimetilaminometano.
10. Hemos descubierto también que las reacciones de dimerización y trimerización pueden suprimirse incluso a temperatura superior a 40°C (por ejemplo, 50°C), usando DMF que no contenga sustancialmente ninguna amina terciaria libre. Hemos observado que el efecto de la amina terciaria puede ser vencido efectuando la reacción en presencia de un ácido monosulfónico en una proporción de un grupo ácido sulfónico aproximadamente, por lo menos, por nitrógeno amina terciario. La acción del ácido monosulfónico puede consistir en formar una sal con la amina terciaria, de manera que no se encuentre presente sustancialmente ninguna amina
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374140

- 6 -



terciaria libre. Entra también en el ámbito más amplio de la invención el uso de una DMF cuyo contenido en aminas terciarias haya sido reducido por otros métodos, por ejemplo mediante ciertas técnicas de destilación. Así, 5. entra en el ámbito más amplio de la invención el uso, sin el ácido monosulfónico, de una DMF que contenga menos de 5 átomos-gramo de nitrógeno amino terciario por 10^9 gramos de DMF.

10. Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, un procedimiento para la producción de una solución de poliuretano de elevado peso molecular en DMF, comprende la reacción de, por lo menos, un compuesto dotado de dos grupos hidroxilos y por lo menos un compuesto dotado de dos grupos isocianatos, a una temperatura superior a 40°C e inferior a 70°C , en solución en dimetilformamida dotada de un contenido amino terciario libre inferior a 5 átomos-gramo de nitrógeno amino terciario por 10^9 gramos de dimetilformamida, hasta que la viscosidad intrínseca del resultado del resultante poliuretano disuelto producido por la reacción sea del orden de 0,9 a 20. 1,4.

Preferiblemente, las proporciones de los reactivos serán tales que su funcionalidad neta sea a lo sumo de 2.

25. En una forma particularmente preferida de la invención, la reacción del diisocianato y los compuestos que contienen hidroxilo en DMF, se lleva a cabo en presencia de un catalizador para la reacción de $-\text{NCO}$ y $-\text{OH}$ alcohólico, que no favorezca la dimerización o trimerización de $-\text{NCO}$ en DMF. Catalizadores particularmente adecuados son 30. las sales estannosas de ácidos carboxílicos, tales como

374140⁷-



- octoato estannoso y compuestos de estaño covalentemente enlazados, tales como dilaurato de dibutil-estaño. Estos son conocidos catalizadores para reacciones de isocianato-hidroxilo; vease "Polyurethanes Chemistry and Technology, Part I, Chemistry", por Saunders y Frisch, publicado en 1962 por Interscience Publishers, página 168, tabla XXX, artículos B y C, para compuestos de este tipo. Se observa que en presencia de tales catalizadores, la reacción completa puede efectuarse en DMF que no contenga sustancialmente ninguna amina terciaria libre (habiéndose sido neutralizadas estas últimas por el ácido sulfónico anteriormente mencionado, por ejemplo), a una temperatura de 50°C, por ejemplo, en un periodo de solo unas horas. Así, se ha alcanzado una viscosidad intrínseca de 1 aproximadamente en unas 8 horas o menos (estando la solución así obtenida no gelificada y capaz de almacenarse durante largos periodos de tiempo sin gelificarse) y la reacción completa del diisocianato y los compuestos hidroxilos originalmente presentes (es decir, la etapa inicial de la reacción, anteriormente descrita) se ha producido en menos de 4 horas (por ejemplo, 2 horas) en la práctica de esta invención. En contraste, la patente japonesa anteriormente mencionada requiere mas de 51 horas a 30°C para obtener un polímero de peso molecular muy inferior, aún cuando use una relación entre -NCO y -OH que sea muy superior a la empleada en nuestra etapa inicial y que por consiguiente cabría esperar (por la ley de acción de masas) permitiese una velocidad de reacción mucho más rápida.

- Preferidos ácidos sulfónicos son los ácidos monosulfónicos, por ejemplo ácidos arilmonosulfónicos, tales



-8-
374140

- como ácido p-tolueno-sulfónico. Otros de tales ácidos son el ácido benceno-sulfónico y el ácido xileno-sulfónico. También pueden usarse ácidos sulfónicos alifáticos, tales como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico,
5. entrando en el ámbito más amplio de la invención el usar otros ácidos minerales monofuncionales fuertes, por ejemplo ácidos monofosfónicos monofuncionales. En contraste, la utilización de otros determinados ácidos fuertes, tales como el ácido fosfórico, en lugar del ácido ~~amino~~ sulfónico, favorece de hecho la gelificación, mientras
10. que el uso de un ácido difuncional fuerte, tal como ácido sulfúrico, ha resultado proporcionar un producto, no gelificado, de un tipo menos deseable, un producto que es menos estable contra la hidrólisis. Los ácidos carboxílicos monofuncionales, tales como el ácido fórmico, no han
15. resultado producir el mismo efecto; por el contrario, el ácido fórmico actúa como terminador de cadenas.
- La proporción del ácido fuerte monofuncional es, como queda dicho, por lo menos una proporción aproximadamente estequiométrica; es decir, suficiente para proporcionar un grupo ácido aproximadamente por cada átomo de
20. nitrógeno amino terciario presente en la solución. Puede usarse un exceso del ácido, pudiendo ser tal que acidifique a la IMF; por ejemplo, se ha usado un exceso, superior a la proporción estequiométrica, de hasta 100 ppm aproximadamente, de ácido p-tolueno-sulfónico (es decir, una
25. proporción de ácido suficiente para neutralizar toda la amina terciaria presente en la IMF, mas 100 partes del ácido, en peso, por millón de partes de IMF) y puede ser
30. deseable el uso de un exceso de 20 a 30 ppm aproximadamen-

374140



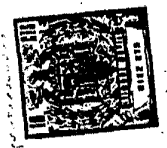
te. La proporción del exceso es generalmente bastante inferior a 500 ppm.

- Aunque el uso del ácido fuerte monofuncional ha mostrado su mayor valor en la versión preferida, en la
5. que sustancialmente toda la reacción se lleva a cabo en DMF, entra también en el ámbito más amplio de la invención el emplear tal ácido en el procedimiento conocido, en el que se reaccionan priméramente el diisocianato, prepolímero terminado en hidroxilo y el extensor de cadenas,
10. en la masa fundida (es decir, en sustancial ausencia de disolvente) y luego se añade el producto a DMF, de manera que se produzca una reacción ulterior. También aquí, la presencia del ácido fuerte monofuncional servirá para neutralizar los efectos de la amina terciaria presente en
15. la DMF e inhibir así la reacción de dimerización y trimerización que de lo contrario se produciría.

- Así, de acuerdo con otro aspecto de la invención, un procedimiento para la producción de una solución de poliuretano en una amida líquida, comprende la reacción
20. de, por lo menos, un compuesto dotado de una serie de grupos hidroxilos y por lo menos un compuesto dotado de una serie de grupos isocianatos en solución en dicha amida líquida que contiene una amina terciaria, en presencia de un ácido mineral monofuncional fuerte, en una cantidad
25. que proporcione por lo menos un grupo ácido fuerte monofuncional por nitrógeno amino terciario.

- Preferiblemente, las proporciones de los reactivos son tales que su funcionalidad neta es a lo sumo de 2,00 y la reacción se continúa hasta que la viscosidad intrínseca del poliuretano disuelto producido por la reacción
- 30.

- 10 -
374140



es del orden de 0,9 a 1,4.

5. La DMF puede analizarse para determinar su contenido en impurezas, mediante cromatografía en fase-vapor. Uno de tales análisis de una DMF mostró que contenía 0,34 ppm de trimetilamina, 0,18 ppm de dimetilamina, 0,61 ppm de metanol y 0,75 ppm de bis(dimetilamino)metano. Las cantidades equivalentes de ácido toluenosulfónico necesarias para la neutralización del contenido en amina terciaria son aproximadamente de 3,5 ppm; aproximadamente 1 ppm para la trimetilamina y 2,5 ppm para el bis(dimetilamino)metano.

15. El prepolímero terminado en hidroxilo tiene preferiblemente un peso molecular inferior a 6000 y más preferiblemente entre 800 y 2500, siendo particularmente preferido un peso molecular de 1800 a 2200. Puede ser un poliéster de un ácido hidroxicarboxílico (por ejemplo, un policaprolactona) o un poliéster de un glicol y un ácido dicarboxílico (por ejemplo, adipato de etilenglicol o adipato de 1,4-butanodiol) o un poliéster mezclado de estos tipos de componentes. Ejemplos de otros ácidos dicarboxílicos que pueden usarse en lugar del ácido adípico, o además de él, son los ácidos succínico, pimélico, subérico, azelaico o sebácico o ácidos aromáticos, tales como ftálico o tereftálico. Ejemplos de otros glicoles que pueden usarse para producir el poliéster, son el 1,6-hexanodiol y el 1,8-octanodiol. Los poliésteres más útiles son los alifáticos en los que los grupos $-C-O-$ están separados por cadenas alifáticas que tienen una longitud media de 3 a 6 átomos de carbono aproximadamente. Es preferible un prepolímero que proporcione segmentos flexibles o "blandos"

20.

25.

30.



en la molécula de poliuretano.

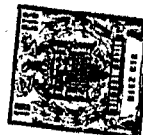
5. El prepolímero terminado en hidroxilo puede ser un poliéter. Típicos poliéteres que se usan para proporcionar los segmentos blandos para poliuretanos elastómeros, son ordinariamente de carácter alifático. Un tipo tiene la fórmula $H(RO)_nH$, en la que R es un radical alquileo divalente, tal como tetrametileno o etileno o propileno, y "n" indica el grado de polimerización.

10. El diisocianato preferido es el p,p'-diisocianato de difenil-metano, pero pueden usarse otros diisocianatos como tales o en mezcla con aquél. Ejemplos de otros diisocianatos son el diisocianato de 2,4-tolueno, el diisocianato de p,p'-difenilo y el diisocianato de tetrametileno. Los diisocianatos mas adecuados tienen pesos moleculares inferiores a 500 y son preferiblemente diisocianatos aromáticos.

20. El extensor de cadenas es preferiblemente un glicol de bajo peso molecular, por ejemplo que tenga hasta 8 átomos de carbono. Un extensor de cadenas particularmente preferido es el tetrametilenglicol. Otros son el etilenglicol, dietilenglicol, hexametilenglicol o octametilenglicol. Ambos grupos hidroxilos del glicol son preferiblemente hidroxilos primarios y el glicol es preferiblemente no ramificado (desprovisto de ramificaciones, tales como grupos metilo o etilo dependientes).

25. En la clase preferida de poliuretanos poliésteres producidos con p,p'-diisocianato de difenilmetano, han resultado ser particularmente adecuados los que poseen unos contenidos en nitrógeno del orden del 4 al 5 % y más preferiblemente en las proximidades del 4,5 % (por ejemplo,

30.



374140

del 4,4 al 4,6 %).

5. Un poliuretano particularmente adecuado se produce a partir de un prepolímero poliéster de un peso molecular de 1500 por lo menos, siendo tales las proporciones de diisocianato aromático, poliéster y extensor de cadenas que el poliuretano de elevado peso molecular sea insoluble en una concentración del 10 % en tetrahidrofurano, a temperatura ambiente.

10. Un catalizador preferido para su uso en la reacción es el dilaurato de dibutil-estaño. Como anteriormente se indica, este es un catalizador bien conocido para la reacción de isocianato-hidroxilo. Es de naturaleza ácida y, como muestran Saunders y Frisch (anteriormente citados) da una elevada velocidad de reacción en el sistema libre de disolvente a 70°C, como se indica por un tiempo de gelificación relativamente corto.

15. La proporción de catalizador presente en la mezcla de reacción puede ser, por ejemplo, del orden del 0,001 al 1 % aproximadamente (y preferiblemente del 0,01 al 0,05 %), basado en el peso total de los reactivos.

20. La concentración de los reactivos en la IMF será preferiblemente tal que produzca una concentración de poliuretano del orden del 15 al 40 ó 45 % aproximadamente, y más preferiblemente del 30 al 35 %. La proporción de prepolímero terminado en hidroxilo es preferiblemente del orden del 40 al 60 % aproximadamente y más preferiblemente del 50 % (por ejemplo, del 48 al 52 %) del peso total del poliuretano, y la proporción del diisocianato será preferiblemente del orden del 35 al 45 % aproximadamente, y mas preferiblemente del 40 % (por ejemplo, del 38 al

374140



42 %) del peso total del poliuretano. La proporción de diisocianato añadido a la mezcla inicial de prepolímero y del extensor de cadenas que pueda hallarse presente inicialmente, será preferiblemente suficiente para suministrar de 1,01 a 1,2 grupos isocianatos aproximadamente por grupo hidroxilo presente en la mezcla inicial.

5.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente sin adición o separación sustanciales de dimetilformamida.

10.

Durante la reacción, la mezcla se mantiene preferiblemente a una temperatura inferior a 70°C y mas preferiblemente inferior a 60°C y superior a 30°C, como se indica anteriormente. Es muy preferible operar a 40°C aproximadamente; una temperatura de reacción de unos 50°C ha producido unos resultados muy buenos.

15.

Las soluciones producidas de acuerdo con esta invención son especialmente útiles para la producción de material de palas de zapatos, cuya base es una lámina microporosa consistente esencialmente en material poliuretano elastómero. A diferencia de los sustitutivos

20.

convencionales del cuero, que tienen alargamientos últimos del 20 al 40 % aproximadamente, estas láminas no tienen su extensibilidad limitada por la presencia de un tejido de refuerzo (tal como una tela fibrosa tejida o no tejida) y pueden estirarse bastante más del 50 % (por ejemplo, bastante más del 100 % ó del 150 % y ordinariamente muy por encima del 200 %, por ejemplo hasta un 70 %, especialmente del 300 al 500 %).

25.

30.

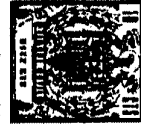
En la versión preferida, como se indica anteriormente, la mezcla de reacción consta esencialmente de reactivos difuncionales y las reacciones de dimerización y

-T4-
374140



- trimerización son controladas de manera que se evite el enlace transversal. Nuestros resultados indican hasta ahora que polímeros esencialmente lineales producen un sustitutivo del cuero para zapatos, microporoso y particularmente adecuado y que los preferidos polímeros esencialmente lineales tienen sus temperaturas de transición vítrea (medidas, por ejemplo, mediante análisis térmico diferencial) inferiores a 0°C , por ejemplo a -25°C , al mismo tiempo que muestran un módulo de elasticidad relativamente elevado (en ensayo tensil).
- 5.
10. En una versión de la invención, se produce un grado controlado de ramificación de cadenas del polímero, mientras que se evita el enlace transversal y la gelificación, incluyendo en la mezcla de reacción una cantidad de reactivo monofuncional (por ejemplo, metanol, dimetil amina o ácido fórmico) y una cantidad equivalente de un reactivo polifuncional (por ejemplo, un alcohol trifuncional, tal como trimetilolpropano, trinitiloetano o glicerol), de manera que la funcionalidad neta de estos reactivos monofuncionales y polifuncionales sea de 2,00
- 15.
20. ó inferior. Así, cuando el único reactivo polifuncional es el trimetilolpropano trifuncional, no se encuentra presente más de un mol de dicho compuesto por mol de reactivo monofuncional. La cantidad de reactivo polifuncional es relativamente pequeña y puede expresarse en
25. términos del número de grupos reactivos superiores a dos (en adelante denominados sus "grupos reactivos superiores a dos") proporcionados por el reactivo polifuncional. Evidentemente, una molécula de trimetilolpropano tiene un
30. "grupo reactivo superior a dos" y una molécula de pentaeritritol tiene dos "grupos reactivos superiores a dos".

15
374140



- La cantidad de reactivo polifuncional es ordinariamente tal que proporcione bastante menos de 3 gramo-equivalentes (por ejemplo, del orden de 0,1 a 2) de "grupos reactivos superiores a dos" por 100.000 gramos de los reactivos (y, como sustancialmente toda la cantidad de los reactivos es convertida en polímero, menos de 3 gramo-equivalentes de "grupos reactivos superiores a dos" por 100.000 gramos de polímero). En dos productos típicos obtenidos por nosotros, la proporción de reactivo polifuncional
5. (trimetilolpropano) es (a) aproximadamente 1 molécula-gramo y (b) 1/5 molécula-gramo aproximadamente por 100.000 gramos de reactivos; como el trimetilolpropano tiene un "grupo reactivo superior a dos", aquéllos proporcionan, correspondientemente, (a) aproximadamente 1 y (b) aproximadamente 1/5 gramo-equivalente de "grupo reactivo superior a dos" en exceso respecto a dos por 100.000 gramos de producto (en estos dos ejemplos, la relación entre la proporción molar de reactivo monofuncional añadido (metanol, además del añadido como terminador de cadenas al final de la reacción) y la proporción molar de trimetilolpropano es (a) de 1:1 aproximadamente y (b) de 1,05:1 aproximadamente). Se deduce por lo tanto que, en el caso (a), si el peso molecular medio del producto se supone que es 100.000, habrá un promedio de un ramal aproximadamente (suministrado por la presencia del trimetilolpropano) por molécula de polímero, mientras que en el caso (b) sólo 1/5 aproximadamente de las moléculas polímeras tendrá tal ramal. Si el peso molecular medio del polímero se supone que es de 50.000, sólo la mitad aproximadamente de las moléculas polímeras tendrán tal ramal, en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

16 -
374140



el caso (a). Así, a pesar de la presencia del componente polifuncional, los materiales no tienen sustancialmente ningún enlace transversal químico y se supone que derivan sus propiedades de las fuerzas de enlace del hidrógeno en lugar de los enlaces transversales. Sus curvas de fuerza-tensión son de la misma forma general que las mostradas en la figura 1 del artículo de Stetz y Smith publicado en "Rubber Age", mayo de 1965, página 74.

- 5.
10. Así, de acuerdo con otro aspecto de la invención, un procedimiento para la producción de una solución de poliuretano de elevado peso molecular en un disolvente, comprende la reacción de por lo menos un compuesto bifuncionalmente reactivo dotado de dos grupos hidroxilos y por lo menos un compuesto bifuncionalmente reactivo dotado de dos grupos isocianatos junto con un compuesto polifuncional dotado de más de dos grupos que contienen hidrógeno activo y reactivos con isocianatos, por ejemplo trimetilolpropano y un compuesto monofuncional que contenga hidrógeno activo y que posea solamente un grupo reactivo con isocianatos, por ejemplo metanol, siendo tales las proporciones de dichos compuestos monofuncionales y polifuncionales que su funcionalidad neta, considerada conjuntamente, sea a lo sumo de 2,00, siendo tal la cantidad de dicho compuesto polifuncional que proporcione aproximadamente de 0,1 a 3 gramo-equivalentes de grupo reactivo superior a dos, por 100.000 gramos de los reactivos formadores de poliuretanos; la continuación de dicha reacción hasta que se produzca un polímero disuelto dotado de una viscosidad intrínseca de 0,9 a 1,4, y la terminación de dicha reacción mediante adición de un agente terminador de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374140 - 17 -

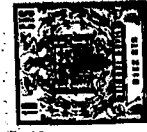


cadena, reactivo con isocianatos.

- La introducción de ramificaciones de la manera descrita anteriormente ha producido soluciones polímeras que pueden dejarse en reposo durante un tiempo considerable antes de su uso y que pueden producir sin embargo láminas microporosas (al coagularse con agua) dotadas de unas propiedades físicas muy similares a las de láminas producidas con la solución fresca. En contraste, un envejecimiento similar de las soluciones polímeras mas realmente lineales (a menos que sean especialmente tratadas) tiene un efecto muy superior sobre las propiedades físicas de las láminas microporosas producidas con ellas.
- 5.
- 10.

- Además, las soluciones de los polímeros ligeramente ramificados parecen producir una lámina microporosa de densidad deseablemente superior. La razón de esto no se comprende, pero puede relacionarse con una incrementada sensibilidad a la coagulación tras la incorporación de pequeñas cantidades de agua.
- 15.

- Como anteriormente se describe, se añade un extensor de cadenas después de que el contenido en isocianato ha alcanzado un nivel constante (que indica que la mezcla no contiene sustancialmente grupos hidroxilos sin reaccionar). Así, se han obtenido hasta ahora los mejores resultados usando un alcohol dihidrico como extensor de cadenas en esta etapa. Sin embargo, entra en el ámbito más amplio de esta invención el emplear otros extensores de cadenas difuncionales en esta etapa, solos o en mezcla (por ejemplo, en una relación molar de 1:1) con el diol. Ejemplos de tales materiales son las diaminas, por ejemplo p,p'-diamino-di-fenilmetano y aminoalcoholes, por ejem
- 20.
- 25.
- 30.



plo aminoetanol.

374140

- La cantidad de terminador de cadenas que se añade después de que la mezcla de reacción ha alcanzado el deseado peso molecular (indicado, por ejemplo, por la viscosidad de la solución) no es estrechamente crítica. Naturalmente, deberá ser por lo menos suficiente para reaccionar con todos los restantes grupos -NCO, pero puede usarse un exceso (por ejemplo, del 5 %) para asegurarse de que la reacción se ha terminado efectivamente.
- 5.
10. Las soluciones producidas de acuerdo con esta invención han resultado ser estables contra la gelificación durante largos períodos de almacenamiento a temperatura ambiente. Sorprendentemente; en contraste con el comportamiento de otras soluciones de polímeros elevados, tienden a disminuir de viscosidad al estar en reposo. En muchos casos, existe una marcada disminución después de una semana, aún cuando la viscosidad intrínseca del polímero recuperado de la solución envejecida y menos viscosa permanezca sustancialmente igual que la viscosidad intrínseca del polímero recuperado de la solución fresca (la viscosidad intrínseca se mide en soluciones diluidas cuya concentración en polímero es, por ejemplo, del 1 % aproximadamente, mientras que el fenómeno de envejecimiento se observa con soluciones relativamente concentradas de, por ejemplo, una concentración del 30 %, con viscosidades de 2000 a 3500 poises aproximadamente, por ejemplo). Se observa también que las propiedades físicas de láminas microporosas producidas con las soluciones envejecidas de viscosidad disminuida no son tan buenas como las correspondientes a láminas producidas de soluciones frescas; por
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

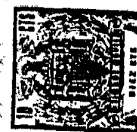
374140



- ejemplo, la resistencia al rasgado puede quedar reducida. Se observan los mismos efectos para soluciones en DMF de poliuretanos de elevada viscosidad intrínseca producidos por el procedimiento conocido y anteriormente descrito de efectuar la reacción en la masa fundida, sin disolvente, y disolver luego el producto incompletamente reaccionado en IMF. Asimismo, cuando las soluciones son recalentadas y enfriadas no recuperan sus viscosidades originales (frescas). Tampoco se recupera la viscosidad original cuando las soluciones son tratadas para recuperar el poliuretano como sólido, que es luego redissuelto en IMF.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que la disminución de viscosidad (y el correspondiente efecto sobre las propiedades de las láminas microporosas) puede aminorarse o incluso eliminarse incorporando un ácido en la solución en IMF del poliuretano. Sólo se necesita una pequeña proporción del ácido; por ejemplo, mediante la adición de 25 ppm de ácido tartárico, la viscosidad de la solución y las propiedades del producto microporoso obtenido de aquella han sido mantenidas sustancialmente a los mismos niveles elevados que en el caso de una solución no envejecida. La proporción de ácido puede variarse dentro de una amplia gama. Por ejemplo, la adición de 5000 ppm de ácido tartárico ha dado excelente resultado; aunque el uso de tales cantidades relativamente grandes del ácido puede incrementar el costo en cierto modo, no se ha observado que ejerza un efecto nocivo y, cuando se emplea un ácido soluble en agua (como es preferible), se separa todo exceso del producto microporoso durante el lixiviado o lavado con agua del
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374140



mismo.

- El ácido puede añadirse a la solución de poliuretano directamente después de la operación de terminación de cadenas. También puede añadirse ulteriormente, por ejemplo aun después de haber disminuido la viscosidad de la solución; tal adición no restablece la viscosidad original de la solución, pero inhibe o evita una ulterior disminución de la misma. Puede añadirse a la solución en DMF del polímero preparado por el conocido procedimiento de masa fundida. Entra también en el ámbito más amplio de la invención el añadir el ácido con el terminador de cadenas (o en lugar de él), siendo suficiente la cantidad de ácido para proporcionar grupos ácidos libres, o ácido sin reaccionar, en la solución después de que ha tenido lugar la reacción de terminación de cadenas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Así, de acuerdo con otro aspecto de la invención, un procedimiento para estabilizar una solución de un poliuretano termoplástico disuelto en una amida líquida, cuya solución disminuye de viscosidad al envejecer, comprende la incorporación de un ácido en la citada solución para inhibir tal disminución de viscosidad. Preferiblemente, el poliuretano es un termoplástico elastómero disuelto en dimetilformamida y la citada solución tiene una viscosidad de 400 poises por lo menos y una concentración en poliuretano del 20 % por lo menos, aproximadamente. Preferiblemente, el ácido será un ácido carboxílico y, por ejemplo, la proporción de dicho ácido será inferior al 1 %.
- 20.
- 25.

- Un ácido particularmente adecuado para inhibir la reducción de viscosidad es el ácido tartárico, que es un ácido moderadamente fuerte (constante de ionización, K_1 ,
- 30.

374140

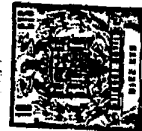


de $9,6 \times 10^{-4}$) que tiene dos grupos hidroxilos alcohólicos y dos grupos carboxilos. Otros ácidos son el adípico, fórmico, acético, 1-ascórbico, maleico, malónico ó p-tolueno-sulfónico.

5. Aunque la adición de ácido tartárico u otro ácido es muy útil para soluciones de poliuretanos de elevado peso molecular en DMF, el ácido también puede añadirse para un fin similar a soluciones de poliuretanos de otros pesos moleculares (poliuretanos de 0,6 IV) en DMF, incluyendo soluciones que tengan viscosidades (a 25°C) de 400 poises aproximadamente o más y concentraciones del 20 % aproximadamente o más (por ejemplo, 25 %, 35 %, 40 % ó 45 %). Entra también en el ámbito más amplio de la invención el usar otras amidas líquidas como disolventes en lugar de la DMF ó en mezcla con ella. Ejemplo de otras amidas son la N,N-dimetilacetamida y la N-metilpirrolidona.
- 10.
- 15.

- La invención se extiende así también a una solución ácido al 20-45 % de un poliuretano elastómero termoplástico de viscosidad intrínseca de 0,9 a 1,4 en dimetilformamida, y a una solución de un poliuretano termoplástico en una amida líquida que contenga un ácido, siendo dicha solución, en ausencia del citado ácido, una que disminuye de viscosidad al envejecer y actuando el referido ácido para inhibir dicha disminución, y a una solución de un poliuretano elastómero termoplástico en dimetilformamida, teniendo la citada solución una viscosidad superior a 400 poises y una concentración superior al 20 %, conteniendo ácido tartárico añadido en proporción suficiente para inhibir la disminución de viscosidad de la referida solu-
- 20.
- 25.
- 30.

- 22 -
374140



ción al envejecer, especialmente cuando dicha solución ha sido preparada por un procedimiento como el descrito anteriormente.

5. Además, la invención se extiende a una solución de poliuretano en la que por lo menos parte de éste ha sido depositada de una solución por medio de un material no disolvente y sustancialmente liberada de disolvente y material no disolvente, siendo redisoluelto luego dicho poliuretano regenerado en un disolvente, especialmente
10. cuando la solución a partir de la cual se deposita el citado polímero regenerado es una que ha sido preparada por un procedimiento como el descrito anteriormente. Preferiblemente, el poliuretano se deposita de la solución en un disolvente orgánico polar por medio de un material no disolvente acuoso. Asimismo, el depósito de la solución
15. se efectúa preferiblemente en presencia de un electrolito. Después del depósito, el poliuretano puede calentarse mientras está en contacto con el material no disolvente. El polímero depositado puede calentarse también cuando
20. está sustancialmente libre de material disolvente y no disolvente, a una temperatura a 40° C de aquella a la que el polímero queda libre de huecos o se aplasta.

- Se mencionó anteriormente que el polímero es particularmente útil en la producción de material laminar especialmente para palas de zapatos. La invención se extiende también a poliuretanos en forma porosa o microporosa maciza, cuando deriva de una solución como la descrita anteriormente.
- 25.

- Las nuevas soluciones de poliuretanos anteriormente descritas pueden convertirse convenientemente en mate-
- 30.



23
374140

- rial laminar permeable al vapor de agua mediante un procedimiento que comprende la puesta de dicha solución de poliuretano en forma configurada y permeable al vapor de agua por medio de un proceso de gelificación o un agente gelificador o una combinación de ambos. La solución de poliuretano puede ponerse en forma no homogénea y la solución polímera no homogénea coagulante en forma autosustentable por medio de un proceso de gelificación o un agente gelificador o una combinación de ambos.
- 5.
10. Un proceso particularmente preferido comprende el mezclado de dicha solución de poliuretano con un material formador de poros microdesmenuzado (preferiblemente, partículas de cloruro sódico microscópicas), la configuración de la mezcla en forma de láminas formando una capa de la citada mezcla sobre un soporte y convirtiendo dicha capa en una lámina microporosa mediante un proceso en el que la referida capa es coagulada incorporando agua en la citada solución, como mediante un tratamiento tal como la adición de agua a la mezcla configurada para coagular el poliuretano (que, aunque soluble en DMF, es insoluble en una mezcla de DMF-agua que contenga un 12 % de agua aproximadamente), siendo dicha capa de un espesor tal que tras la referida conversión se forme una lámina microporosa de 0,025 pulgada de grosor aproximadamente. La lámina coagulada es tratada luego para separar el material formador de poros, por ejemplo mediante lixiviado con agua caliente para disolver sustancialmente toda la sal.
- 15.
- 20.
- 25.

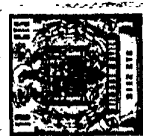
30. La invención se extiende también a un material permeable al vapor de agua en forma de lámina o configurado, que comprende material poliuretano polimerizado en solu-

24
374140



ción, insoluble en agua y soluble en dimetilformamida, que tiene una viscosidad intrínseca del orden de 0,9 a 1,4, teniendo preferiblemente dicho material un espesor de 0,025 pulgada por lo menos.

5. El material es preferiblemente uno que al examinarse al microscopio presenta unos poros compactos y no alargados, delimitados por películas, diafragmas o ligamentos que los separan de poros compactos adyacentes, teniendo sustancialmente todos los citados poros compactos unas dimensiones transversales máximas del orden de 10 a 90 micras (especialmente de 20 a 50 micras) y presentando las referidas películas, diafragmas o ligamentos unos espesores del orden de 1 a 10 micras, siendo penetrados por poros más pequeños que proporcionan acceso entre poros compactos adyacentes, teniendo los referidos poros menores generalmente unos diámetros inferiores a 10 micras, significando la referencia a dimensiones transversales con relación a los poros compactos las dimensiones en el plano de la superficie cortada por el que se observa el material.
- 10.
- 15.
20. Este es preferiblemente de 0,8 a 2,5 mm de espesor y está provisto de una capa superficial o acabado modificador de su aspecto. El acabado es preferiblemente permeable al vapor de agua, proporcionándose preferiblemente mediante una capa de polímero fundido o una capa de polímero coagulado.
25. La capa superficial es preferiblemente de 0,005 a 0,050 pulgada de espesor y el resto del material está constituido preferiblemente por el referido material poliuretano permeable al vapor de agua, que comunica solidez
- 30.



al material, estando libre éste de material laminar fibroso preformado y presentando un alargamiento en el punto de rotura superior al 150 %.

5. La invención se extiende también a una pala para zapatos o componentes para dicha pala que presenta, en lugar del cuero, un nuevo material como el descrito anteriormente, y a un zapato u otro artículo de calzado provisto de una pala ahormada en la que, en lugar de cuero, se usa un material como el anteriormente descrito, y a
10. un poliuretano en forma maciza, libre de huecos, cuando deriva de la nueva solución antes descrita, y asimismo a un artículo de vestido que tiene en lugar del cuero o tejido, un nuevo material como el descrito anteriormente.

En los adjuntos dibujos:

15. La figura 1 es un trazado de módulo-temperatura relativo a una lámina microporosa producida con un preferido poliuretano esencialmente lineal producido de acuerdo con esta invención.

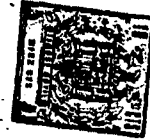
20. La figura 2 muestra un trazado de fuerza-tensión relativo a una película no porosa producida con otro poliuretano preferido, esencialmente lineal, obtenido de acuerdo con esta invención.

La figura 3 muestra un trazado de fuerza-tensión relativo a un poliuretano transversalmente enlazado; y

25. La figura 4 es una microfotografía de una sección transversal de una lámina microporosa típica producida como se describe aquí.

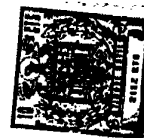
30. En la figura 1, las tres curvas se refieren al módulo de corte dinámico (G'), al módulo de pérdida (G'') y al factor de pérdida ($\tan. \delta$). El máximo en el factor de

-26-
374140



- pérdida corresponde a la temperatura de transición vítrea del poliuretano, que, como se muestra en el gráfico, es de -20°C aproximadamente (por ejemplo, del orden de -10 a -30°C). Los valores de G' , G'' y $\tan \delta$ pueden determinarse, por ejemplo, mediante el uso de un péndulo de torsión como se describe por Nielsen en "Mechanical Properties of Polymers" (Reinhold Pub. Corp. 1962), capítulo 7 "Dynamic Mechanical Testing". La baja temperatura de transición vítrea ha resultado corresponder a una elevada resistencia a la flexión del producto (determinada, por ejemplo, por el número de ciclos de flexión que pueden realizarse antes de que el material muestre grietas abiertas durante el ensayo de flexión en frío de acuerdo con ASTM D-2097 en una máquina de ensayo de flexión de Newark Leather Finish Co. utilizada en una atmósfera de 0°C ó -12°C). Es de destacar asimismo el máximo relativamente pronunciado de la de $\tan \delta$ (del orden de 60 a 80°C), que se supone indica el enlace del hidrógeno, y asimismo la ausencia de máximos pronunciados entre los dos máximos principales.
5. La particular lámina microporosa en la que se obtuvieron los datos trazados en la figura 1 era de $1,6$ mm de grosor aproximadamente y tenía una densidad de $0,46$ g/cm³, una permeabilidad al vapor de agua del 120 % aproximadamente respecto a la de un buen cuero de becerro, y un alargamiento en el punto de rotura del 332 %; el método de producción de la lámina fué similar al descrito en el ejemplo 1 (es decir, mezclado de una solución de poliuretano en DMF con sal micropulverizada, fundición de una lámina de la mezcla, coagulación de la misma con agua y lixiviado con dicho líquido y ulteriormente secado). En el ensayo
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

374140



del péndulo de torsión se usaron muestras rectangulares (aproximadamente 9,5 x 63,5 mm) de la lámina microporosa.

- En cada una de las figuras 2 y 3, el trazado de fuerza-tensión se determinó en una delgada película lisa y libre de huecos; por ejemplo, una película de 0,2-0,4 mm de grosor producida mediante cuidadosa fundición de una solución desgasificada del poliuretano en DMF y ulterior evaporación cuidadosa del disolvente en una atmósfera seca. El ensayo de fuerza-tensión se efectuó en un ensayador Instron (Modelo TM). Se observará que la curva de la figura 2 muestra dos puntos de inflexión (puntos de elasticidad). En contraste, la correspondiente curva de fuerza-tensión relativa a un poliuretano transversalmente enlazado (en este caso producido con los mismos reactivos, pero en presencia de 10 ppm de NaOH, además del catalizador con contenido de estaño) muestra tres puntos de inflexión.

- La microfotografía de la figura 4 se obtuvo con un microscopio electrónico del tipo de exploración (tipo JSM, Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd.), observando una sección transversal del material laminar (obtenida mediante corte perpendicular a través del espesor de la lámina con una hoja de afeitar). En la preparación para la observación, el material laminar cortado recibe un revestimiento metálico uniforme y muy delgado (por ejemplo, un revestimiento de oro-paladio de 300 angstroms aproximadamente de espesor, que puede aplicarse mediante evaporación del metal sobre la muestra en un alto vacío, por ejemplo de 10^{-4} mm Hg absolutos, siendo puesta en os-

374140

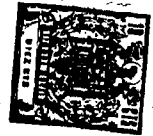


- cilación la muestra mientras se produce el depósito metálico, al objeto de distribuir el metal uniformemente sobre la superficie, incluyendo las grietas, de la muestra). Este revestimiento sirve para alejar la carga electrónica que de otro modo se acumularía sobre la superficie de la muestra al exponerse a un haz electrónico del microscopio electrónico de exploración. La escala aproximada se indica en la microfotografía. Al observar ésta, deberá tenerse en cuenta que el microscopio electrónico del tipo de exploración posee una gran profundidad de foco, permitiendo ver de hecho en los interiores de los poros.
5. 10.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar más detalladamente esta invención. En ellos, todas las presiones son atmosféricas salvo indicación en contrario. En la descripción y en los ejemplos todas las proporciones son en peso, salvo indicación en contrario.

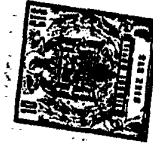
Ejemplo 1

- A 20,7 kg de N,N-dimetilformamida ("DMF") en un reactor de 10 galones, se añaden (a temperatura ambiente) 4423,8 g de poliéster Desmophen 2001 (un poliéster terminado en hidroxilo de peso molecular de 2000, con un número hidroxilo de 55,5 mg KOH por gramo aproximadamente, producido a partir de 1 mol aproximadamente de butanodiol-1,4, 1,13 moles de glicol etilénico y 2 moles de ácido adípico), 900,61 g de 1,4-butanodiol, 0,5148 g de metanol, 2,154 g de trimetilolpropano, 0,04127 g de ácido p-tolueno sulfónico, 3,536 g de dilaurato de dibutil-estaño y 3514,42 g de p,p'-diisocianato de difenilmetano. Se agita la solución y se determina el contenido en isocianato sin reaccionar mediante titulación cada media hora. Al cabo de 2,5 hg
20. 25. 30.



- ras, habiendo sido estable el contenido en -NCO durante media hora por lo menos, se añade una cantidad de 1,4-butanodiol (74,82 g) para proporcionar un hidroxilo alcohólico por cada grupo isocianato sin reaccionar. La
5. viscosidad de la solución aumenta durante un periodo de 6 horas a 2450 poises (Brookfield, eje 5 ó 6, medida a 25°C), en cuyo punto se añaden 160 g de una solución 40/60 p/p de metanol/DMF para interrumpir la reacción. Se-
10. sesenta minutos después se descarga y enfría la mezcla de reacción. La viscosidad de la solución final es de 2100 poises; la viscosidad intrínseca final es de 1,115. Durante el proceso, se modera la reacción exotérmica mediante enfriamiento, de manera que se mantenga la temperatura a 50°C aproximadamente.
15. El análisis de la DMF antes de la reacción muestra que contiene una proporción total de amina equivalente, en basicidad, a 3,8 ppm de dimetilamina; una proporción total de ácido equivalente, en acidez, a 5,8 ppm de ácido fórmico; y un 0,04 % de agua. La proporción de
20. ácido sulfónico añadido es tal que se acidifica notablemente la DMF.
25. El procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones sustancialmente anhidras. El reactor es presecado mediante riego con nitrógeno seco a 80°C y luego se enfría bajo nitrógeno a temperatura ambiente antes de cargarse los ingredientes en él. Los ingredientes se añaden bajo un manto de nitrógeno. Primero se añade la DMF (después de haber pasado a través de una columna de una criba molecular para la separación de vestigios de agua); luego
30. se añaden el poliéster, butanodiol y catalizador en di-

374140



cho orden y se agita la mezcla durante 15 minutos. Luego se añade el diisocianato mientras se agita y se sella el reactor, efectuándose la agitación a un ritmo superior durante el resto de la reacción.

5. Se mezclan 800 g de la anterior solución de poliuretano con 427 g de cloruro sódico micropulverizado (tamaño medio de partículas, 10 micras, tamaño máximo de partículas, 52 micras) contenido en una amasadora de dos brazos y 1 galón de capacidad. Después de mezclar durante 65 minutos, se desgasifica la mezcla a 4 mm Hg durante unos 30 minutos, se extiende entre chapas de espesor de 3,15 mm sobre un soporte temporal poroso (una lámina de polietileno sinterizado, tratada con surfactante "Duponol ME"), se sumerge en agua a 20°C durante 1 hora y luego durante toda la noche en agua a 57°C, se seca y se retira del soporte temporal.

10. La resultante lámina tiene un grosor de 1,9 mm y una densidad de 0,40 g/cm³, una transmisión de vapor de agua de 720/g/m²/24 horas y una resistencia al desgarro de 3,4 kg.

15. El producto microporoso es soluble en DMF y cualquier desecho del mismo puede mezclarse con poliuretano recién producido y DMF y reciclarse al proceso; así, el desecho puede usarse para producir más solución, que es fundida sobre el soporte temporal. En tal reciclo, la relación entre poliuretano reciclado y poliuretano fresco puede ser, por ejemplo, de 2:1, 1:1 ó 0,1:1.

20. El agua usada para coagular la capa fundida absorbe DMF de la capa que forma una mezcla de DMF-agua. La DMF es recuperada de esta mezcla para su reutilización

25.
30.

-374140



mediante destilación del agua.

Ejemplo 2

- Se repite el ejemplo 1, sin usar un reactivo poli-
funcional, tal como trimetilolpropano. Las proporcio-
nes usadas son las siguientes: 770 partes de IMF, 205
partes de poliéster, 46,5 partes de butanodiol (en la
mezcla inicial), 0,01846 parte de ácido p-toluenosulfó-
nico, 0,1616 parte de dilaurato de dibutil-estaño y
171,6 partes de p,p'-diisocianato de difenil-metano. La
relación molar NCO:OH en la carga es de 1,1:1 aproximá-
damente. La proporción de diol añadido después de esta-
bilizarse el contenido en -NCO, es de 3 a 5 partes apro-
ximadamente (es decir, en una serie de ocho operaciones
sucesivas, sustancialmente bajo las mismas condiciones,
las cantidades añadidas, determinadas por el análisis
de NCO, son de 4,183; 3,063; 4,85; 4,631; 5,055; 4,939;
4,473 y 4,903 partes, respectivamente). La proporción
de la mezcla metanol/IMF (50/50 p/p) añadida como termi-
nador de cadenas, es de 7,5 partes. El polímero final
contiene un 4,50 % de nitrógeno y presenta una viscosidad
intrínseca de 1,075; su parámetro de interacción políme-
ro-disolvente (K' en la ecuación de Huggins), es de 0,519.
La solución presenta un contenido no volátil total del
31,4 % y una viscosidad de 2400 poises.
- En este ejemplo, el contenido en -NCO se mide
después de 3/4 y 1,5 horas de reacción y resulta inalte-
rado, tras lo cual se añaden las 3-5 partes de diol. Des-
pués de otras 5,5 horas de reacción, se añade el termina-
dor de cadenas.
- El análisis de la IMF, antes de la reacción, por

374140



cromatografía en fase vapor, muestra que contiene 0,34 ppm de trimetilamina, 0,18 ppm de dimetilamina, 0,61 ppm de metanol y 0,75 ppm de bis(dimetilamino)metano.

Ejemplo 3

5. Se repite el ejemplo 1, usando las siguientes cantidades de materiales: 600 partes de IMF, 130 partes de poliéster, 28,38 partes de butanodiol, 0,1022 parte de dilaurato de dibutil-estaño, 0,006 parte de ácido p-toluenosulfónico, 0,0875 parte de metanol (en la mezcla inicial), 0,350 parte de trimetilolpropano y 108,8 partes del diisocianato. La relación molar NCO:OH en la carga es de 1,14:1 aproximadamente. La cantidad de diol añadida después de estabilizarse el contenido en -NCO, es de 3,5 partes aproximadamente (es decir, en
10. una serie de cuatro pruebas sucesivas bajo condiciones sustancialmente iguales, las cantidades añadidas, determinadas por el análisis del NCO, son de 3,67; 3,45; 3,30 y 3,50 partes, respectivamente). La proporción de mezcla metanol/IMF (50/50 p/p) añadida como terminador de
15. cadenas, es de 5 partes. El polímero final contiene un 4,50 % de nitrógeno y presenta una viscosidad intrínseca de 1,030; su parámetro de interacción polímero-disolvente (K' en la ecuación de Huggins), es de 0,471. La solución posee un contenido no volátil total del 31,4 %
20. y una viscosidad de 2500 poises.

En este ejemplo, el contenido en -NCO se mide después de 1,5 y 2 horas de reacción y resulta inalterado, tras lo cual se añaden las 3,5 partes de diol. Después de otras 5,5 horas de reacción, se añade el terminador de cadenas.

30.

- 33 -
374140



- El análisis de la IMF, antes de la reacción, por cromatografía en fase vapor, muestra que contiene 0,03 ppm de trimetilamina, 7,8 ppm de bis(dimetilamino) metano y 0,08 ppm de metanol. Mediante titulación, se observa que contiene una cantidad de ácido equivalente a 7,8 ppm de ácido fórmico y una cantidad de base equivalente a 6,2 ppm de dimetilamina.
- 5.

Ejemplo 4

- A la solución de cadena terminada producida en el ejemplo 2, se añade ácido tartárico, en una proporción de 50 ppm, basada en el peso total de la solución. El ácido tartárico sólido es disuelto en la solución con agitación. La solución retiene sustancialmente su viscosidad al envejecer a temperatura ambiente durante un mes.
- 10.
- 15.

Ejemplo 5

- A una solución de cadena terminada similar a la producida en el ejemplo 2, pero reaccionada en menor medida (siendo la viscosidad intrínseca del polímero de 0,8 aproximadamente), se añade un 0,5 % de varios ácidos y se deja reposar la solución durante 6 días a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. La viscosidad inicial de la solución es de 500 poises. Después de los 6 días, sin ninguna adición de ácido, su viscosidad es de 400 poises y las soluciones que contienen ácido presentan las siguientes viscosidades en poises: tartárico, 575; 1-ascórbico, 500; adípico, 460; acético, 460; fórmico, 450.
- 20.
- 25.

Ejemplo 6

30. Se produce una solución polimérica de cadena termi-

374140



- nada, de una viscosidad de 3230 poises y que contiene un 31,5 % de sólidos, de la misma manera general descrita en el ejemplo 2. El polímero disuelto posee un contenido en nitrógeno del 4,55 %, una viscosidad intrínseca de 1,140 y un valor K' de 0,496. Se configura una
5. porción de la solución fresca en forma de lámina microporosa, mezclándola con sal micropulverizada y, 3 días después de la preparación de la solución, fundiendo la mezcla de solución-sal en una capa y coagulándola y lixivándola con agua, como anteriormente se describió. Otras
10. porciones de la solución, o mezcla de solución-sal, se dejan reposar en recipientes cerrados a temperatura ambiente, con y sin la adición inicial de 25 ppm de ácido tartárico, durante 12 días, antes de formar láminas microporosas de manera similar a partir de ellas. Se obtienen los siguientes resultados:
- 15.

	<u>Ningún ácido tartárico</u>		<u>Con 25 ppm de ácido tartárico</u>
	3 días	12 días	12 días
Resistencia al desgarro con muesca (kg/mm)	2,85	2,48	2,94
Densidad (g/cm ³)	0,495	0,428	0,470
Módulo al 25 % de alargamiento (kg/cm ²)	18,9	15,9	18,2
Resistencia tensil (kg/cm ²)	95,2	84,5	93,0
Alargamiento último	317 %	327 %	329 %

Ejemplo 7

La lámina tratada en este ejemplo es de un material microporoso en forma de capa simple no acabada, que



tiene una densidad aparente de $0,40 \text{ g/cm}^3$ y un espesor de 1,9 mm. Su estructura porosa es similar a la mostrada en las figuras 3 y 4.

5. La lámina se prepara con un poliuretano elastómero termoplástico, producido como sigue.

10. A 20,7 kg de N,N-dimetilformamida ("DMF"), en un reactor de 10 galones, se añaden 4423,8 g de poliéster "Desmophen 2001" (un poliéster terminado en hidroxilo de peso molecular de 2000, producido con 1 mol de butanodiol-1,4, 1,13 moles de glicol etilénico y 2 moles de ácido adípico), 900,61 g de 1,4-butanodiol, 0,5148 g de metanol, 2,154 g de trimetilolpropano (siendo tales las proporciones de metanol monofuncional y trimetilolpropano trifuncional que den una funcionalidad media de dos),
15. 0,04127 g de ácido p-toluenosulfónico, 3536 g de dilaurato de dibutil-estaño y 3514,42 g de p,p'-diisocianato de difenilmetano. Se agita la solución a 120°C durante 2,5 horas, se determina mediante titulación el contenido en isocianato sin reaccionar y luego se añade una cantidad
20. de 1,4-butanodiol para proporcionar un hidroxilo alcohólico por cada grupo isocianato sin reaccionar. La viscosidad de la solución aumenta durante un periodo de 6 horas a 2450 poises (Brookfield), en cuyo punto se añaden 160 g de una solución 40/60 de metanol/DMF para interrumpir la reacción. La viscosidad de la solución final es
25. de 2100 poises; la viscosidad intrínseca final es de 1,115.

30. Con 427 g de cloruro sódico micropulverizado (tamaño medio de partículas, 10 micras, tamaño máximo de partículas, 52 micras), contenidos en una amasadora de

374140



dos brazos y de 1 galón de capacidad, se mezclan 800 g de la solución de poliuretano anterior. Después de mezclarse durante 45 minutos, se desgasifica la mezcla a 4 mm Hg durante unos 30 minutos, se extiende entre chapas de espesor de 3,25 mm sobre un soporte temporal poroso (una lámina de polietileno dinterizada, tratada con surfactante "Duponol ME"), se sumerge en agua a 20°C durante 1 hora y luego durante toda la noche en agua a 57°C, se seca y se retira del soporte temporal.

5.

10.

El material es calentado en un horno de convección, como en el ejemplo 1, a varias temperaturas por debajo de su punto de aplastamiento (que era de 180°C), con los siguientes resultados:

	Condiciones del tratamiento térmico		
	Ninguna	168°C durante 10 minutos	170°C durante 10 minutos
<u>Espesor (mm)</u>	1,9	1,95	1,4
<u>Contracción (% de cambio):</u>			
Longitudinal		-7	-6
Transversal		-6	-6
<u>Densidad aparente (g/cm³)</u>	0,40	0,52	0,68
<u>Transmisión de vapor de agua (g/m²/24 horas)</u>	720	670	750
<u>Resistencia al desgarro (kg)</u>	3,40	3,75	4,20
<u>Resistencia a la flexión a -12°C (horas)</u>	24	48	15

15. El producto microporoso térmicamente tratado es soluble en dimetilformamida y cualquier residuo del producto térmicamente tratado puede mezclarse con poliure-



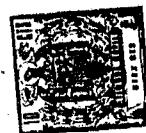
- tano recién producido y con el disolvente de dimetilformamida y reciclarse al proceso; así, los desechos pueden usarse para producir más solución, que se vacía sobre el soporte temporal. En tal reciclado, la relación entre poliuretano reciclado y poliuretano fresco puede ser, por ejemplo, de 2:1, 1:1 ó 0,1:1.
- 5.

Ejemplo 8

- En este ejemplo se usa, a efectos ilustrativos, una lámina producida de una lámina microporosa de la estructura ilustrada en la figura 1, pero con un espesor considerablemente inferior al de los materiales laminares preferidos. Se obtienen resultados similares con láminas más gruesas.
- 10.

- La lámina se produce con un poliesteruretano que tiene un peso molecular de 60.000 aproximadamente, preparado según el procedimiento expuesto en la patente estadounidense nº 2.871.218. columna 4, líneas 12 a 27. Se funde en una marmita de cuatro litros una mezcla de 1447 g (1,704 moles) de poli(tetrametileno-adipato) hidroxílico, peso molecular 849, número hidroxilo 130,4, número ácido 0,89 y 109,6 g (1,218 moles) de butanodiol-1,4 y se agita con un agitador de cinta en espiral durante unos 20 minutos a una presión de 5 a 6 mm, a 100-110°C. A esta mezcla se añaden 730 g (2,92 moles) de p,p'-diisocianato de difenil-metano. Esta mezcla se agita durante 1 minuto aproximadamente y luego se vierte en un recipiente lubricado de 1 galón que es rápidamente sellado con una tapa de fricción, colocándose dicho recipiente en un horno a 140°C durante 3,5 horas. El producto es luego enfriado. Se prepara una solución al 20 %
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

37³⁸4140



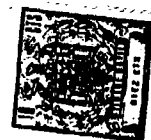
del poliesteruretano en tetrahidrofurano.

- Luego se calientan 79,8 kg de la solución a 62°C y se mantienen a 62-73°C mientras se añaden lentamente 43,3 kg de 1-hexanol. La solución es clara. Luego se
5. enfría lentamente la solución durante un periodo de 22 minutos, hasta que aparece una opalescencia a 47°C. La composición opalescente se enfría luego durante otros 7 minutos a 43°C y se vacía, durante un periodo de 3 minutos, y con un espesor de 2,0 mm aproximadamente; sobre
10. la superficie de un soporte temporal, tal como una lámina de percal tejido de poliéster/algodón, que tiene un peso de 0,006 g/cm². El material es secado al aire durante un periodo de 6 horas a temperaturas crecientes hasta 120°C, para separar el disolvente y el material
15. no disolvente. Después de enfriarse, el poliuretano microporoso se separa de la lámina de poliéster/algodón.

- El producto es de "segunda calidad" en cuanto a solidez y otras propiedades, probablemente debido a un insuficiente control de las operaciones de enfriamiento y vaciado.
- 20.

- La resultante lámina sin reforzar es colocada luego (horizontalmente sobre una placa metálica) en un horno de aire forzado en el que se insufla aire caliente y seco, mantenido a una temperatura de unos 146°C, a través de aquél, a una velocidad de 200 pies por minuto
25. aproximadamente, durante 5 minutos (su temperatura de aplastamiento es de unos 155°C). La lámina se contrae longitudinalmente (en la "dirección de la máquina", en adelante denominada "IM") aproximadamente un 18 % y
30. transversalmente (en la "dirección transversal", en ade-

39
374140



- lante denominada "DT") un 15 % aproximadamente. Su espesor permanece en 0,6 mm aproximadamente; medido con un calibrador de espesores (ASTM D-1813-64), cuyos resultados son ligeramente afectados por diferencias en la resistencia a la compresión de los materiales de la lámina, el espesor después del tratamiento térmico es de 0,61 mm, en comparación con 0,58 mm antes del tratamiento térmico. La densidad aparente (obtenida mediante pesada de una pieza rectangular, medición de su longitud, anchura y espesor y cálculo de su volumen sobre la base de aquellas dimensiones medidas) es de 0,479 g/cm³, en comparación con una densidad aparente original de 0,357 g/cm³. Las propiedades del producto se tabulan a continuación:

	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico	Método de ensayo ASTM
Resistencia tensil (kg/cm ²)			
IM	28,4	58,5	D882 67
DT	29,3	60,00	
Alargamiento en el punto de rotura (%)			
IM	250	360	"
DT	247	350	
Fuerza a un alargamiento del 25 % (kg/cm ²)			
IM	1,03	1,15	"
DT	1,00	1,25	
Area bajo la curva de fuerza-tensión (kg-cm/cm ²)			
IM	2,89	7,54	"
DT	2,99	7,54	

- 40 -
378140



Resistencia al desgarro (kg)

DM	0,45	1,25	D2212-64
DT	0,34	1,10	

Transmisión del vapor de humedad (g/m²/24 horas)

830	855	E96-66 Procedimiento B
-----	-----	------------------------

Viscosidad intrínseca del poliuretano (obtenida por disolución del producto microporoso en dimetilformamida)

0,775	0,810
-------	-------

El producto microporoso térmicamente tratado es soluble en tetrahidrofurano y cualquier desecho de dicho producto puede reciclarse al proceso; así, los desechos pueden mezclarse con poliuretano recién producido y con el mismo disolvente y usarse luego para producir más solución, que se vacía sobre el soporte temporal, como se describe anteriormente. En tal reciclado, la relación entre poliuretano reciclado y poliuretano fresco puede ser por ejemplo, de 2:1, 1:1 ó 0,1:1.

5. El mismo disolvente y usarse luego para producir más solución, que se vacía sobre el soporte temporal, como se describe anteriormente. En tal reciclado, la relación entre poliuretano reciclado y poliuretano fresco puede ser por ejemplo, de 2:1, 1:1 ó 0,1:1.
10. La viscosidad intrínseca se determina en solución altamente diluida en DMF de grado analítico que ha sido íntimamente secada mediante almacenamiento bajo una atmósfera de nitrógeno sobre una criba molecular (Linde 5A). Se efectúan cuatro mediciones a 250°C correspondientes a cuatro concentraciones, aproximadamente espaciadas por igual, y se determinan la viscosidad intrínseca y el parámetro de interacción polímero-disolvente por la ecuación de Huggins:
- 15.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

20. en la que η_{sp} es la viscosidad específica y C es la concentración expresada en g/100 ml y $[\eta]$ es la viscosi-

-41-
374140



dad intrínseca.

- Para uso en la producción de materiales para pa-
las de zapatos, los preferidos poliuretanos tienen pun-
tos de fusión de 100°C por lo menos y preferiblemente
5. superiores a 150°C (por ejemplo, de 170 a 200°C aproxi-
mádamente, medidos por análisis térmico diferencial o
calorimetría de exploración diferencial). Cuando se for-
man en una delgada película lisa y libre de huecos, de
0,2 a 0,4 mm de grosor, presentan las propiedades descri-
tas a continuación: una resistencia tensil de 210 kg/cm²
10. por lo menos (preferiblemente 350 por lo menos, por ejem-
plo de 420 a 560 aproximadamente), un porcentaje de alar-
gamiento en el punto de rotura del 300 % por lo menos
(preferiblemente del 400 % por lo menos, por ejemplo del
15. 500 al 700 % aproximadamente), un módulo elástico de 105
kg/cm² por lo menos (preferiblemente 350 por lo menos,
por ejemplo de 560 a 770 aproximadamente), un módulo se-
cante al 100 % (fuerza dividida por tensión a un alarga-
miento del 100 %) de 28 kg/cm² por lo menos (preferible-
mente 84 por lo menos, por ejemplo de 110 a 134 aproxi-
mádamente). Estas propiedades mecánicas se miden median-
te ASTM D882-67.

- El preferido poliuretano (también ensayado como
delgada película producida como se describe anteriórmen-
te) se recupera por completo de un alargamiento del 5 %
25. a temperatura ambiente (23°C), pero preferiblemente adop-
ta una deformación permanente (medida, por ejemplo, como
en ASTM D412-66) después de un alargamiento del 100 %. Es-
ta deformación se produce ordinariamente entre el 5 y el
30. 20 %, como entre el 10 y el 20 %, por ejemplo el 15 %

-374140



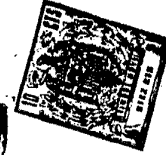
- aproximadamente. La "deformación permanente" se mide de ordinario una hora después de suprimirse la fuerza. Por ejemplo, un material que muestre una deformación por tensión del 24 al 26 % aproximadamente, inmediatamente después de retirarse las abrazaderas tras su retención a un alargamiento del 100 % durante 10 minutos, presentará una deformación por tensión del 14 %, medida 1 hora después de retirarse las abrazaderas (en la medición se fuerza una muestra de película de 1 cm de anchura con una longitud de 5 cm a un alargamiento del 100 % a razón del 254 % por minuto). Preferiblemente, el material tiene una dureza Shore de 75A por lo menos (y mas preferiblemente de 90A a 60D aproximadamente), medida por ASTM D-1706-67.
5. Como queda indicado, la técnica preferida para la producción del material laminar microporoso para palas de zapatos consiste en vaciar una gruesa capa de una suspensión de partículas de sal microscópicas en la solución del poliuretano en DMF, coagular la solución y lixiviar la sal. El espesor de la lámina coagulada, después del lixiviado y del secado, es por lo menos de 25 milésimas de pulgada (0,63 mm), por ejemplo de 30 a 100 milésimas de pulgada (0,75 a 2,5 mm) aproximadamente, y preferiblemente de 30 a 70 milésimas de pulgada (0,75 a 1,8 mm) aproximadamente.
10. Como se indicó antes, pueden emplearse otras técnicas.
15. El término "configurado" aquí usado ha de entenderse en su sentido más amplio e incluye todos los siguientes procedimientos. Así, la configuración de la
- 20.
- 25.
- 30.



- mezcla incluye la impregnación de un soporte permanente (es decir, uno del que no se retira subsiguientemente la mezcla) con dicha mezcla o el moldeado de ésta sobre un soporte temporal (es decir, un soporte del que luego se retira la mezcla) o un soporte permanente, o el paso de la mezcla a través de rodillos satinadores en presencia de un soporte temporal o permanente, o la extrusión de la mezcla a través de un adecuado troquel sobre un soporte temporal o permanente, o la extensión, vaciado o pulverización o impregnación de la mezcla sobre un soporte temporal o permanente.
- 5.
 - 10.

- El término "no homogéneo", tal como aquí se usa, se define como cualquier sistema en el que el polímero no está en forma líquida o sólida continua e ininterrumpida. Así, el término abarca ambos sistemas en los que una fase de solución polimérica esencialmente continua presenta elementos disgregados, por ejemplo gotas de líquido, partículas de sólido o burbujas de gas, dispersos en aquélla, siendo así continua pero interrumpida, y sistemas en los que se encuentran dispersas gotas o partículas de la solución, en estado sin gelificar, parcialmente gelificado o totalmente gelificado, a través de un líquido o un gas o a través de los intersticios de una estructura reticulada autosustentable, que puede ser fibrosa o no fibrosa. El término incluye también el caso en que otros polímeros o sólidos son disueltos en la solución y subsiguientemente separados de la lámina autosustentable mediante disolución. El estado no homogéneo puede conseguirse mediante modificación de la solución de poliuretano antes de la aplicación del proceso de gelificación o
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

44
374140



agente de ésta o puede producirse como parte integrante de la citada aplicación.

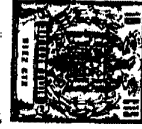
5. El preferido estado no homogéneo es aquél en el que el polímero se extiende con un vehículo líquido y preferiblemente implica la modificación de la solución de poliuretano antes de la aplicación del proceso o agente de gelificación.

10. El término "polímero extendido con un vehículo líquido" pretende abarcar sistemas en los que el polímero está en emulsión o en condiciones coloidal o gelificada, así como aquéllos en los que el polímero puede describirse razonablemente como que está en solución. Tales condiciones coloidal o gelificada se consiguen convenientemente mediante adición de un material no disolvente a una solución polímera. Sin embargo, puede usarse cualquier método, tal como adición de un electrolito, que reduzca la solubilidad del polímero en el disolvente, para conseguir una condición coloidal o gelificada.

15. Ejemplos de adecuados agentes gelificadores comprenden cualesquiera materiales que ejerzan una acción coagulante sobre la propia solución polímera o cuando se ha puesto en estado "no homogéneo", tal como para producir un material autosustentable y permeable al vapor, preferiblemente de uniforme tamaño de poros, especialmente cuando es microporoso.

20. Los agentes gelificadores incluyen materiales no disolventes líquidos para el poliuretano, preferiblemente que sean mezclables con el disolvente pero también que puedan ser inmezclables con el mismo. Estos agentes geli-

45
374140



- ficadores pueden ser mezclas de disolvente y material no disolvente o mezclas de materiales no disolventes, pudiendo contener sólidos disueltos, por ejemplo electrolitos tales como sales inorgánicas disueltas, para modificar la acción coagulante del agente gelificador.
5. Pueden aplicarse en forma de líquido, vapor o pulverización.
- Anteriormente se hizo referencia a que la solución era continua pero interrumpida con gotas de líquido; éstas pueden ser cualesquiera de los materiales no disolventes anteriormente mencionados o bien pueden ser líquidos inertes, que no ejerzan sustancialmente ninguna acción disolvente o no disolvente, estableciendo simplemente vacíos en la solución polímera.
- 10.
15. Las partículas de sólidos antes mencionadas pueden ser de una amplia gama de tamaños, es decir desde un valor submicroscópico, por ejemplo desde 1 milimicra hasta 1 micra, 10 micras o incluso 100 micras. Pueden ser de naturaleza permanente y de origen inorgánico u orgánico.
20. Preferidos rellenos permanentes incluyen sólidos precipitados de tamaño de partículas muy fino, tales como pigmentos, especialmente sílice de fina división, por ejemplo de 0,01 a 1 micra. Como variante, o adicionalmente, pueden ser de naturaleza separable, preferiblemente por agua, pero podrían usarse materiales digerible o químicamente disolubles, por ejemplo almidón disuelto por enzimas, o bien las partículas podrían ser térmicamente descomponibles, por ejemplo carbonato o bicarbonato amónicos, ácido oxálico o bicarbonato sódico. Las burbujas de gas anteriormente mencionadas podrían espumarse simple
- 25.
- 30.

374⁴⁶140



mente en la solución de poliuretano o incorporarse en forma de esferas de polímero huecas y microscópicas, microesferas.

- Los adecuados procedimientos de gelificación implican el calentamiento de la solución configurada cuando se encuentra en estado no homogéneo al objeto de separar el disolvente, enfriamiento de la solución configurada (-78°C), por ejemplo bajo presión reducida, poniendo la solución en estado no homogéneo a temperatura elevada, seguido de enfriamiento para coagularla y separación del disolvente por calentamiento o evaporación bajo presión reducida o mediante lavado con un material no disolvente, por succión u otro medio mecánico; la sujeción de la solución configurada a una pulverización de vapor no disolvente o líquido o mediante inmersión en él; y pulverización de la solución de poliuretano no homogénea sobre un soporte permanente o temporal, por ejemplo en una corriente de aire calentado usando un material no disolvente menos volátil o simultáneamente pulverizando el disolvente y material no disolvente sobre un soporte.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- En un método preferido de acuerdo con la invención, la solución de poliuretano se hace no homogénea dispersando a través de ella partículas microscópicas de rellanador, solubles en material no disolvente del poliuretano y coagulando seguidamente el sistema polímero por medio de material no disolvente líquido, que puede usarse también para separar sustancialmente todo el disolvente y el rellanador.
- 25.

- En una forma preferida de la invención, la solución del poliuretano elastómero de elevado peso molecular
- 30.



- producido como anteriormente se describe, se mezcla con material desmenuzado microscópico formador de poros y finamente dividido (preferiblemente partículas microscópicas de cloruro sódico), se configura la mezcla en forma de lámina y se trata de manera que se añada agua a
5. la mezcla configurada para coagular el poliuretano (que, aunque soluble en DMF, es insoluble en una mezcla de DMF-agua que contenga un 12 % de agua aproximadamente). La lámina coagulada es luego tratada para separar todas las
10. partículas formadoras de poros, por ejemplo mediante lixiviado con agua caliente, al objeto de disolver toda la sal.

- Pueden usarse otros métodos de coagulación para tratar la espesa capa de la mezcla de solución de poliuretano y material lixiviable. Entre tales métodos de
15. coagulación, figura el enfriamiento de la mezcla (por ejemplo a -78°C) o su sujeción a vapores de material no disolvente (por ejemplo a una atmósfera húmeda) o simplemente evaporación del disolvente, preferiblemente a un
20. ritmo suficientemente lento para evitar la formación de burbujas u orificios macroporosos en la lámina, o usando varias combinaciones de estos métodos de coagulación (por ejemplo, técnicas de secado por congelación) antes de la separación del material lixiviable (por ejemplo, ClNa) u
25. otro material desmenuzado microscópico. En lugar de las partículas de sal, o junto con ellas, pueden usarse otros materiales microscópicos formadores de poros como anteriormente se indica.

- El tamaño de partícula del material desmenuzado
30. microscópico, por ejemplo cloruro sódico, es inferior a

- 48 -
374140



- 100 micras y preferiblemente a 50 micras y superior a 1 micra aproximadamente, siendo preferiblemente del orden de 3 a 20 micras aproximadamente. La relación entre el volúmen total del material desmenuzado y microscópico formador de huecos y el volúmen total de poliuretano en solución puede ser, por ejemplo, del orden de 0,5:1 a 5:1 aproximadamente y preferiblemente del orden de 1:1 a 3:1 aproximadamente, pudiendo mezclarse así 178 g de las partículas de cloruro sódico con 333 g de una solución al 30 % del poliuretano en dimetilformamida, dando una relación volumétrica entre sal y polímero de 1:1.
- 5.
- 10.

- El material laminar microporoso (preferiblemente después de algún tratamiento de acabado superficial)
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Durante el acoplamiento de la pala, los bordes del

374160



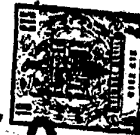
- cuero de la misma son generalmente adelgazados cortando un bisel en el lado carnoso del cuero junto a su borde, cementándose luego el borde adelgazado, replegándose sobre sí mismo y presionándose en posición, para dar una neta línea superior acabada u otro borde.
- 5.

En la página 61 de la publicación "How American Shoes are Made", 3ª edición, copyright 1966 por United Shoe Machinery Corporation, se contienen descripciones de los métodos convencionales de producción de zapatos.

10. Se han producido excelentes zapatos con materiales obtenidos de acuerdo con esta invención, en lugar del habitual cuero de pala. Esta no sólo se adapta desusadamente bien a la horma, sin arrugas ni fruncidos, sino que además conserva su forma ahormada muy bien después de su retirada de la horma, particularmente cuando la pala ha recibido el tipo convencional de tratamiento térmico de endurecimiento (por ejemplo con calor solo o calor húmedo) sobre la horma. El material presenta unas características de adelgazamiento muy buenas, particularmente su es humedecido con agua antes del adelgazamiento.
- 15.
20. Los zapatos son confortables y las palas muestran muy buena resistencia al desgaste. A diferencia de muchos zapatos producidos con los sustitutivos convencionales del cuero reforzados con tejidos, no existe ningún problema de aparición del tejido o de formación de "piel de naranja" al ahormar.
- 25.

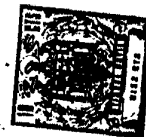
- Los materiales "microporosos" usados en el procedimiento de esta invención tienen poros invisibles a simple vista para una persona de una visión 20/20. Tales poros miden menos de 100 micras en su dimensión máxima (cuando
- 30.

374140



do se observa una superficie plana, tal como la parte superior o fondo del material o una sección transversal del mismo). Como se observará por la figura 4, los poros miden generalmente bastante menos de 50 micras en su dimensión máxima.

5. La lámina microporosa tiene preferiblemente una densidad aparente del orden de 0,25 a 0,7 g/cm³ aproximadamente, y más preferiblemente del orden de 0,35 a 0,5 g/cm³ aproximadamente. Típicamente, la densidad del poliuretano es de 1,2 aproximadamente. Por consiguiente, es evidente que de 1/4 a 1,2 del volumen del material microporoso es aire. La lámina tiene preferiblemente un porcentaje de alargamiento en el punto de rotura superior al 50 % (por ejemplo, del orden del 300 al 400 % aproximadamente o más); una resistencia tensil superior a 35 kg/cm² (por ejemplo, del orden de 60 a 100 aproximadamente); un módulo elástico superior a 2 kg/cm² (por ejemplo, del orden de 4 a 9 aproximadamente) y una resistencia al desgarro con muesca superior a 2 (por ejemplo, del orden de 3 a 5) kg/mm de grosor. Debe permitir el paso del vapor de agua; así, su transmisión de vapor de agua debe ser por lo menos de 200 g/m²/24 horas (medido como en ASTM E96-66, procedimiento B). Asimismo, es deseable que por lo menos la superficie superior de la lámina, después de un adecuado acabado, sea resistente al paso de agua líquida, por ejemplo la lámina acabada deberá tener una presión hidrostática (Standard británico 2823) superior a 100 mm Hg. Aunque el poliuretano ordinariamente muestra una deformación por tensión inferior al 100 %, como anteriormente se indica, las preferi



das láminas microporosas de poliuretano se recuperan generalmente por completo sin ninguna deformación permanente sustancialmente (bajo condiciones secas normales a temperatura ambiente) después de estirarse un 100%.

5. Todas las mediciones a que se hace referencia aquí se efectúan a temperatura ambiente (por ejemplo, 23°C), a menos que el método de ensayo especifique otra cosa.

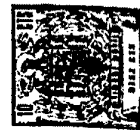
10. Entra en el ámbito más amplio de la invención realizar el esquema de reacción en etapas múltiples aquí descrito en disolventes que no sea la DMF y aplicarlo a una mezcla de reacción que conste esencialmente de reactivos difuncionales y contenga otros reactivos además del diisocianato, prepolimero terminado en hidroxilo y diol, tales como compuestos que posean otros grupos que contengan hidrógeno activo y sean reactivos con isocianatos.

15. Entra también en el ámbito más amplio de la invención aplicar nuestro descubrimiento de las ventajas del uso de DMF de bajo contenido en aminas terciarias libres (tal como DMF cuyo contenido en dichas aminas haya sido neutralizado mediante ácido mineral monofuncional fuerte) en la formación de poliuretanos a partir de compuestos dihidroxilos y diisocianatos, en general, usando compuestos dihidroxilos y diisocianatos conocidos por los expertos en el arte. Entra también en el ámbito más amplio de nuestra invención aplicar nuestro descubrimiento de las ventajas de una ramificación controlada de cadenas en solución (como anteriormente se describe) a reacciones formadoras de poliuretanos efectuadas en disolventes distintos a la DMF.

20. Entra también en el ámbito más amplio de nuestra invención aplicar nuestro descubrimiento de las ventajas de una ramificación controlada de cadenas en solución (como anteriormente se describe) a reacciones formadoras de poliuretanos efectuadas en disolventes distintos a la DMF.

25.

374140



- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

5. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de Patente, presentadas en Norteamérica, con fecha y números siguientes: 2 de diciembre de 1968, nº 780.477
10. y el 25 de abril de 1969, nº 819.337, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA SOLUCION DE POLIURETANO DE ELEVADO PESO MOLECULAR, caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

- 1ª.- Procedimiento de producción de una solución de poliuretano de elevado peso molecular, caracterizado porque comprende reaccionar una mezcla de prepolímero terminado con grupos reactivos con isocianatos y que contienen hidrógeno activo, diisocianato y reactivo difuncional dotado de dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianatos, en un disolvente para ellos, hasta que la viscosidad intrínseca del resultante poliuretano disuelto sea del orden de 0,9 a 1,4.
- 20.
- 25.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende reaccionar una mezcla de un prepolímero terminado con grupos reactivos con isocianatos y que contienen hidrógeno activo, un diisocianato y un primer reactivo difuncional dotado de dos átomos de
- 30.

374140



- hidrógeno reactivos con isocianatos, en un disolvente para ellos, cuya mezcla consta esencialmente de reactivos difuncionales, encontrándose presentes los grupos isocianatos de dicha mezcla de reacción en la proporción de 1,01 a 1,2 grupos isocianatos aproximadamente por grupo reactivo con isocianatos que contiene hidrógeno activo; continuar dicha reacción hasta que sustancialmente todos los citados grupos que contienen hidrógeno activo hayan reaccionado, evidenciado por un contenido en isocianato sustancialmente constante; añadir a la mezcla de reacción un segundo reactivo difuncional dotado de dos grupos que contienen hidrógeno activo y reactivos con isocianatos, en una proporción estequiométricamente igual a dicho contenido en isocianato; y continuar la reacción en solución hasta que la viscosidad intrínseca del polímero disuelto sea del orden de 0,9 a 1,4.
- 5.
 - 10.
 - 15.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el prepolímero es terminado en hidroxilo.

- 20.
- 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho primer reactivo difuncional es un diol.

- 25.
- 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el segundo reactivo difuncional mencionado es un glicol.

- 30.
- 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el prepolímero tiene un peso molecular de 800 a 2500, el citado diisocianato es un diisocianato aromático de un peso molecular inferior a 500, el referido diol tiene hasta 8 átomos de



carbono y la concentración de los reactivos y del resultante poliuretano en el disolvente es del 15 al 45 % aproximadamente.

5. 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende reaccionar por lo menos un compuesto dotado de dos grupos hidroxilos y por lo menos un compuesto que tiene dos grupos isocianatos, a una temperatura superior a 400°C e inferior a 70°C, en solución en dimetilformamida dotada de un contenido en aminas terciarias libres inferior a 5 átomos-gramo de nitrógeno amino terciario por 10⁹ gramos de dimetilformamida, hasta que la viscosidad intrínseca del resultante poliuretano disuelto producido por la reacción sea del orden de 0,9 a 1,4.
10. 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las proporciones de los reactivos son tales que su funcionalidad neta es a lo sumo de 2,00.
15. 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende reaccionar por lo menos un compuesto dotado de una serie de grupos hidroxilos y por lo menos un compuesto que tiene una serie de grupos isocianatos en solución en dicha amida líquida, que contiene una amina terciaria, en presencia de un ácido mineral monofuncional fuerte, en una proporción que dé por lo menos un grupo ácido fuerte monofuncional por nitrógeno amino terciario.
20. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque las proporciones de los reactivos son tales que su funcionalidad neta es a lo sumo de 2,00 y la
- 25.
- 30.



- 55 -
374140

reacción se continúa hasta que la viscosidad intrínseca del poliuretano disuelto producido por la reacción es del orden de 0,9 a 1,4.

- 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende reaccionar por lo menos un compuesto bifuncionalmente reactivo dotado de dos grupos hidroxilos y por lo menos un compuesto bifuncionalmente reactivo que tiene dos grupos isocianatos junto con un compuesto polifuncional que tiene más de dos grupos que contienen hidrógeno activo y que son reactivos con isocianatos y un compuesto monofuncional que contiene hidrógeno activo, que sólo posee un grupo reactivo con isocianatos, siendo tales las proporciones de los citados compuestos monofuncional y polifuncional que su funcionalidad neta, considerada conjuntamente, es a lo sumo de 2,00, siendo tal la proporción de dicho compuesto polifuncional que proporcione aproximadamente de 0,1 a 3 gramo-equivalentes de grupo reactivo superior a dos por 100.000 g de los reactivos formadores de poliuretano; continuar dicha reacción hasta que se produzca un polímero disuelto que tenga una viscosidad intrínseca de 0,9 a 1,4 y terminar dicha reacción mediante adición de un agente terminador de cadenas reactivo con isocianatos.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho compuesto monofuncional es metanol y el citado compuesto polifuncional es trimetilolpropano.
- 13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la reacción se

37⁵⁶4140



efectúa en presencia de un catalizador para la reacción de -NCO y -OH alcohólico, que no favorezca la dimerización o trimerización de -NCO en dimetilformamida.

5. 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un catalizador que comprende una sal estannosa de un ácido carboxílico o un compuesto de estaño covalentemente enlazado.

10. 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en dimetilformamida que tiene un contenido en aminas terciarias libres inferior a 5 átomos-gramo de nitrógeno amino terciario por 10⁹ g de dimetilformamida.

15. 16^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en dimetilformamida que inicialmente posee un contenido en aminas terciarias libres y este contenido es neutralizado mediante la presencia de un ácido mineral monofuncional fuerte en una proporción que es por lo menos un grupo ácido fuerte monofuncional por nitrógeno amino terciario.

20. 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque dicha dimetilformamida contiene suficiente ácido para acidificarla.

25. 18^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 15 ó 17, caracterizado porque el citado ácido es un ácido sulfónico o un ácido monofosfónico monofuncional.

30. 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el citado ácido es ácido p-tolueno-

37⁵⁷4140



-sulfónico, ácido benceno-sulfónico, ácido xileno-sulfónico, ácido metano-sulfónico ó ácido etano-sulfónico.

5. 20^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70°C ó inferior.

21^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 40°C o superior.

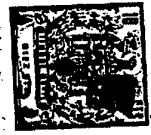
10. 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura superior a 40°C e inferior a 70°C.

15. 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque la reacción se efectúa en solución en dimetilformamida.

20. 24^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque comprende la operación de añadir un reactivo terminador de cadenas y que reaccione con isocianatos, para terminar el desarrollo de la cadena polímera cuando la viscosidad intrínseca es del orden de 0,9 a 1,4, siendo tales las proporciones de reactivos y las condiciones de reacción que se produzca una solución ingelificada y no transversalmente enlazada, que sea no gelificable al reposar a 25°C durante un mes.

30. 25^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para estabilizar una solución del poliuretano termoplástico disuelto en una amida líquida, cuya solución disminuye de viscosidad al envejecer, se incorpora un ácido en la citada solución para in-

- 58 -
374140



hibir tal disminución de viscosidad.

5. 26ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque dicho poliuretano es un poliuretano elastómero termoplástico disuelto en dimetilformamida y la citada solución tiene una viscosidad de 400 poises por lo menos y una concentración en poliuretano del 20 % aproximadamente, por lo menos.

10. 27ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 25 ó 26, caracterizado porque el ácido es un ácido carboxílico.

28ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, caracterizado porque la proporción del citado ácido es inferior al 1 %.

15. 29ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28, caracterizado porque el ácido es ácido tartárico, ácido adípico, ácido fórmico, ácido acético, ácido 1-ascórbico, ácido maleico, ácido malónico o ácido p-tolueno-sulfónico.

20. 30ª.- Procedimiento de producción de una solución de poliuretano de elevado peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 58 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid 11 DIC. 1971
INMONT CORPORATION,

L. GÓMEZ ACEBO Y MODRY
n.º. Firmado: F. Hernández Ruiz

374-40

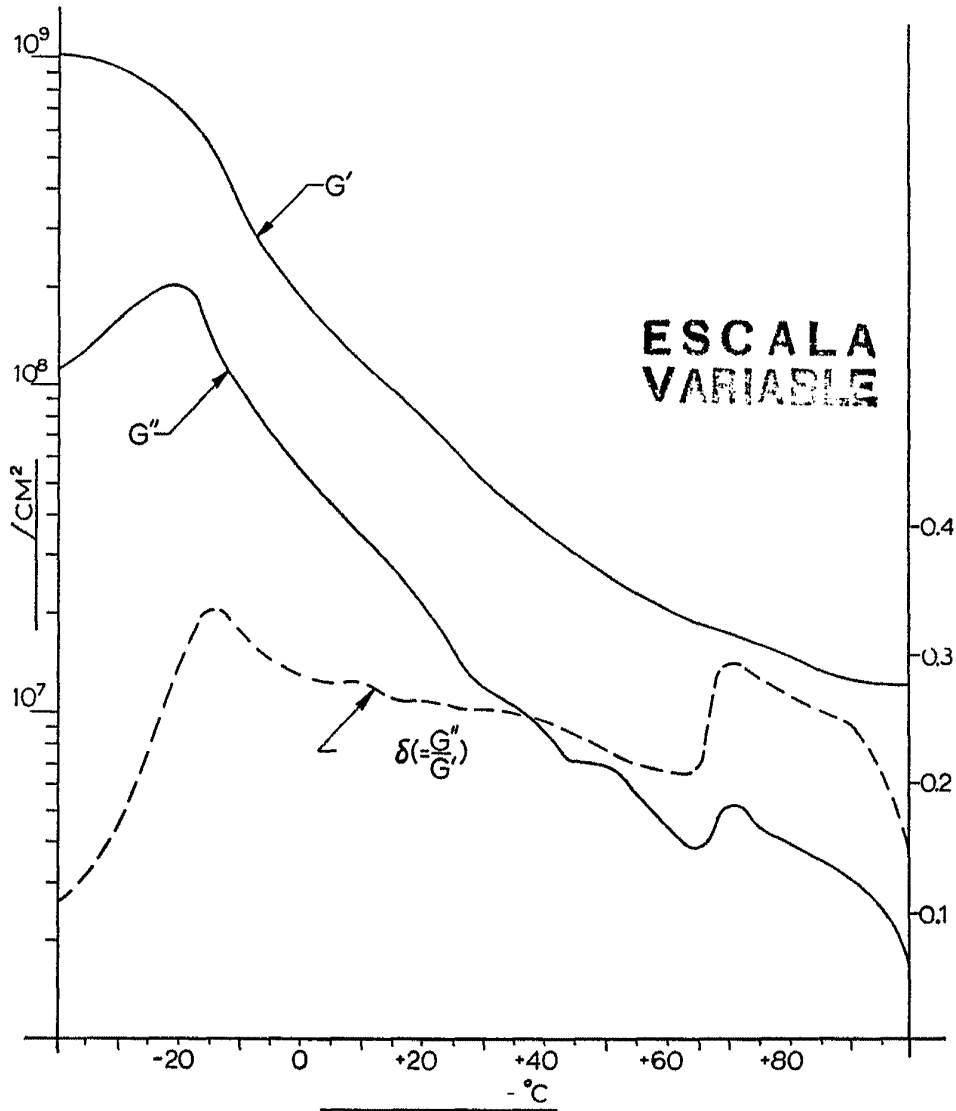


FIG. 1

11 DIC. 1971

Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y MODELL
c. o. Firmador F. Hernández Ruiz

374140

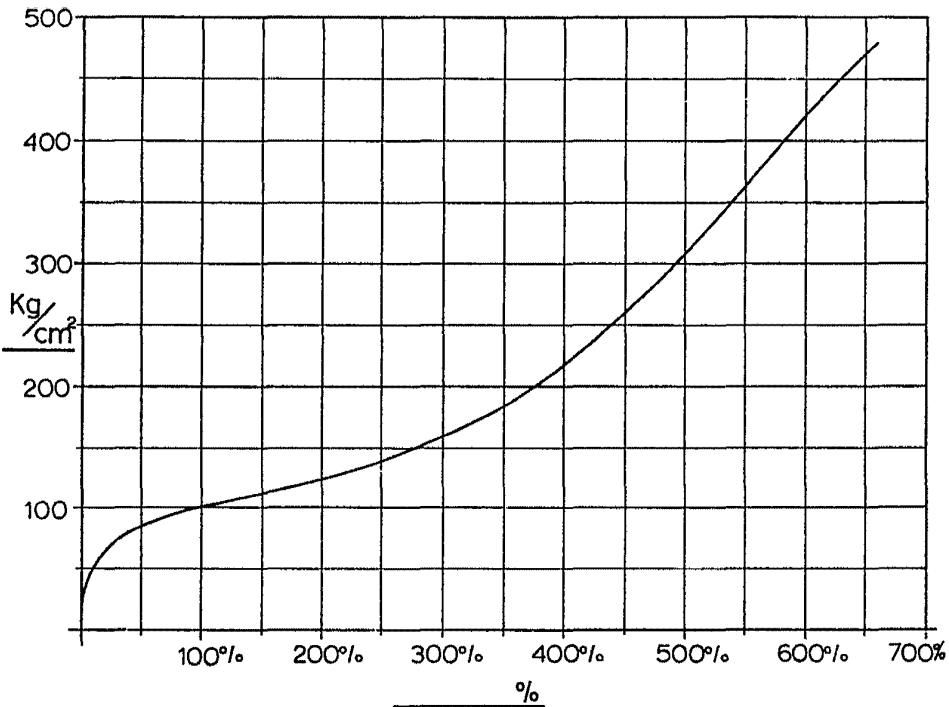
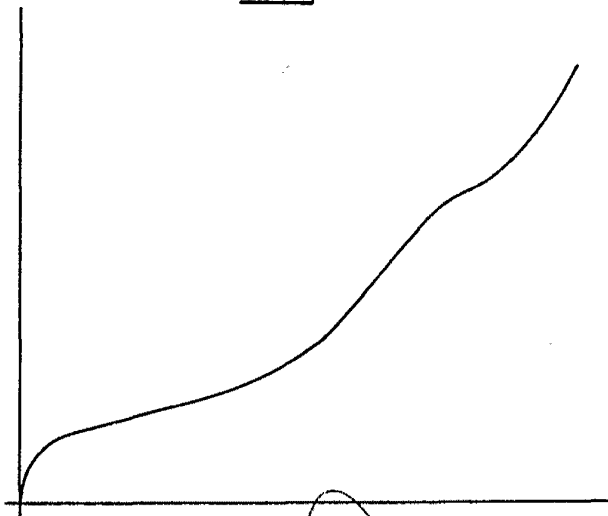


FIG. 2



**ESCALA
VARIABLE**

FIG. 3

11 DIC. 1971

Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

374140



**ESCALA
VARIABLE**



~~FIG. 2~~

11 DIC. 1977

Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y MODRY
Ingenieros Firmador: F. Hernández Ruiz