

3.0.70

413085

413085

Int. Cl. ² : C08G



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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle de Serrano, 150.- Madrid. (Inventores: D. Jose Luis Mateo López, D. Roberto Sastre Muñoz y Doña Mercedes García Perez) por un "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIURETANOS POR COPOLIMERIZACION DE MONOISOCIANATOS Y ALDEHIDOS", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención describe el procedimiento para



la preparación de poliuretanos por copolimerización aniónica de monoisocianatos con compuestos orgánicos con grupos aldehído. Los materiales obtenidos por este procedimiento contienen en proporción variable en su cadena principal, agrupaciones del tipo uretano, resultado de la apertura del doble enlace nitrógeno carbono del grupo isocianato y del doble enlace carbonílico del grupo aldehído:



Así mismo pueden existir agrupaciones de tipo acetal, resultantes del encadenamiento sucesivo de aldehídos:



Así como, agrupaciones tipo urea cuando se unen consecutivamente dos unidades de monoisocianato:



Como consecuencia de la presencia controlada de las citadas agrupaciones, según las condiciones de reacción, es factible obtener toda una gama de polímeros que presentan una gran variación en sus propiedades. Así mismo, existe la posibilidad de obtener polímeros con dobles enlaces vinílicos libres, cuando

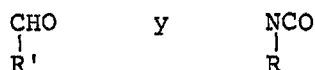


413085

30 el aldehído de partida los posea en su molécula ($R'=-CH=CH_2$),
obteniéndose en este caso polímeros fácilmente oxidables que
dán lugar a materiales entrecruzados y termoestables.

Descripción del procedimiento

El procedimiento para la preparación de estos nuevos
copolímeros consiste en la copolimerización de aldehídos y mo-
noisocianatos de fórmula general:
35



La reacción se lleva a cabo en un medio disolvente,
tal como dietil éter, benceno, tolueno, n-hexano, tetrahidro-
40 furano, y dimetilformamida.

Las temperaturas de reacción pueden estar comprendi-
das entre -100°C y 60°C , en presencia de catalizadores de tipo
aniónico, tales como sodio-naftaleno, butil-litio, aminas ter-
ciarias, cianuros alcalinos y compuestos organometálicos funda-
45 mentalmente. Los tiempos de reacción para un determinado par de
monómeros vienen determinados por las concentraciones de catali-
zador, monómeros y temperatura. La recuperación del copolímero
preparado según el presente procedimiento puede llevarse a cabo
por precipitación de la mezcla de reacción en un medio no disol-
50 vente del polímero o bien cuando el copolímero formado precipi-
ta por sí mismo en el medio de reacción, por filtración del mis-
mo y posterior lavado con alcohol. La presencia de trazas de
monoisocianatos sin reaccionar en los compuestos poliméricos
preparados por este procedimiento dá lugar al rápido amarilla-
55 miento de los mismos por la acción de la luz, humedad y oxígeno



atmosférico, siendo necesaria su purificación, por repetidas disoluciones y precipitaciones o sucesivos lavados con alcohol.

60 El medio de reacción juega un papel de gran importancia en este tipo de copolimerizaciones ya que condiciona no sólo la formación del copolímero, sino el porcentaje de cada monómero en el mismo. Según la naturaleza del par de monómeros que entra a reaccionar, en líneas generales se vé favorecida la entrada de aldehído en el copolímero a medida que aumenta la constante dieléctrica de los disolventes anteriormente citados. Por
65 el contrario, la entrada de monoisocianato en el copolímero se vé favorecida por la disminución de la constante dieléctrica de dichos disolventes.

70 La temperatura de reacción, que puede variar entre 60°C y -100°C, influye considerablemente sobre los contenidos de uno y otro monómero en el copolímero, así como, sobre el grado de alternancia del mismo.

75 El empleo de catalizadores aniónicos constituyen unos aceptables catalizadores para este tipo de copolimerizaciones, si bien los citados anteriormente muestran unos mejores rendimientos.

80 De acuerdo con la temperatura de reacción y del disolvente empleado, es posible preparar polímeros con distintas proporciones en ambos monómeros con diferentes grupos funcionales a lo largo de su cadena principal, y cuyas propiedades cubren toda una gama de valores. Así para un mismo par de monómeros y variando únicamente la temperatura de reacción, el disolvente y el catalizador, se obtienen copolímeros cuyas temperaturas de



reblandecimiento presentan grandes diferencias y cuya cristali-
nidad varía del 0% (totalmente amorfo) hasta el 50%.

85 Con objeto de facilitar la comprensión del procedi-
miento de preparación de estos nuevos materiales, se describen
a continuación ejemplos prácticos del procedimiento seguido.

EJEMPLO 1

90 Sobre 100 ml. de benceno se añadieron 25 ml. de fenil-
lisocianato y 25 ml. de cloral. Sobre la mezcla, previamente en-
friada a -75°C por medio de una mezcla de nieve carbónica-ace-
tona, se añaden, bajo agitación y atmósfera de nitrógeno, 0,1 ml.
de una disolución saturada de butil litio en n-hexano. Se deja
reaccionar, observándose un aumento creciente de la viscosidad
95 del medio de reacción, seguido de la precipitación del políme-
ro. El polímero, una vez filtrado y lavado con una disolución
al 5% de ácido clorhídrico, en metanol, se seca a vacío durante
varias horas. El polímero así obtenido presenta una temperatura
de reblandecimiento de $275-290^{\circ}\text{C}$ y una cristalinidad del 50%.

100 EJEMPLO 2

Utilizando las cantidades dadas en el ejemplo 1 (100
ml. de benceno; 25 ml. de fenilisocianato y 25 ml. de cloral),
y añadiendo trietilamina como catalizador a la temperatura am-
biente, el polímero obtenido es completamente amorfo y presen-
ta una temperatura de reblandecimiento de 240°C aproximadamente.
105

EJEMPLO 3

Sobre 39 ml. de tetrahidrofurano, 3 ml. de fenilisocia-
nato y 36 ml. de acroleína, se añaden bajo nitrógeno 0,5 ml. de



110 una disolución saturada de cianuro sódico en dimetil formami-
da. Se deja reaccionar a la mezcla durante al menos 12 horas.
El medio de reacción vá experimentando un aumento en su visco-
sidad seguida de la aparición progresiva de precipitado. Di-
cho precipitado se recupera por filtración, seguida de repeti-
dos lavados con metanol y posterior secado a vacío. El copo-
115 límero obtenido arrojó un contenido del 61% en acroleína y 39%
de fenilisocianato. La exposición del copolímero resultante a
la luz y al aire convierten al mismo en un material entrecruza-
do, insoluble e infusible, es decir, termoestable.

R E I V I N D I C A C I O N E S

120 Se reivindica como de nueva y propia invención la
propiedad y explotación exclusiva de:

1) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIU-
RETANOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE MONOISOCIANATOS Y ALDE-
HIDOS", caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un
125 medio disolvente tal como hexano, tetrahidrofurano, dietiléter,
dimetilformamida, benceno o tolueno, y a temperaturas compren-
didas entre los 60°C y -100°C, y en presencia de catalizadores
de tipo aniónico como butillitio, sodio-naftaleno, métales alca-
linos, cianuros alcalinos y otros. El polímero así preparado se
130 recupera por precipitación o por filtración.

2) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIU-
RETANOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE MONOISOCIANATOS Y ALDE-
HIDOS", según reivindicación 1, y caracterizado además porque di-
cha copolimerización es aplicable a la reacción con prepolímeros
135 de uretano, formados por reacción de dos moles de diisocianato y
una mol de un diol, dando lugar a polímeros entrecruzados con



características elásticas, dependientes de las cantidades de al-
dehído empleadas así como del tipo y peso molecular del prepo-
límico de base.

140

3) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIU-
RETANOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE MONOISOCIANATOS Y ALDE-
HIDOS", según reivindicaciones 1 y 2, y caracterizado además por
que dicha copolimerización es aplicable para la obtención de co-
polímeros que llevan incorporados dobles enlaces libres, cuando
145 se utiliza acroleína como comonómero. Dichos copolímeros son
susceptibles de entrecruzamiento, bien por el oxígeno atmosféri-
co o bien por la incorporación de compuestos vinílicos y cata-
lizadores de tipo radical.

150

4) "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS POLIU-
RETANOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA DE MONOISOCIANATOS Y ALDE-
HIDOS", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y
reivindicaciones, que consta de 7 páginas escritas por una so-
la cara.

Madrid, 28 , marzo de 1.973

Juán Trull

