



414336

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 291-Sp.

F. C. 19-5-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C 086 // C 099; D 06M

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ESTABLES  
Y RESISTENTES A LA LUZ DE POLIURETANO-UREAS.

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de soluciones estables de elastómeros de poliuretano-úrea alifáticos, esencialmente lineales, segmentados, en disolventes poco polares, de volatilidad relativamente alta, así como a la

5.



obtención, a partir de tales soluciones, de láminas sólidas a la luz y revestimientos con elevadas temperaturas de plastificación.

- Ya se conoce la obtención en solución de poliuretanos esencialmente lineales a partir de compuestos polihidroxi de alto peso molecular, tales como poliésteres, diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, tales como hexametilendiisocianato, dicitclohexilmetanodiisocianato ó 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y agentes prolongadores de cadena, tales como etilendiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano ó 4,4'-dicitclohexilmetanodiamina. Como disolventes se pueden emplear amidas de alta polaridad, tal como la dimetilformamida. En especial, los poliuretanos a base de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y/o 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, se disuelven también en disolventes menos polares, tal como tolueno/isopropanol, lo que simplifica considerablemente la elaboración a revestimientos de tales soluciones de poliuretano, ya que se pueden evitar los disolventes de alto punto de ebullición, fisiológicamente inaceptables, tales como la dimetilformamida.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Debido a su constitución de diisocianatos (ciclo)alifáticos y componentes de diaminas (ciclo)alifáticas tales poliuretano-úreas, no se decoloran bajo la exposición a la luz y son considerablemente más estables que los poliuretanos comparables a base de diisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, difenilmetano-4,4'-diisocianato. Por lo tanto se emplean ventajosamente para la obtención de revestimientos textiles flexibles, o bien
- 25.
- 30.

414336



5. como capas superficiales sobre recubrimientos. A las buenas propiedades de solubilidad y estabilidad a la luz se opone, sin embargo, como propiedad típicamente desfavorable, la propiedad de una temperatura de plastificación relativamente baja y un punto de fusión relativamente bajo. Así, el reblandecimiento de tales poliuretano-úreas, comienza muy por debajo de 200° C, incluso hasta por debajo de 150° C, mientras que su punto de fusión se encuentra generalmente entre 180 y 210° C, incluso en los poliuretanos relativamente "duros" (elevado contenido en NCO en el prepolímero, por ejemplo un 5,5 % en peso). La baja zona de plastificación empeora, en los revestimientos, la solidez a la abrasión bajo calor y la solidez al planchado bajo calor, o bien el comportamiento en las prensas calentadas (por ejemplo, en el caso de cuero artificial).
10. Además, estos revestimientos muestran frecuentemente una elevada esponjabilidad en los disolventes de limpieza química, tales como, por ejemplo, percloroetileno.
15. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que se obtienen revestimientos de poliuretano sólidos a la luz, con zonas de plastificación y puntos de fusión considerablemente más elevados, así como estabilidad al percloroetileno mejorada, si como prolongadores de cadena se emplea 1,4-diaminociclohexano en determinadas mezclas estereoisómeras cis/trans, lo que simultáneamente conduce a un excelente comportamiento a la disolubilidad de las poliuretano-úreas formadas.
20. El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de soluciones estables y sólidas a la luz de poliuretano-úreas de prepolímeros
- 25.
- 30.

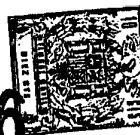


414336

con grupos isocianato en posición final y diaminas, en disolventes poco polares, caracterizado porque prepolimeros de

5. a. compuestos polihidroxilicos esencialmente lineales, con pesos moleculares de 500 a 5.000 aproximadamente,
- b. compuestos dihidroxi, en caso dado de bajo peso molecular y
- c. diisocianatos alifáticos, o bien cicloalifáticos, siendo la proporción molar entre los grupos hidroxilo e isocianato de 1 : 1,5 a 1 : 5 aproximadamente,
10. se hacen reaccionar, en un disolvente (mezcla) de hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos (en caso dado clorados) y alcoholes primarios, secundarios y/o terciarios, alifáticos y/o cicloalifáticos, con diaminas como prolongadores de cadena, siendo como mínimo 80 moles % del prolongador de cadena 1,4-diaminociclohexano con una proporción de isómeros cis/trans entre 10/90 y 60/40.
- 15.

- Los polímeros, obtenidos según la presente invención, funden por lo general solo en la zona entre
20. 250 y 270° C. y la plastificación previa comienza solo a unos 215 a 240° C. Mediante el empleo de los agentes prolongadores de cadenas, según la presente invención, se logra por lo tanto una mejora de las propiedades térmicas en unos 50 a 60° C. Además, los poliuretanos de la presente invención, son también muy sólidos a la luz y se pueden obtener con una composición muy estable a la hidrólisis, si se emplean dihidroxipolicarbonatos a base de hexanodiol como compuestos polihidroxilo de alto peso molecular. Mediante la incorporación de dioles de bajo peso molecular, conteniendo grupos terc.-amina, se logra una
  - 25.
  - 30.



ulterior mejora de la estabilidad a la luz, que sobrepasa el nivel de estabilidad en sí ya existente.

5. Si bien el empleo del trans-1,4-diaminociclohexano puro, como agente prolongador de cadena, conduce asimismo a productos con un punto de fusión muy alto, sin embargo, ha demostrado ser desventajoso que los poliuretanos así constituidos ya no se mantienen establemente disueltos en muchas de las mezclas de disolventes de la presente invención y que desde sus soluciones se pasa rápidamente a un estado pastoso, gelificado, que ya no es adecuado para una elaboración a revestimientos. Con cis-1,4-diaminociclohexano puro, el punto de fusión de los revestimientos de poliuretano baja de nuevo y se aproxima al comportamiento de los poliuretanos conocidos basados en prolongadores de diamina usuales, como arriba se ha indicado. También con 1,3-diaminociclohexano se halló un punto de plastificación más bajo.
- 10.
- 15.

20. Mediante el empleo según la presente invención de una mezcla cis/trans determinada de los 1,4-diaminociclohexanos estereoisómeros, se puede lograr una zona de plastificación y de fusión considerablemente mejorada de los poliuretanos, así como una suficiente solubilidad de estos poliuretanos en las mezclas de disolventes técnicamente preferentes, de volatilidad relativamente ligera y moderadamente polares.
- 25.

30. Simultáneamente, se logra una estabilidad a la luz considerablemente mejorada en comparación con los productos que se obtienen con los agentes prolongadores de cadena hasta ahora usuales.

- Los diaminociclohexanos enriquecidos en cis



representan un líquido y se pueden separar simplemente de la mezcla de isómeros; el compuesto trans de 1,4-diaminociclohexano es cristalino y se puede recristalizar fácilmente, por ejemplo, en éter de petróleo y obtenerse en forma pura. Una determinación de la proporción cis/trans se logra con ayuda de la espectroscopia de resonancia nuclear (aparato 220 MHz) a 2,836 ppm y 2,597 ppm.

Las proporciones cis/trans preferentes en el 1,4-diaminociclohexano, se encuentran en 50/50 a 15/85, y la zona más favorable aproximadamente en 40/60 a 20/80.

La obtención de las poliuretano-úreas, esencialmente lineales, se logra en forma en sí conocida. Compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, tales como dihidroxipoliésteres, -policarbonatos y -polilactonas, con pesos moleculares entre unos 500 y 5.000 (preferentemente, 800 a 3.000) y puntos de fusión inferiores a 60° C (preferentemente inferiores a 45° C.) se hacen reaccionar para formar el NCO prepolímero con los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos en una proporción molar NCO : OH de aproximadamente 1,5 : 1 hasta unos 5 : 1, preferentemente 2 : 1 a 3 : 1. (Si la proporción molar es superior a 2 : 1, entonces la mezcla terminada de reaccionar contiene, además del NCO-prepolímero, proporciones del diisocianato monómero. La expresión "prepolímero" deberá comprender a continuación también esta clase de mezclas).

Los poliésteres adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, los poliésteres de adipato de etilenglicol, de -hexanodiol-1,6, de -2,2-dimetilpropanodiol-, de -butanodiol-1,4-, o -1,2-propanodiol, o los copoliésteres de estos componentes. Pro-



- porcionalmente, pueden sustituir al ácido adípico en los poliésteres, por ejemplo, el ácido ftálico o isoftálico. Los tipos de ésteres policaprolactónicos que contienen la unidad ácido hidroxicapróico como componente constitutivo, son muy adecuados debido a su resistencia a la hidrólisis. Más adecuados aún, debido a su excelente estabilidad a la hidrólisis, son los dihidroxi-policarbonatos a base de 1,6-hexanodiol o los copolicarbonatos que, en lugar del ácido carbónico, contienen en pequeñas cantidades, aproximadamente 20 moles %, por ejemplo, de ácido adípico. También se pueden emplear las mezclas de los compuestos mencionados.
- 5.
- 10.

- En la obtención del prepolímero, se pueden emplear simultáneamente, además de los compuestos polihidroxi de alto peso molecular, también reducidas cantidades (aproximadamente 0,05 a 1 mol/kg de elastómero) de dioles de bajo peso molecular, con un peso molecular de 62 a unos 400, por ejemplo, etilenglicol, butanodiol-1,4, butanodiol-2,3; 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 ó N-estearil-N', N'-bis-oxietil-úrea. Tienen especial preferencia los dioles que llevan grupos amino terciarios, por ejemplo, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-metilamina, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-isopropilamina, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-terc-amilamina y bis-(3-aminopropil)-piperazina, ya que de esta manera en los poliuretanos, de por sí sólidos a la luz, que no se decoloran, se logra una mejora considerable de la estabilidad contra la pérdida de resistencia bajo exposición a la luz. Otros compuestos diólicos con grupos amino terciarios, adecuados para el procedimiento de la presente invención, se indican en las publicaciones de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



las solicitudes de patentes alemanas 1.495.830 y 2.058.502.

5. El componente isocianato preferente es el 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, en caso dado, mezclado con pequeñas cantidades (hasta aproximadamente 25 moles %) de otros diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, hexametileno-1,6-diisocianato; 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato; 4,8-dioxo-6,6-dimetil-undecano-1,11-diisocianato; diisocianato de éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de lisina, 1,4-diciclohexanodiisocianato y especialmente el 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato o el 3,3'-dimetil-4,4'-diciclohexilmetano-diisocianato (preferentemente en forma de la mezcla estereoisómera enriquecida cis/cis o bien cis/trans).

10.

15. Como agente prolongador de cadena se puede emplear el 1,4-diamino-ciclohexano con la proporción de isómeros cis/trans según la presente invención, por sí solo, pero también se podría emplear simultáneamente con otros compuestos conocidos, preferentemente amino funcionales, no debiendo ascender su contenido convenientemente a más de 20 moles % de los agentes prolongadores de cadena para que no se reduzca demasiado el punto de fusión de los poliuretanos. Preferentemente se agrega hasta unos 12 moles % de otros agentes prolongadores de cadena, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, hexametilendiamina, N-metil-bis-(3-aminopropil)-amina, bis-N,N'-(3-aminopropil)-piperazina, 1,3-ciclohexanodiamina, 4,4'-diciclohexilmetano-diamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano así como 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano. Prolongadores preferentes son etilendiamina, diciclohexilmetanodiamina y 1-amino-3-aminometil-

20.

25.

30.

414336



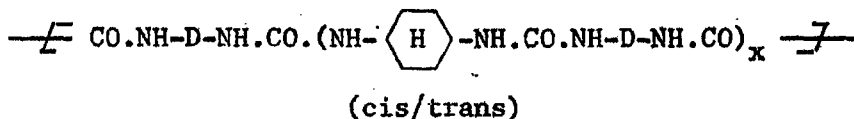
3,5,5-trimetilciclohexano.

5. En la forma usual se pueden emplear simultáneamente pequeñas cantidades de monoaminas o aminoalcoholes para la ruptura de cadenas de la poliadición o bien, triaminas, en reducidas cantidades, para aumentar la viscosidad.

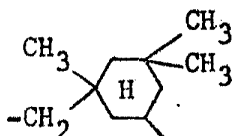
10. Las diaminas se hacen reaccionar con los NCO-prepolímeros, según el procedimiento de la presente invención, en cantidades preferentemente equivalentes o algo en exceso (por ejemplo, en proporciones molares NH<sub>2</sub> : NCO de 1 : 1 a 1,15 : 1). Debido a que se evita un exceso en NCO, tales soluciones son muy estables al almacenamiento. Los grupos amino libres se pueden hacer reaccionar además con di- y poliisocianatos en cantidades, como máximo, equivalentes (bajo aumento de la viscosidad) o bien con monoisocianatos (para eliminar los grupos amino finales).

15.

20. Los poliuretanos obtenibles según el procedimiento de la presente invención contienen "segmentos duros" típicos (de diisocianatos y diaminas) de la estructura:



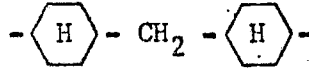
donde los grupos D son principalmente los restos



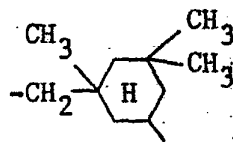


y x significa un número entre 1 y 5. Además D puede significar también un resto de un diisocianato (ciclo)alifático, por ejemplo, el resto hexametilénico o el resto dicitclohexilmetano.


5.



Tienen preferencia las estructuras que contienen el resto



10.

solo o en una proporción de como mínimo un 75 %. Si se aumenta aún apreciablemente la proporción de otros diisocianatos (ciclo)alifáticos (por ejemplo a un 50 % de dicitclohexilmetano), entonces las poliuretano-úreas son insolubles en los disolventes de la presente invención. El resto 1,4-diamino-ciclohexano -NH--NH- está contenido con una proporción de estereoisómeros cis/trans de

15.

10/90 a 60/40, preferentemente 15/85 a 50/50. Hasta aproximadamente 20 moles %, preferentemente hasta 12 moles %, pueden estar estos restos sustituidos por otras diaminas (ciclo)alifáticas, como agente prolongador de cadena.

20.

Los segmentos duros están por lo general enlazados a través de grupos uretano, con los así llamados "segmentos blandos" que se componen preferentemente de un dihidroxi-poliéster lineal, una -policaprolactona o un -policarbonato. En principio un segmento blando puede ser también un resto poliéster, pero la estabilidad a la luz de tales poliuretanos, sin estabilización específica, es

25.

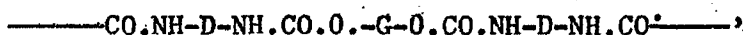
414336



reducida.

Mediante la incorporación de compuestos dihidroxi de bajo peso molecular en el prepolímero, se forman, además de las estructuras de segmento duro, también segmentos de la estructura tal como

5.



que están enlazados a los compuestos dihidroxi de alto peso molecular a través de grupos uretano y/o a los segmentos duros a través de grupos úrea. G es el resto del compuesto dihidroxi de bajo peso molecular, por ejemplo, un resto alquileo o cicloalquileo con hasta 13 átomos de carbono y, preferentemente, un resto N-alquilo-(alquileo)<sub>2</sub>, en el que el grupo alquilo primario, secundario o terciario contiene 1 a 12 átomos de carbono y el grupo alquileo de 4 a 10 átomos de carbono.

10.

15.

Como disolventes para las poliuretano-úreas esencialmente lineales, alifáticas, de las estructuras mencionadas, o bien para el procedimiento de la presente invención, son especialmente adecuados las mezclas de disolventes de hidrocarburos en caso dado clorados aromáticos, o clorados alifáticos con alcoholes primarios, secundarios, y/o terciarios alifáticos y/o cicloalifáticos. Los contenidos en materia sólida de las soluciones se encuentran entre un 5 y 40 % en peso, preferentemente entre un 15 y 35 % en peso.

20.

25.

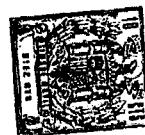
Como hidrocarburos se emplean en el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, clorotoluenos y mezclas de hidrocarburos de fracciones de petróleo o bien de sín-



- 5. tesis, que tienen preferentemente hidrocarburos aromáticos (por ejemplo Solveso-100 de Esso con un p. eb. de 156° a 178° C; punto de inflamación: 45° C.), como hidrocarburos alifáticos clorados, los compuestos tales como tricloroetileno o percloroetileno, como alcoholes, preferentemente los alcoholes C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>, tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, alcoholes amilicos primarios, secundarios o terciarios, alcoholes hexilicos primarios, secundarios o terciarios, terc.-butanol
- 10. o alcohol terc.-octílico así como alcohol diacetónico.

- 15. Excelentes propiedades de solubilidad las tienen las mezclas de tolueno o xileno con isopropanol, isobutanol o terc.-butanol. Las mezclas de disolventes (en proporciones cuantitativas hidrocarburo : alcohol de 1 : 10 a 10 : 1, preferentemente 1 : 3 a 3 : 1) tienen mejores propiedades de solubilidad que los componentes puros. Las mezclas de disolventes de puntos de ebullición más altos, tales como Solvesso/etilenglicolmonometiléter o Solvesso/etilenglicolmonoetiléter, tienen la ventaja de un punto
- 20. de inflamación más alto de la solución, pero, por otra parte, son, en la ulterior elaboración de las soluciones de polímero, más difíciles de retirar que los disolventes de fácil volatilidad.

- 25. A las soluciones se les puede agregar, antes de su elaboración, por ejemplo, antes de inyectar las soluciones, ulteriores disolventes como diluyentes para alcanzar la viscosidad baja necesaria. Por otra parte, mediante la inclusión de productos de alto punto de ebullición, se puede ajustar una velocidad deseada para la formación de películas. Ejemplos de tales disolventes mezcla-
- 30.



5. dos son: cloruro de metileno, tetrahidrofurano, dioxano, éster acético, metil-etil-cetona, acetato de amilo o, como producto de alto punto de ebullición, etilenglicol-monometiléteracetato, o también dimetilformamida en pequeñas proporciones.

10. A las soluciones de poliuretano se les pueden agregar, en forma en sí conocida, aditivos tales como estabilizadores, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes protectores contra la hidrólisis, absorbentes de rayos ultravioletas, colorantes solubles, pigmentos de colorantes de estructura orgánica o inorgánica, materiales de carga, negro de humo o pigmentos blancos, en la cantidad y forma usual para su modificación. Además, se pueden incorporar plastificantes o ulteriores sustancias solubles de alto peso molecular, tales como nitrocelulosa, éster y éter de celulosa y otros derivados, así como polímeros solubles o policondensados.

15. La aplicación de la poliuretano-úrea/-mezclas de disolventes para la formación de capas sobre los sustratos o portadores intermedios, se efectúa en forma arbitraria según procedimientos conocidos, tales como por ejemplo, por colada, aplicación con rasqueta, aplicación con brocha, cepillo, pulverización o impresión. Los recubrimientos textiles sobre, por ejemplo, vellones, tejidos o tricotados se pueden realizar en capas más gruesas con ajustes del poliuretano a relativamente "blando" (la blandura regulada por el contenido en NCO del prepolímero empleado en la obtención; por ejemplo 2,5 a 4,5 % en peso de NCO) en construcciones y estados de tratamiento ulterior arbitrarios (por ejemplo, superficies ásperas). Asi-

20.

25.

30.



mismo es posible una aplicación sobre portadores intermedios, por ejemplo, papeles, bandas de acero, o tejidos siliconizados, pudiéndose seguir elaborando las láminas formadas por adhesión o según el procedimiento de inversión.

5.

Un modo de trabajo preferente consiste en recubrir un tejido de algodón áspero con un peso de 220 a 240 g/cm<sup>2</sup> de la mercancía, por el procedimiento de inversión, con la solución de poliuretano, sobre una máquina de recubrimiento mediante cilindros rascadores. Para ello se aplica con la solución una capa de cobertura sobre un papel separador y, en una primera pasada, subiendo la temperatura de 80 a 120° C, se seca en los canales secadores de la máquina recubridora. La aplicación se efectúa aproximadamente con 40 a 50 g/cm<sup>2</sup> de sustancia sólida. En un segundo proceso de trabajo, se aplican las soluciones de elastómeros, diluidas con un 5 a 10 % de dimetilformamida o ciclohexanona, como capa adhesiva, sobre la capa de cubierta secada, el tejido se pega y la banda se vuelve a secar en el canal secador. El papel separador y el tejido pegado se enrollan por separado después de abandonar el canal secador. La aplicación total de poliuretano sobre el tejido asciende aproximadamente a 60 - 90 g/cm<sup>2</sup>. A las soluciones se les pueden incorporar aproximadamente un 10 a 20 % de pigmentos para darles los colores, en caso dado deseados.

10.

15.

20.

25.

30.

Los ajustes de poliuretano "más duros" (contenidos en NCO de aproximadamente un 4 a 7 % en peso en el prepolímero) se aplican preferentemente como capa de cobertura o acabado para recubrimientos textiles, de cue-

414336



ro, o de cuero sintético, por ejemplo, por espátula, pulverización o estampación y se liberan del disolvente por un breve calentamiento, por ejemplo, durante 3 minutos a 170° C.

5.

Ejemplo 1

Formación del NCO-prepolimero

1.200 partes de un 1,6-hexanodiol-policarbonato con un índice OH de 58,25 (peso molecular 1925) se agitan con 25,7 partes de N,N-bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-metilamina y, a 65° C, se mezcla con una solución de 405,8 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano en 408 partes de Solvesso-100 (mezcla de disolventes aromáticos con un punto de inflamación superior a 45° C - Fa. Esso) y a continuación, para la formación del prepolimero, la solución al 80 % se calienta durante 2 horas a 95° C. El contenido en NCO del prepolimero (calculado como sustancia sólida) asciende a un 5,28 %.

10.

15.

a) Prolongación de cadena con 1,4-diaminociclohexano  
(proporción: 36 % cis/64 % trans)

20.

25.

9,25 partes de 1,4-diaminociclohexano se disuelven en 371 partes de una mezcla de etilenglicolmonoetiléter / Solvesso-100 (proporción en peso 1 : 1) y en chorro delgado, bajo fuerte agitación, se introducen 155,5 partes de solución de prepolimero (102 equivalentes de NH<sub>2</sub> por 100 equivalentes de NCO). La solución homogénea altamente viscosa, al 25 %, obtenida tiene una viscosidad en solución de 1.050 Poise/20° C. Las propiedades de las películas coladas de esta solución (aplicación por rasqueta sobre placas de vidrio, ulterior evaporación del disolvente a unos 70 a 100° C) se han resumido en la Ta-

30.

414336

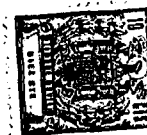


bla 1.

La solución muestra, también después de un almacenamiento durante varias semanas, un excelente comportamiento de fluidez.

5. Un acabado preparado de esta solución sobre láminas de cuero sintético es sorprendentemente estable contra las mezclas acuosas de alcohol, contrario a los poliuretanos cuyas cadenas han sido alargadas, por ejemplo, con etilendiamina o 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (véanse los ensayos comparativos). En la mezcla de disolventes del procedimiento de obtención, o bien en mezclas de tolueno/isopropanol, la sustancia se puede aún disolver limpiamente.
10. Para comprobar las propiedades del acabado se diluyen 100 partes de la solución PUR al 25 % (disuelta en Solvesso-100 : etilenglicol en proporción 1 : 1) con 50 partes de una mezcla de disolventes de un 50 % de etilenglicol, 25 % de tolueno y 25 % de isopropanol y con una rasqueta se aplica en un espesor de 12  $\mu$  por el procedimiento de inversión sobre tricotado recubierto de poliuretano. Después de secar durante 1 minuto a 140° C. y enfriar está seco el material acabado, muestra un brillo muy bonito, un tacto agradable y buenas solidez a la abrasión y a la flexión:
15. 300 frotos a 1 Kp de carga con el aparato VESLIC (según Farbechtheitsprüfungsblatt Suiza C 45.000) más de 100.000 flexiones según DIN 53.340.
20. El acabado es estable al frote con alcohol al 50 %; contra el alcohol al 98 % muestra una capacidad de resistencia muy moderada. La solidez a la luz, medida
- 25.
- 30.

414336



5. en la escala azul internacional de 8 escalones, es superior a 7. Una película fabricada de la solución de poliuretano, muestra, después de almacenar durante 4 semanas a 70° C. y una humedad relativa del aire de 98 %, aún un 94 % de la resistencia a la rotura original, lo que es excelente para los poliuretanos.

10. 100 partes de la laca del ejemplo 1 a, pero preparada en una mezcla de terc.-butanol y xileno (1 : 1), se disuelven en 300 partes de una mezcla de partes iguales de etilenglicol, dimetilformamida y tolueno y se tiñe con un colorante de pigmento de nitrocelulosa marrón claro, usual en el mercado. Esta solución se pulveriza sobre la superficie grabada de un cuero sintético (5-6 g. de sustancias seca / m<sup>2</sup>).

15. El cuero sintético se compone de un vellón de fibras de poliamida unidas con latex que lleva una capa superficial de poliuretano coagulado (unos 0,3 mm de espesor). Después de pulverizar y secar el acabado ha desaparecido totalmente el desagradable tacto gomoso. La superficie muestra un brillo bonito y una resistencia a la flexión, a los arañazos y a la abrasión. La resistencia de los acabados contra los hidrocarburos alifáticos es muy buena, la resistencia contra el alcohol concentrado solamente moderada.

20. b) Ensayo comparativo  
25. Prolongación de cadenas con trans-1,4-diaminociclohexano.

30. El trans-1,4-diaminociclohexano se obtiene por tratamiento de la mezcla semisólida cis/trans de a) con éter de petróleo, separación por succión de la proporción sólida y recristalización del isómero sólido en

414336



bencina con un punto de fusión de 65 a 67° C. y un contenido en isómeros trans de un 97 %.

5. 9,25 partes del isómero trans de 1,4-diaminociclohexano se hacen reaccionar con 155,5 partes de la solución del prepólimero de 1 a) (102 NH<sub>2</sub>/100 equivalentes NCO). Se obtiene una solución homogénea, altamente viscosa, al 25 %, que en el transcurso de pocos minutos se vuelve cada vez más pastosa y por esta razón se diluye con 132 partes de mezcla de Solvesso/etilenglicol a un contenido en materia sólida de un 20 %. La solución posee entonces una viscosidad de unos 1.500 Poise y en el transcurso de otros 30 minutos, a temperatura ambiente, pasa a un estado totalmente gelificado (sin propiedades de fluidez, grumoso). De la pasta se hace una aplicación, el disolvente se evapora y se mide el valor  $\eta_i$  en hexametilfosforoamida. El  $\eta_i = 0,85$  corresponde a un elastómero de poliuretano lineal, altamente polímero, usual. La gelificación no se debe, por lo tanto, a una reticulación sino solamente a un empastado. La sustancia tiene un punto de plastificación o bien de fusión muy alto (véase tabla 1), pero, sin embargo, en esta composición no es solvatable o soluble en los disolventes de arriba, sino solamente en disolventes altamente polares, tales como dimetilformamida.
- 10.
- 15.
- 20.
25. c) Ensayo comparativo  
Prolongación de cadena con 1,4-diaminociclohexano enriquecido en cis (75 % cis/25 % trans)
30. La prueba se obtiene por separación por decantación de las partes líquidas de la mezcla de estereoisómeros semisólida a temperatura ambiente del diaminoci-



clohexano y contenía según el análisis RMN un 74,8 % de isómeros cis y un 25,2 % de isómeros trans.

5. 9,25 partes del 1,4-diaminociclohexano enriquecido en cis, se hacen reaccionar con 155,5 partes de la solución de prepolímero de 1 a) a una solución homogénea, altamente viscosa al 25 % y se diluye a un contenido en materia sólida de un 20,4 %. Esta solución deja de estar homogénea y de fluir libremente después de un día y después de 2 días está empastada. Una parte de la solución  
10. se diluyó directamente después de su obtención a un 15 % y se colaron películas (véase tabla 1). El punto de plastificación se encuentra claramente mas bajo que en el ensayo 1 a).

15. d) Prolongación de cadena con una mezcla de 1,4-diaminociclohexano enriquecido en cis y trans-1,4-diaminociclohexano.

20. Se emplean partes iguales de isómero trans empleado en 1 b) (97 % trans / 3 % cis) y de la mezcla cis empleada en 1 c) (74,8 % cis / 25,2 % trans) para la prolongación de cadena con lo que se obtiene un contenido de un 61,6 % de isómero trans y un 38,4 % de isómero cis en la mezcla.

25. 9,25 partes del (38,4 % cis / 61,6 % trans)-1,4-diaminociclohexano se hacen reaccionar como en 1 a) con 155,5 partes de solución de prepolímero y dan una solución de elastómero homogénea, altamente viscosa, estable. Después de diluir una parte de la solución se preparan de ellas películas y se miden (véase tabla 1). Las propiedades de aplicación corresponden a las del ejemplo  
30. 1 a).



414336

e) Ejemplo comparativo

Prolongación de cadena con etilendiamina

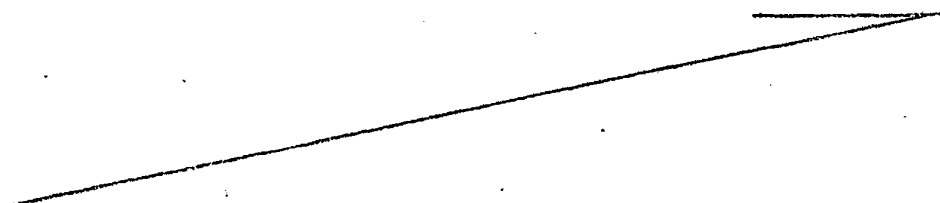
5. 3,25 partes de etilendiamina en 230 partes de Solvesso/etilenglicol (1 : 1) se mezclan con 107,5 partes de la solución del producto de adición previo de NCO (cantidades equivalentes) bajo agitación, con lo que se obtiene una solución homogénea, clara, con una viscosidad de 286 Poise/20° C. (c = 26,2 %). La solución se mantiene estable durante semanas. Las películas coladas de esta solución muestran las propiedades indicadas en la tabla 1.

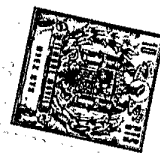
10. Es de destacar el bajo punto de fusión y de plastificación de estos elastómeros.

15. Las películas son, bajo exposición, considerablemente menos estables contra la pérdida de la resistencia que las películas según el ejemplo 1 a) si bien ambas películas no se decoloran bajo exposición en el ensayo xeno o en el fadeómetro.

20. Los revestimientos se plastifican muy fuertemente al ser tratados con alcohol o agua/alcohol (1 : 1) y son considerablemente dañados ya mediante un leve frote. Este comportamiento lo muestran también los revestimientos de poliuretanos que han sido sintetizados con 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano en lugar de con etilendiamina.

25.



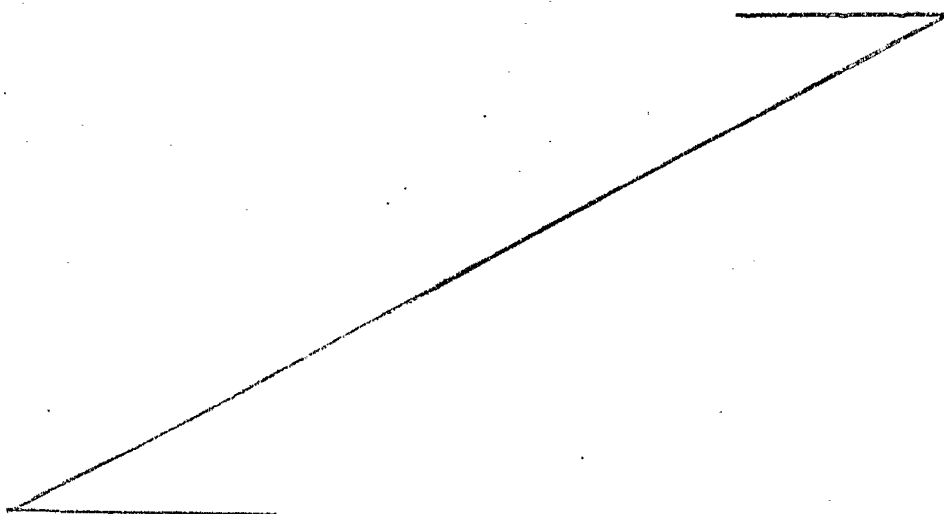


414336

Tabla 1

Propiedades de disolución y formación de película de las poliuretano-úreas según el ejemplo 1)

Ejemplo	1,4-diamino ciclohexano Proporción cis / trans %	Viscosi- dad de la solu- ción Poise / 20° C	Concentra- ción de la solu- ción (% en peso)	Valor $\eta_i$	Resis- tencia a la ro- tura g/ dtex
1 a)	36/64 %	1050	25	0,76	0,74
1 b)	3/97 % (Ensayo compara- tivo)	1500 (gelifica muy rápidamente)	20	0,85	no se pue de medir
1 c)	75/25 (Ensayo compara- tivo)	2000	20,4	0,88	0,84
1 d)	38,4/61,6	2500	20,5	0,96	0,80
1 e)	etilendiamina (Ensayo compara- tivo)	286	26,2	-	0,83



414336



Continuación de Tabla 1

Ejemplo	Alargamiento a la rotura %	HDT : (véase DOS 1770591)	Comportamiento a la fusión		Observaciones :
			Plastificación °C	Punto de fusión °C	
1 a)	447	143,5	> 235° C	> 260° C casi líquido	Solución estable
1 b)	no forma película	--	unos 260° C	(> 260°C)	Solución inestable, em-pasta inmediatamente
1 c)	471	124	> 215-220	> 239	Solución inestable, em-pasta al re- posar en un día
1 d)	481	154	> 230-245	> 260 líquido	Solución estable
1 e)	442	103	175-193	> 205 líquido	La lámina se daña al fro-tar con eta-nol

Ejemplo 2

Trabajando según el ejemplo 1, se prepara una solución de prepolímero con la única diferencia de que como disolvente se emplea tolueno (en lugar de Solvesso-100). La solución de prepolímero obtenida tiene un contenido NCO de un 5,32 % (referido a la materia sólida). Las reacciones prolongadoras de cadenas se efectúan en tolueno/iso-propanol (proporción en peso 1 : 1).

a) Prolongación de cadena con 1,4-diaminociclohexano (82,7 % trans/17,3 % cis)

5.

10.



5. 69,3 partes de 1,4-diaminociclohexano (17,3 % cis / 82,7 trans) se disuelven en 2.411 partes de tolueno/isopropanol (1 : 1) y se introducen y agitan 1.200 g. de la solución de prepolímero NCO de arriba (cantidad equivalente). La solución homogénea muestra una viscosidad de 680 poises. Después de un período de observación de un mes, la solución estaba aún fluida. Las propiedades de la película figuran en la tabla 2. Las propiedades de aplicación como acabado corresponden a los valores indicados en el ejemplo 1a). Sustituyendo sin embargo el tolueno por clorobenceno se obtienen asimismo soluciones de elastómero homogéneas, estables al almacenamiento, de las cuales se pueden obtener acabados con las características de propiedades indicadas en el ejemplo 1 a).
- 10.
15. b) Prolongación de la mezcla 1,4-diaminociclohexano/etilendiamina (90 : 10)
20. 5,18 partes del 1,4-diaminociclohexano empleado en 2 a) y 0,31 partes de etilendiamina al 98 % se disuelven en 235 partes de tolueno/isopropanol (1 : 1) y se agita con una cantidad aproximadamente equivalente del prepolímero NCO bajo formación de una solución homogénea de 270 Poises/20° C/25 % de contenido de materia sólida. La solución se mantiene estable durante el período de observación de 1 mes; las propiedades de las películas se indican en la tabla 2. El elevado punto de fusión de 2 a) se mantiene prácticamente.
- 25.
30. 2 c) Prolongación de la mezcla 1,4-diaminociclohexano/etilendiamina (80/20)
- Prolongando en igual forma con 20 moles % de etilendiamina como agente prolongador de cadena de Co



(4,62 partes de diaminociclohexano/0,62 partes de etilendiamina) se obtiene asimismo una solución homogénea, estable al almacenamiento, de 270 poises / 20°C / aproximadamente un 25 %.

5. 2 d) Prolongación de la mezcla 1,4-diaminociclohexano con 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (90/10)

Empleando 10 moles % de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano en lugar de la etilendiamina (5,18 partes de 1,4-diaminociclohexano según 2 a/0,86 partes de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano) y procediendo por lo demás como en el ejemplo 2 b), se obtiene una solución de elastómero homogénea, estable al almacenamiento, con una viscosidad de 380 Poises/20° C; c = 25 %. Propiedades de las películas: véase tabla 2.

10. 2 e) Prolongación de la mezcla de 1,4-diaminociclohexano con 1,3-diaminociclohexano (90/10)

En forma análoga, se hacen reaccionar 5,18 partes de 1,4-diaminociclohexano y 0,58 partes de 1,3-diaminociclohexano, para formar una solución homogénea, estable al almacenamiento (220 Poises / 20° C). Propiedades de la película: véase tabla 2.

20.

Tabla 2

Propiedades de disolución y formación de película de las poliuretano-úreas según el ejemplo 2.

25.

Ejemplo	1,4-diaminociclohexano. Proporción cis/trans 17,3/82,7 %	Viscosidad de la solución Poise / 20° C	Concentración de la solución	Valor $\eta_i$
2 a)	100 %	680	28	0,85

414336



Continuación de tabla 2

Ejemplo	1,4-diaminociclohexano. Proporción cis/trans 17,3 / 82,7 %	Viscosidad de la solución Poise/20°C	Concentración de la solución	Valor $\eta_i$
2 b)	90 % 1,4-diaminociclohexano 10 % etilendiamina	270	25	-
2 c)	80 % 1,4-diaminociclohexano 20 % etilendiamina	270	25	0,84
2 d)	90 % 1,4-diaminociclohexano 10 % 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano	380	25	0,85
2 e)	90 % 1,4-diaminociclohexano 10 % 1,3-diaminociclohexano	220	25	0,82

Ejemplo	Resistencia a la rotura g/dtex	Alargamiento a la rotura	Determinación de HDT según DOS 1770591 °C	Comportamiento a la fusión Plastificación °C	Punto de fusión (líquido) °C
2 a)	0,76	434	157	> 240	> 265
2 b)	0,73	425	147	> 235	> 255
2 c)	0,76	400	144	> 225	> 250
2 d)	0,80	443	153	>(220-)240	>260
2 e)	0,79	407	152	>(215-)240	>264



414336

Ejemplo 3

5. 600 partes del hexanodiol-policarbonato del ejemplo 1) se calientan con 138,5 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 185,5 partes de Solvesso-100, durante unos 220 minutos a 97° C, con lo que se obtiene una solución de prepolímero con un contenido de un 3,58 % de NCO (basado en la sustancia sólida).

10. a) Prolongación de cadena con 1,4-diamino-ciclohexano  
(17,3 % cis / 82,7 % trans)

15. 4,2 partes de diaminociclohexano se introducen en 233 partes de Solvesso/etilenglicol (1 : 1) y bajo agitación se introducen 107,5 partes de solución de prepolímero. Se forma una solución homogénea, estable al almacenamiento, con una viscosidad de 266 Poises/20° C.

20. Las películas de esta solución muestran un punto de fusión de 260° C. con previa plastificación a partir de unos 225 a 235° C. La plastificación es algo más fuerte que en el ejemplo 1, ya que el uretano tiene una constitución "mas blanda" (menos NCO, lo que quiere decir, menos segmentos duros).  $\eta_i = 0,70$  (véase tabla 3).

25. La prolongación de cadena se puede efectuar también en una mezcla de tolueno/isopropanol o bien xileno/terc. butanol (3 : 1 a 1 : 3), obteniéndose también soluciones estables.

3 b) Ensayo comparativo

Prolongación de cadena con etilendiamina o bien 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano

30. De forma análoga al ensayo 3 a), pero con 2,25 partes de etilendiamina al 95 % ( $\alpha$ ) o bien 6,25 partes de

414336



1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano ( $\beta$ ), se preparan soluciones de elastómero y se moldean a películas.

- 5. Estas películas de poliuretano muestran un punto de fusión mucho más reducido: con etildiamina 203° C, bajo fuerte plastificación previa a partir de 152° C, con 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano 214° C. con previa plastificación a partir de 178° C. Asimismo se observa una clara disminución de la resistencia bajo exposición. (Véase tabla)
- 10.

Tabla 3

Exposición en el Fade-o-meter de superficies de corte (ad ejemplo 3)

15.

Ejemplo Nº	Tiempo de exposición	Resistencia a la rotura g/dtex	Alargamiento a la rotura %	Modulo 300 % mg/dtex
3 a)	Original	0,69	487	219
	66 horas	0,57	445	210
	110 horas	0,50	474	188
	154 horas	0,25	360	163
3 b/ $\alpha$ (etilendiamina)	Original	0,64	450	168
	66 horas	0,22	452	87
	110 horas	0,17	422	79
	154 horas	no se puede medir	-	-
3 b/ $\beta$ (1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano)	Original	0,66	450	254
	66 horas	0,57	457	223
	110 horas	0,29	382	182
	154 horas	0,15	327	112

414336



Ejemplo 4

5. 1.500 partes de un copoliéster de ácido adipico-hexanodiol-1,6/2,2-dimetilpropanodiol-1,3, de peso molecular 1.670 (proporción molar de los glicoles 65/35), se calientan con 30,1 partes de N,N-bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-metilamina, 425,6 partes de 1-isocianato-3-isocianato-3,5,5-trimetilciclohexano y 485 partes de tolueno, durante 4 horas a 100 - 110° C. La solución de prepolímero muestra después un contenido en NCO de un 3,34 % de NCO (referido a la materia sólida).

10. 38,9 partes de 1,4-diaminociclohexano (17,3 % cis/82,7 % trans) se disuelven en 1.961 partes de tolueno/isopropanol (1 : 1) y se agita intensamente con 1.075 partes de solución de prepolímero. Después de diluir la solución altamente viscosa a un 25 %, la solución de elastómero homogénea tiene una viscosidad de 390 Poises/20° C.

15. Las películas muestran buenas propiedades mecánicas, un punto de fusión de 260° C. y una plastificación de unos 222 a 235° C.

20. Después de colar la solución a una lámina reversible, se pueden determinar en la lámina clara, libre de pegajosidad, las siguientes propiedades:

25. Dureza Shore: 86, resistencia a la rotura: 600 kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento a la rotura: 580 %, resistencia a la rotura después 66 horas de exposición en el fadeómetro: 290 kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento: 670 %; después de exposición durante 400 horas en el fadeómetro 250 kg/cm<sup>2</sup>, 660 % de alargamiento. Después de una hidrólisis de 7 días a 70° C con una humedad relativa del aire de un 95 %, se mantiene una resistencia a la rotura de 540 kg/cm<sup>2</sup> con un alarga-

30.

414336



miento de un 470 %; después de 14 días: 410 kg/cm<sup>2</sup> con un alargamiento del 620 %.

Ejemplo 5

5. 800 partes de un policarbonato de hexanodiol de peso molecular 1.925, 15,78 partes de N,N-bis-(β-hidroxi-propil)-metilamina, 208,8 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 257 partes de tolueno, se calientan a 110 - 115° C hasta que el contenido en NCO de la solución de prepolímero, haya bajado a un 3,365 % de NCO (referido a la materia sólida). Se mezclan 36,6 partes de 1,4-diamino-ciclohexano (30 % cis / 70 % trans), con 1.958 partes de tolueno/isopropanol (1 : 1) y 1.000 partes de la solución de prepolímero de NCO de arriba, con lo que se obtiene una solución de elastómero homogénea, clara, estable al almacenamiento. La película comienza a plastificar más fuertemente a unos 220° C y se vuelve líquida a temperatura superior a 260° C. Propiedades: véase tabla 4.
- 10.
- 15.

20. La comprobación de las propiedades mecánicas de las láminas que se elaboraron según el procedimiento de inversión da los siguientes valores (al lado se indican como comparación los valores de una sustancia compuesta en forma similar que se alargó con 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano):

	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ensayo comparativo</u>
Microdureza	82	84
Resistencia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	570	480
Alargamiento a la rotura %	370	340

414336



	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ensayo comparativo</u>
7 días de hidrólisis a 70° C. y 95 % humedad relativa del aire		(Resistencia/Alargamiento)
	525/390	450/420
14 días de hidrólisis igual		
	510/380	440/380
400 horas de exposición Xeno		(Resistencia/Alargamiento)
	470/410	315/380
Esponjamiento en percloroetileno	26 %	90 %

Las soluciones según el ejemplo 5 dan recubrimientos de poliuretano altamente resistentes, estables a la hidrólisis y a la luz, que tienen un esponjamiento muy reducido y por lo tanto una elevada estabilidad a la limpieza.

5.

Ejemplo 6

720 partes del hexanodiol-policarbonato empleado en el ejemplo 1 y 80 partes de un poliéster de ácido adípico-hexanodiol-1,6/2,2-dimetilpropanodiol-1,3 de la composición según el ejemplo 4, se calientan con 194,5 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 57 partes de dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato (proporción molar de las diisocianatos 80 : 20) en 265 partes de tolueno durante 160 minutos a 95 - 98° C, con lo que se obtiene un NCO-prepolimero con un 5,44 % de NCO (referido al contenido de materia sólida).

10.

15.

13,45 partes de 1,4-diaminociclohexano (mezcla 36/64 cis/trans) y 4,48 partes de dicitclohexilmetano-



5. 4,4'-diamina (97,7 %), proporción molar de las diaminas 85 : 15, se disuelven en 604 partes de tolueno/isopropanol (1/1) y se mezclan con 259 partes de la solución de prepolimero de NCO arriba indicada, obteniéndose una solución de elástomero altamente viscosa (860 Poises) que, después de diluir a un 21 % muestra una viscosidad de 95 Poises y se puede secar a películas claras.

10. El punto de fusión de las películas es de 265° C, plastifica a partir de 235 a 240° C. De la solución se obtienen acabados muy flexibles, muy estables a la flexión y resistentes a la hidrólisis.

15. Prolongando la solución de prepolimero de NCO de arriba con cantidades correspondientes de etilendiamina o 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, se forman películas que funden a menos temperatura.

20. Si se intenta sintetizar una solución de producto de adición previo de NCO a base de una mezcla de 50/50 moles % de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano/diciclohexilmetanodiisocianato y la solución se prolonga en tolueno/isopropanol, como arriba con el 1,4-diaminociclohexano, se obtiene una solución que ya no es estable, que empasta muy rápidamente y que no se puede aplicar.

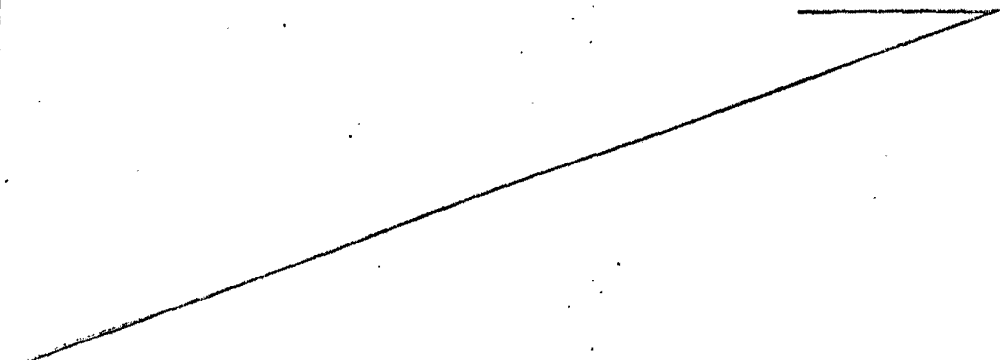




Tabla 4

Propiedades de disolución y formación de película de las poliuretano-úreas según ejemplo 3 a 6.

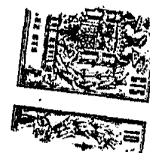
(Tipo de recubrimiento "mas blando" - aproximadamente 3,5

5. % de NCO en el prepolímero)

Ejemplo	1,4-diamino-ciclohexano Proporción cis / trans	Viscosidad de la solu- ción Poise/20°C	Concen- tración de la solución	Valor $\eta_i$	Resisten- cia a la rotura g/dtex
3 a)	17,3/82,7	266	26,2	0,70	0,69
3 b)	Ensayos compa- rativos con etilendiamina 1-amino-3-ami- nometil-3,5,5- trimetilciclo- hexano	90	26,2	-	0,64
		165	26,2	-	0,66
4 )	36/64	390	25	-	0,74
5 )	30/70	260	28	0,81	0,82
6 )	36/64	860	25	-	0,68

Ejemplo	Alarga- miento a la ro- tura %	Determina- ción de HDT según DOS 1770591 °C	Comportamiento a la fusión Plastifica- ción °C	Punto de fu- sión (liqui- do) °C	Disolvente
3 a)	487	150	>(225-)235	260	Solvesso-100/ etilenglicol (1:1)
3 b)	450	69	ab 152	203	Solvesso-100/ etilenglicol (1:1)
	450	106	ab 178	214	Solvesso-100/ etilenglicol (1:1)

414336



Continuación de tabla 4

Ejemplo	Alargamiento a la rotura %	Determinación de HDT según DOS 1770591 °C	Comportamiento a la fusión Plastificación °C	Punto de fusión (líquido) °C	Disolvente
4 )	525	118	> 222-235	260	Tolueno/isopropanol
5 )	436	117	> 220	260	Tolueno/isopropanol
6 )	464	154	> 240	> 260	Tolueno/isopropanol (Prepolímero: 5,44 % NCO tipo "Finish")

Ejemplo 7

Formación de prepolímero de NCO

5. Se hacen reaccionar 1.300 partes del hexanodiol-policarbonato, descrito en el ejemplo 1, y 145 partes del copoliéster según el ejemplo 4, con 339 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 446 partes de tolueno, a unos 98° C, para dar un prepolímero de NCO con un contenido en NCO de un 3,60 % (referido a la materia sólida).

10. Reacción con diaminociclohexano en percloroetileno/isopropanol como disolvente

15. Se disuelven 8,48 partes de diaminociclohexano (36/64 cis/trans) en una mezcla 1 : 1 de percloroetileno e isopropanol (570 partes) y se agita con 205 partes de la solución de prepolímero de arriba hasta que la viscosidad de una solución al 22 % aproximadamente haya ascendido a 340 Poises.



Mediante adición de unas 0,7 partes de isocianato de butilo se eliminan los grupos finales amino en exceso.

Reacción en tricloroetileno/isopropanol como disolvente

5. Se disuelven 4,24 partes de diaminociclohexano (36/64 cis/trans) en 207 partes de tricloroetileno y 89 partes de isopropanol y se agita con 107,5 partes de la solución de prepolímero de NCO de arriba, bajo formación de una solución homogénea, clara, de 293 Poises/ c = 22 %.
10. A partir de las soluciones de elastómeros, se obtienen láminas claras, altamente elásticas, que después de su aplicación sobre tejido de algodón dan un tacto blando, libre de pegajosidad. Los recubrimientos son muy resistentes a la hidrólisis.
15. NOTA
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 4 de mayo de 1972, bajo el número P 22 21 798.7; 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 PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ESTABLES Y RESISTENTES A LA LUZ
25. DE POLIURETANO-UREAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 30.



5. 1.- Procedimiento para la obtención de soluciones estables y resistentes a la luz de poliuretano-úreas, a partir de prepolímeros, con grupos isocianato terminales, y diaminas, en disolventes poco polares, caracterizado porque prepolímeros de
- a) compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, con pesos moleculares de 500 a 5.000 aproximadamente,
- b) compuestos dihidroxi, en caso dado de bajo peso molecular y
10. c) diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos, siendo la proporción molar entre grupos hidroxilo e isocianato entre 1 : 1,5 y 1 : 5 aproximadamente, se hacen reaccionar, en un disolvente (o en una mezcla de disolventes) de hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos (en caso dado clorados), y alcoholes primarios, secundarios y/o terciarios,
15. alifáticos y/o cicloalifáticos, con diaminas como prolongadores de cadena, siendo como mínimo 80 moles % del prolongador de cadenas 1,4-diamino-ciclohexano con una proporción de isómeros cis/trans entre 10/90 y 60/40.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto polihidroxi de alto peso molecular se emplean dihidroxi-poliésteres, -policarbonatos y -polilactonas.
25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la formación de los prepolímeros se emplean dioles de bajo peso molecular con un grupo amino terciario.
30. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de isocianato contiene como mínimo 75 moles % de 1-isocianato-3-isociana-
- pe*



tometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

5.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la prolongación de cadena la proporción molar de isocianato a grupos amino se encuentra entre 1 : 10 y 1 : 1,15.

6.- Procedimiento para la obtención de soluciones estables y resistentes a la luz de poliuretano-úreas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 3 MAYO 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. p. Firmado por L. García Fernández