



Int. Cl. C08L, C08J // D06N

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 802-Sp.

**429815**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTRUCTURAS LAMINARES  
MICROPOROSAS PERMEABLES AL VAPOR DE AGUA

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-  
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alema  
na.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento  
para la obtención de estructuras laminares microporosas por  
coagulación de soluciones de poliuretano o bien poliúrea.

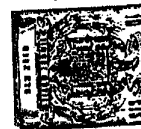
La mejora se logra porque se emplean soluciones que  
5 contienen poliuretan(ureas) con unidades estructurales de poli



siloxano. Ya se conocen una serie de procedimientos para la obtención de recubrimientos permeables al vapor a partir de soluciones de poliuretanos (por ejemplo, en dimetilformamida) por coagulación con no disolventes (por ejemplo, agua). La estructura microporosa deseada de los polímeros se deberá lograr aquí, en cada caso, manteniendo unas condiciones muy determinadas ya fijadas durante el proceso de coagulación.

El empleo de las soluciones de poliuretano y poliuretánurea en disolventes altamente polares, tales como dimetilformamida o dimetilacetamida (en caso dado empleando simultáneamente otros polímeros, tales como cloruro de polivinilo o poliacrilonitrilo) para la obtención de películas, revestimientos sobre tejidos o como adhesivos para los vellones de fibras, eliminándose el disolvente por tratamiento con agua, glicerina u otros líquidos que sean miscibles con los disolventes altamente polares mencionados, pero incompatibles con los poliuretanos, se describen por primera vez en la patente alemana 888 766. Allí se menciona también ya el empleo simultáneo de otros disolventes que, por lo general, son no disolventes para el poliuretano (por ejemplo, cloruro metilénico, acetona o benceno).

En un gran número de ulteriores publicaciones se indican etapas de procedimiento especiales para obtener, con más o menos seguridad, productos de procedimiento de estructura microporosa. Así, en la patente alemana 1 110 607, se propone, por la coagulación de poliuretanos a base de poliéster, al exponer las soluciones de poliuretano higroscópicas (como disolvente sirve aquí, por ejemplo, dimetilformamida) a los efectos de una atmósfera que contiene vapor de agua, en caso dado puesta en circulación, que tiene una humedad relativa



de un 15 a 100 % a una temperatura del termómetro seco de 10 a 38°C. Debido a la absorción de agua por la higroscopia del disolvente comienza el poliuretano a salir de la solución por la superficie, posiblemente bajo preformación de la estructura microporosa. Al colocar las películas o revestimientos previamente gelificados de esta manera en agua, se elimina totalmente de la película el disolvente higroscópico bajo coagulación de la solución.

El modo de trabajo según la publicación alemana DAS 1 110 607 exige una atmósfera exactamente acondicionada con respecto a su humedad y largos tiempo de exposición en esta atmósfera húmeda. Los resultados, sin embargo, no son casi producibles industrialmente. Evidentemente, además, solo se pueden elaborar poliéteruratanos.

Si se suprime la gelificación previa por los efectos de la atmósfera húmeda arriba descrita se obtienen o bien películas transparentes e impermeables o películas de poros bagtos, no homogéneas, que son inservibles para la finalidad intencionada.

La publicación alemana DOS 1 444 163 indica un procedimiento algo modificado mediante adición de proporciones más pequeñas de no disolventes (por ejemplo, agua) se lleva la solución de poliuretano primeramente al estado del comienzo de la separación de fases, es decir, a una forma ligeramente turbia, en forma de dispersión, antes de que (después de aplicar en forma superficial) se coagule directamente, esto es, sin gelificación previa en atmósfera húmeda, por inmersión en el no disolvente.

Al trabajar según la publicación alemana DOS 1444163 es difícil hallar la cantidad correcta de no disolvente para



la obtención de las dispersiones coloidales. El procedimiento emplea, además, productos de partida en un estado inestable: las propiedades de la dispersión varían con el tiempo y en dependencia de la temperatura y de la humedad, pasando las dispersiones de elastómero a un estado pastoso ya no llanamente conformable.

En la publicación alemana DOS 1 444 165 se indica otro procedimiento según el cual la solución de polímero, sin previa gelificación, por coagulación directa en una mezcla de no disolvente y disolvente (por ejemplo, dimetilformamida/H<sub>2</sub>O en una proporción de mezcla entre 10 : 90 y 95 : 5) se pueden transformar en láminas microporosas.

El modo de trabajo según la publicación alemana DOS 1 444 165 exige tiempos de coagulación prolongados, especialmente para baños con mucho disolvente, ya que el poliuretano coagula solo lentamente. Por lo tanto, se reduce considerablemente la capacidad de una instalación de producción dada.

Según una ulterior variante, que se describe en la patente belga 624 250, se le agrega a la solución de poliuretano tanto no disolvente de manera que el polímero se separe como gel. Sólo entonces se aplica este gel sobre un sustrato y se coagula con no disolvente (agua) a una estructura microporosa. Trabajando de esta manera es, sin embargo, industrialmente difícil separar el gel y elaborarle a un revestimiento homogéneo.

La publicación alemana DAS 1 238 206 se indica que una coagulación directa de soluciones de elastómero conduce a estructuras microporosas, si los sustratos recubiertos se coagulan en baños que se han calentado hasta las proximida-



des del punto de ebullición del líquido del baño, por ejemplo, en agua caliente de 95°C.

Resultados algo mejores se logran, si también la gelificación previa se efectúa a temperatura más elevada. Así, la publicación alemana DOS 2 025 616 describe un procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas en las que una capa delgada de solución de poliuretano se expone a una atmósfera de vapor de agua de como mínimo un 50 % de humedad relativa, a temperaturas por encima de 65°C, a continuación se retira la cantidad principal del disolvente en baños de coagulación acuosos y después se seca.

Según la publicación DUS 2 125 908 se conduce por encima de una capa de una solución de poliuretano vapor de agua a una temperatura entre 101°C y 190°C hasta que el contenido en disolvente orgánico en la capa haya bajado a menos de un 50 % en peso y la capa se haya transformado en una estructura laminar sólida, microporosa, mecánicamente estable. Este procedimiento tiene especialmente la ventaja de que en breve tiempo, y en una sola etapa de procedimiento, de una solución de poliuretano se forma un producto final microporoso.

El amplio estado actual de la técnica, acabado de describir, permite suponer que en principio debiera ser posible obtener, bajo condiciones de procedimiento arbitrarias (temperatura, proporción entre disolvente-agente de precipitación, tiempo de gelificación previa, paños de coagulación) de las soluciones de poliuretano, por coagulación, películas o bien revestimiento de estructura microporosa. En la práctica se ha demostrado, sin embargo, que todos los procedimientos mencionados dan solo con reducida seguridad, y solo con el empleo de soluciones de polímero en cada caso muy determinada, unos



productos finales utilizables, especialmente cuando el procedimiento se ha de trasladar desde el laboratorio a una producción en escala industrial. Ya reducidas modificaciones en la combustión química del poliuretano conducen frecuentemente, bajo condiciones de procedimiento por lo demás idénticas, a estructuras laminares homogéneas, transparentes e impermeables al vapor de agua. A este respecto han demostrado ser especialmente sensibles los poliésteres o bien poliésteres que llevan grupos hidroxilo en posición final, de alto peso molecular, empleados para la sintetización del poliuretano. En muchos casos se forman, hasta al emplear distintas cargas de los mismos productos de partida, unas veces productos de procedimiento microporosos y otras veces homogéneo. Por lo tanto, también los tipos básicos utilizables de poliésteres o bien poliésteres han de ser comprobados, de partida en partida, y seleccionados con respecto a la coagulabilidad de la solución de poliuretano terminada. Como criterios para la calificación de los componentes de partida no se pueden emplear sin embargo los parámetros usuales, tales como peso molecular, índice  $\eta_{inh}$ , etc. ya que frecuentemente productos, aparentemente totalmente idénticos, conducen a unos comportamientos de la coagulación de la solución de poliuretano totalmente distintos. Se precisa, por lo tanto, preparar en cada caso muestras de las soluciones de elastómeros y de su coagulación en escala industrial para hallar las condiciones de procedimientos necesarias en este caso especial; en la mayoría de los casos, a mantener dentro de los límites muy estrechos. Muchos preparados conducen sin embargo en todos los casos a láminas parcialmente microporosas o transparentes.

Hasta ahora no se ha podido hallar una explicación para estos efectos sorprendente. A pesar de muchos esfuerzos



no se han logrado hasta ahora descubrir los componentes perturbadores en las materias primas o en las soluciones de elastómeros que evitan la coagulación a productos microporosos.

5 Frecuentemente se ha propuesto también agregarles a las soluciones de polímero, para mejorar la coagulabilidad, determinados agentes auxiliares de la coagulación. Así describen la publicaciones alemanas DAS 1 270 276, DOS 1 694 171 y DOS 1 769 277 procedimientos para la obtención de estructuras laminares permeables al vapor de agua según las cuales se  
10 coagulan soluciones de 90 a 70 partes en peso de poliuretanos libres de grupos NCO o bien poliureas y 10 a 30 partes en peso de poliuretanos de alto peso molecular, catiónicos, esencialmente lineales, que contienen 0,5 a 2,0 % en peso de átomos de amonio-nitrógeno cuaternarios, en caso dado después  
15 de gelificar en aire húmedo con agua, o bien una mezcla de agua y disolvente. Además de los poliuretanos cationicos, estas soluciones pueden contener, como ulteriores reguladores de la coagulación curtientes aniónicos.

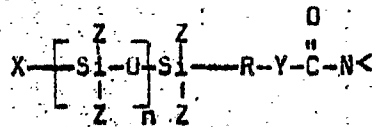
El empleo simultáneo de tales agentes auxiliares de la coagulación conocidos aportan, en efecto, mejoras apreciables con respecto a la coagulación de las soluciones de poliuretano, ante todo en los preparados en escala de laboratorio. Al trasladar a la escala de producción, sin embargo, se mantienen las dificultades arriba descritas. La coagulación es  
20 tan distinta entre carga y carga del poliuretano que hay que seguir sometiendo cada solución de elastómero, antes de su empleo, primero a una comprobación con respecto a su utilización en gran escala.

30 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la posibilidad de selección con respecto a las partidas de materias



5 primas se puede aumentar considerablemente, que se puede simplificar la obtención de las soluciones de elastómeros y desarrollar el procedimiento de coagulación en forma reproducible con seguridad, si las soluciones de poliuretano a coagular contienen determinados poliuretano-polisiloxan(ureas).

10 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas, permeables al vapor, por coagulación de soluciones de poliuretano(úrea) higroscópicas, que en caso dado contienen dispersiones de poliuretano(úrea), caracterizado porque las soluciones de poliuretano(urea) contienen productos con la unidad estructural



15 donde n es igual o mayor a 2, preferentemente un número entre 5 y 100,

Z significa restos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-arilo, síloxilo o siloxanilo, preferentemente un grupo metilo, o -R-Y-C(=O)-N<, donde los grupos Z pueden ser iguales o también distintos, preferentemente, sin embargo, solo uno de los sustituyentes Z enlazado con un átomo de Si, representa el grupo -R-Y-C(=O)-N<,  
20 R significa un resto alquileo, conteniendo en caso dado hetero átomo,

Y significa -NH-, -O- ó -S- y

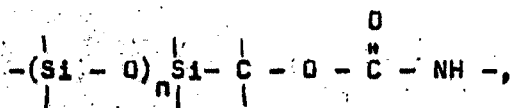
X significa Z

25 y el contenido en secuencias de siloxano en la lámina de poliuretano microporosa asciende en total a 0,1 - 20 % en peso, preferentemente 0,3 a 5 % en peso.



Un efecto especialmente sorprendente del procedimiento de la presente invención es que ya la presencia de cationes muy reducidas de secuencias de siloxano incorporadas en las moléculas de poliuretanas (a partir de unos 0,10 % en peso, referido al peso en seco de la lámina a fabricar), es suficiente para regular la coagulación de las soluciones de poliuretano hasta ahora no elaborables y estabilizar la estructura de poros, de manera que se formen estructuras laminares con microporosidad satisfactoria.

Aquí es esencial que los grupos de siloxano estén químicamente incorporados en el poliuretano a través de puentes de carbono, por ejemplo, según la fórmula



Si se emplean, como comparación, siloxanos organofuncionales no reaccionados con isocianatos, ó si en la obtención de los poliuretanos se emplean aceites de polisiloxano, (siliconas) que no reaccionan con isocianatos, entonces se siguen formando, si es que llegan a formarse, solo unas estructuras celulares irregulares. La tendencia a la migración de los aceites de silicona hace, además, imposible la aplicación unitaria de los acabados usuales sobre el producto final.

Técnicamente insatisfactorios, como reguladores de la coagulación de las células, son además los compuestos de silicona conocidos como estabilizadores de la espuma de poliuretano, ya que en la desgasificación necesaria de las soluciones de poliuretano-elastómero originan una excesiva espumación de larga duración y, en la mayoría de los casos, no son solubles en agua. Durante el proceso de coagulación se



extraería por lavado como mínimo una parte de los compuestos de silicona y molestan en la recuperación del disolvente orgánico, por ejemplo, de la dimetilformamida.

Según la presente invención es preferible sintetizar la cantidad principal del poliuretano (aproximadamente un 50 a 99,5 % en peso, preferentemente 75 a 99,5 % en peso) en forma libre de grupos de siloxano y agregar a la solución de poliuretano, poco antes de la coagulación, aproximadamente un 0,5 a 50 % en peso, preferentemente 0,5 a 25 % en peso de un poliuretano, en caso dado en forma disuelta o como dispersión conteniendo agua, con una cantidad correspondientemente alta de secuencias de siloxanos incorporadas (de manera que el contenido de siloxano en la solución de polímero a coagular sea como mínimo aproximadamente a un 0,1 % en peso, referido a la proporción en sólidos). Tales siloxano-poliuretanos tienen un contenido en grupos siloxano de, preferentemente, un 1 a 60 % en peso, con especial preferencia de un 10 a 50 % en peso, y un peso molecular de 5.000 a 30.000, preferentemente superior a 10.000.

Como poliuretanos libres de grupos siloxano son adecuados, en el procedimiento de la presente invención, un gran número de compuestos obtenibles según los más distintos métodos, conteniendo, sin embargo, todos la agrupación uretano típica (véase Ullmann, Enziklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 14, página 338 a 363). Se pueden emplear, por ejemplo, poliuretanos en el sentido más estrecho, que se obtienen de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, dialcoholes y diisocianatos según el procedimiento de una o de varias etapas (a través de productos previos de NCO). Por ejemplo, se pueden reaccionar poliésteres o poliéteres con un exceso de diisocianatos a productos previos de NCO y prolon-



gar la cadena de éstos, a continuación, con compuestos diol, tales como butandiol-1,4, N--metil-dietanolamina, hidroquinón-bis-(hidroxietiléter) o tereftalato de bis-hidroxietilo, en cantidad equivalente o ligeramente en defecto, pudiéndose trabajar tanto en fusión como también en disolventes. Pero también se pueden reaccionar los componentes, en un proceso de una sola etapa, directamente a los elastómeros y disolver éstos a continuación en disolventes altamente polares.

Especialmente adecuados son también las poliuretanas tal y como se describen como "componente A" en la publicación alemana DAS 1 270 276.

Para su obtención se pueden hacer reaccionar compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, esencialmente lineales, con grupos hidroxilo en posición final, con un peso molecular entre 400 y 5.000 y, en caso dado, ulteriores diálcoholes de bajo peso molecular, aminoalcoholes o diaminas, con un exceso en diisocianatos, primeramente a un producto previo con grupos isocianato en posición final y hacer reaccionar éste, a continuación, con agua o con compuestos bifuncionales, que contienen ligado como mínimo uno de sus átomos de hidrógeno, reactivos con respecto a los isocianatos, con átomos de nitrógeno. Debido a la reactividad considerablemente superior en comparación con los dioles y la velocidad de reacción de estos agentes prolongadores de cadena se realizará la reacción preferentemente en disolventes altamente polares, hidrosolubles, con un punto de ebullición superior a 100°C.

La obtención de tales uretan(úreas) y sus soluciones ya se ha descrito, por ejemplo, en las patentes alemanas 888 766, 1 123 467, 1 150 517, 1 154 937, en las publicaciones alemanas DAS 1 161 007, 1 183 196, 1 866 618, en las pa-



tentes belga 649 619, 646 637, 658 363, 664 344, 664 346, 666 208, en las patentes francesas 1 380 082, 1 371 391, 1 383 077, y en las patentes US 2 929 803, 2 929 804, 3 040 003.

5                   Compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, de alto peso molecular, con grupos hidroxilo en la posición final, que son adecuados para la obtención de poliuretanos elastómeros son, por ejemplo, poliésteres, poliésteramidas, poliéteres, poliacetales, policarbonatos o poli-N-alquiluretanos o sus mezclas, también aquellos con grupos éster, éter, amida, uretano o N-alquiluretano con peso moleculares entre 400 y 5.000 y puntos de fusión preferentemente entre + 60 y - 50°C. Sean especialmente mencionados los poliésteres de ácido adípico y dialcoholes, o mezclas de dialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butandiol-1,4, 2,2-dimetilpropan-10                   diol-1,3, hexandiol-1,6 o bis-hidroximetilciclohexano. Tienen preferencia los dioles, o las mezclas de dioles, con 5 o más átomos de carbono, debido a la buena estabilidad a la hidrólisis de los poliésteres de ellos obtenidos. Asimismo son adecuados los poliésteres que se obtienen por condensación de caprolactona y aminas o dioles, tales como hexandiol-1,6 con estrecha distribución del peso molecular. Láminas microporosas, especialmente buenas, con excelentes propiedades de superficie y buena permeabilidad al vapor de agua, se derivan de los copoliésteres que se han obtenido de un 90 - 60 % en peso de ácido adípico y 10 a 40 % en peso de ácido terftálico y de un diol, preferentemente etilenglicol, butandiol-1,4, neopentilglicol y/o hexandiol-1,6.

30                   Una resistencia a la hidrólisis especialmente grande de los poliuretanos se puede lograr si, como compuestos po



5       lihidroxílicos de alto peso molecular, se emplean dihidroxipolicarbonatos a base de 1,6-hexandiol o copolicarbonatos en cuya obtención se han agregado, en pequeñas cantidades (hasta aproximadamente 20 moles-%), de ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácido adípico. También se pueden emplear las mezclas de los compuestos mencionados.

10       Poliuretanúreas, excelentemente resistentes a la hidrólisis, se pueden obtener también de poliésteres, preferentemente de politetrametilenéterdioles que, en caso dado, también se pueden emplear como copoliésteres.

15       Como diisocianatos son adecuados, en caso dado en mezcla, los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos o los diisocianatos heterocíclicos, sean especialmente mencionados los diisocianatos de estructura simétrica, por ejemplo, difenilmetan-4,4'-diisocianato, difenildimetilmetan-4,4'-diisocianato, 2,2'-6,6'-tetrametildifenilmetandiisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, difeniléter-4,4'-diisocianato o sus derivados sustituidos por alquilo, alcoxi o halógeno, además, toluilen-2,4- o bien -2,6-diisocianato, o sus mezclas industriales, diisopropilfenilen-diisocianato, m-xililendiisocianato, p-xililendiisocianato ó a,a,a',a'-tetrametil-p-xililendiisocianato, o sus ulteriores productos de sustitución por alquilo o halógeno, toluilen-2,4-diisocianato dímero, bis(3-metil-4-isocianatofenil)-úrea, o naftilen-25 1,5-diisocianato. Los diisocianatos (ciclo)alifáticos tales como hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano o 2,2,4-trimetilhexan-1,6-diisocianato dan, bajo exposición, unos productos que se descolorean muy poco.

30



Preferentemente se emplean difenilmétan-4,4'-diisocianato, los toluilendiisocianato isómeros, p-fenilendiisocianato así como, en caso dado, en proporción, hexametilendiisocianato ó dicitclohexilmétan-4,4'-diisocianato.

5 Los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular se hacen reaccionar con los diisocianatos aproximadamente en proporción molar de 1 : 1,25 a 1 : 5,0, en caso dado en varias etapas en fusión o en disolventes inertes con respecto a los isocianatos, tales como tetrahidrofurano, dioxano o clorobenceno o dimetilformamida, a temperaturas de unos 20 a 10 130°C, preferentemente entre 40 y 100°C.

Se mantienen tiempos de reacción de manera que se obtenga un producto de adición previo esencialmente lineal con grupos NCO en la posición final que, al reaccionar con cantidades 15 aproximadamente equivalentes de agentes prolongadores de cadena bifuncionales, dan un poluretano o bien una poliuretánica, elastómera, esencialmente lineal, soluble en disolventes polares.

Como más arriba mencionado, se pueden emplear junto 20 con los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular también dioles de bajo peso molecular (peso molecular preferentemente por debajo de 250), por ejemplo, etilenglicol, butandiol-1,4 bis-N,N-( $\beta$ -hidroxietil)-metilamina, bis-N,N-( $\beta$ -hidroxipropil)-metilamina, N,N'-bis-hidroxietilpiperazina o 25 hidroquinón-bis( $\beta$ -hidroxietiléter). La cantidad de dioles de bajo peso molecular se dimensiona preferentemente de manera que, por mol de grupos OH, en el compuesto polihidroxílico de alto peso molecular estén presentes 0,1 a 4 moles de grupos OH del diol de bajo peso molecular. Los dioles con nitrógeno terciario aumentan aquí la entintabilidad, mejoran la 30



estabilidad a la luz y producen los lugares de ataque para ulteriores tratamientos, por ejemplo, una reticulación con compuestos de fuerte efecto alquilizantes.

5 El contenido en grupos NCO de los productos previos (calculado sobre el producto previo libre de disolvente) es de importancia decisiva para las propiedades de las poliuretánúreas de ellos preparadas. Deberá ascender como mínimo a 0,75 % en peso y se encontrará preferentemente entre 1,0 y aproximadamente 7,6 % en peso, en especial entre 1,5 y 5,5 % en peso, para que las poliuretánúreas presenten puntos de fusión, resistencias al rasgado, alargamientos a la rotura y valores de tensión suficientemente altos. En el caso de la reacción de prolongación de cadena con agua se encuentra el contenido en NCO preferentemente más alto, por ejemplo, entre 3,5 y 7,6 % en peso, ya que una parte de los grupos NCO se saponifican primeramente a grupos amino.

10

15

Los agentes prolongadores de cadena deberán tener un peso molecular de 18 hasta unos 500, preferentemente de 32 a 350 y se pueden emplear, en caso dado, en mezcla o en reacción escalonada. Además del agua y los dioles de bajo peso molecular, arriba mencionados, son por ejemplo adecuadas la etilendiamina, 1,2 - ó 1,3- propilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexandiamina-1,6, 1-metilciclohexan-2,4-diamina, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, bis(-aminopropil)-metilamina, N,N-bis(aminopropil)-piperazina, diaminas aralifáticas, tales como 1,5-tetrahidronaftalina, o las aminas aromáticas diprimarias, tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifeniléter, 1-metil-2,4-diaminobenceno o diamonas aralifáticas diprimarias, tales como m-xililendiamina, p-xililendiamina, a,a,a',a'-tetrametil p-xilinendiamina

20

25

30



o 1,3-bis( $\beta$ -aminoisopropil)-benceno, compuestos hidrazínicos, tales como carbodihidrazida, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido pimélico, dihidrazida de ácido hidracrílico, dihidrazida de ácido tereftálico, dihidrazida de ácido isoftálico, éster de  $\beta$ -semicarbacido-etan-carbazina,  $\beta$ -aminoetil-semicarbazida, hidrazida de ácido  $\beta$ -semicarbazido-propiónico, hidrazida de ácido 4-semicarbacido-benzoico, además hidrato de hidrazina o N,N'-diaminopiperazina. Estos agentes prolongadores de cadena se pueden emplear individualmente en mezcla o junto con agua. También se pueden emplear (convenientemente sin embargo en una cantidad inferior a 30 moles-%) diaminas secundarias, preferentemente de constitución simétrica, tales como piperazina o 2,5-dimetilpiperazina.

Al emplear mezclas de agentes prolongadores de cadena aumentan por regla general la solubilidad de las poliuretanas y se rebaja el punto de fusión de los elastómeros. Como agentes prolongadores de cadena se emplean preferentemente butandiol-1,4, etilendiamina, m-xililendiamina, hidrazina, carbodihidrazida, hidrazidas de ácido dicarboxílico alifático, tales como dihidrazida de ácido glutárico y agua.

La reacción de los productos de adición previos de NCO con los agentes prolongadores de cadena se efectúa en disolventes altamente polares, hidrosolubles, de punto de ebullición superior a 130°C. Son de mencionar los disolventes que contienen grupos amida o sulfóxido con la capacidad de formar fuertes enlaces de puentes hidrógeno, por ejemplo, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dietilformamida, dietilacetamida, formilmorfolina, hexametilfósforoamida, sulfóxido dimetílico, tetrametilurea o sus mezclas. El disolvente industrialmente



5        preferente es la dimetilformamida. Hasta una proporción deter-  
minada que (dependiente de la composición química del poliuretano) se encuentra en un 35 % en peso de la cantidad de di-  
solvente, se pueden agregar disolventes menos polares, que  
10        por sí solos no sean capaces de disolver las poliuretánúreas  
a los disolventes altamente polares, por ejemplo, tetrahidro-  
furano, dioxano, acetona o acetato de glicolmonometiléter. La  
concentración de las soluciones de elastómeros deberán encon-  
trarse preferentemente entre un 5 a 33 % en peso, especialmen-  
15        te 15 a 27 % en peso, debiéndose encontrar las viscosidades,  
preferentemente entre 1 y 1.000 poise, en especial entre 50  
y 800 poise/25°C.

      Otros elastómeros de poliuretano adecuados son tam-  
bién aquellos que se obtienen por reacción de ésteres de áci-  
15        do bis-clorocarbónico y diaminas o de cloruros de ácido bis-  
carboxílicos y diaminas (siendo preferentemente en cada caso  
uno de los componentes un compuesto de mayor peso molecular,  
con un peso desde unos 400 hasta 5.000). Como ejemplos sean  
mencionados los productos de reacción de bis-cloroforxiato de  
20        alto peso molecular de compuestos polihidroxílicos con diam-  
inas, así como los productos de reacción de compuestos de alto  
peso molecular con grupos finales de amino (obtenidos, por  
ejemplo, de compuestos polihidroxílicos, diisocianatos y pro-  
longación de cadena con cantidades apreciablemente en exceso  
25        de compuestos con grupos NH<sub>2</sub> en posición final) y cloruros  
de bis-ácidos o ésteres de ácidos bis-clorofórmicos. Tales  
compuestos se mencionan, por ejemplo, en las patentes US  
2 929 801, 2 929 802, 2 962 470, 2 957 852, Asimismo son ade-  
cuados los elastómeros de poliéster o poliéter segmentados,  
30        tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes france-  
sas 1 354 553 y 1 359 090 y en la patente belga 574 385.



Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que también se pueden emplear con éxito poliuretanos más duros. La coagulación de una solución de poliuretano y la resistencia a la hidrólisis de los productos finales aumenta en general según aumenta la tendencia a la cristalización del polímero (tal y como se produce, por ejemplo, por el empleo de un policarbonato como componente diol de alto peso molecular, o bien por un alto contenido de prepolímero con grupos NCO). Al mismo tiempo se empeoran, sin embargo, las propiedades mecánicas de las láminas microporosas debido a la creciente dureza, rigidez y sensibilidad al frío.

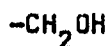
Si por el contrario en la preparación del poliuretano se emplean graduaciones más blandas, entonces las soluciones de polímero que se forman vuelven a coagularse mal (o bien, no se coagulan en absoluto) a estructuras laminares microporosas. Los poliuretanos con secuencias de siloxano, a emplear según la presente invención, tienen sin embargo, además, de su propiedad como reguladores de la coagulación, ventajosamente un efecto estable a la migración, fuertemente plastificante, de manera que también se pueden emplear poliuretanos más duros sin que se aumente la sensibilidad al frío de los productos del procedimiento.

Los poliuretan-polisiloxanos a emplear según la presente invención se describen en las publicaciones alemanas DAS 1 114 632 1 190 176 y 1 248 287. Producto de partida para su obtención son los órgano-polisiloxanos que contienen como mínimo 1, preferentemente dos, grupos carbofuncionales ligados a silicio con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos. Los grupos carbofuncionales son preferentemente restos hidrocarburos alifáticos, en caso dado contienen

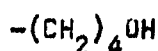


do heteroátomos con 1 a 6 átomos de carbono, que contienen como mínimo un grupo hidroxilo, carboxilo, mercapto o amino primario, o bien secundario. Tales restos carbofuncionales son por ejemplo:

5 Hidroximetilo



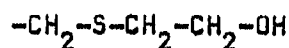
hidroxibutilo



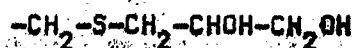
$\beta$ -hidroxietiloximetilo

10  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

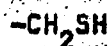
$\beta$ -hidroxietilmercaptometilo



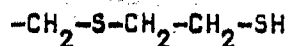
$\beta, \gamma$ -dihidroxiopropilmercaptometilo



15 mercaptometilo



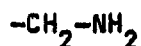
$\beta$ -mercaptoetilmercaptometilo



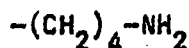
$\beta$ -carboxiletilo

20  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

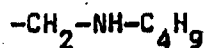
aminometilo



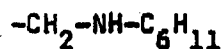
$\delta$ -aminobutilo



25 n-butilaminometilo



ciclohexilaminometilo



30 Los organopolisiloxanos se obtienen según procedimientos conocidos. Por ejemplo, los hidroximetilpolisiloxanos, es-



5 pezialmente aduados, se pueden obtener por reacción directa de  
bromo metilpolisiloxanos con lejía potásica alcohólica. Los  
4-aminobutilpolisiloxanos se obtienen a través de la hidrogena-  
ción de los nitrilos de fácil obtención, derivados carboxí-  
licos correspondientes por saponificación de los compuestos  
cianoalquilsilícicos. Los aminometilsiloxanos se obtienen por  
aminación de los compuestos halogenometilsilícicos con amoníaco o aminas primarias.

10 En muchos casos se introducen los grupos funcionales  
primeramente en los siloxanos de bajo peso molecular; los productos, así obtenidos, se transforman entonces por reacción de equilibración conocida en los polisiloxanos de alto peso molecular.

15 Tienen preferencia los polisiloxanos como mínimo con 2, preferentemente 5 - 100 grupos siloxano y con un peso molecular de 194 a 20.000, preferentemente entre 500 y 6.000. Tienen preferencia, además, especialmente para la obtención de poliuretano-polisiloxanos no iónicos, los polisiloxanos organofuncionales esencialmente lineales y aquellos con grupos hidroxilo y amino en posición final.

20 Las dispersiones acuosas de poliuretano-polisiloxano se puede obtener, sin embargo, también como organopolisiloxanos polifuncionales. Tales organopolisiloxano se describen, por ejemplo, en la patente francesa 1 291 937 y en la publicación alemana DAS 1 114 632. Para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, adecuados los siguientes polisiloxanos organofuncionales:





Por esta razón se trabaja con cantidades aproximadamente equivalentes de grupos isocianato y grupos H-ácidos. La adición de disolventes facilita la agitación homogénea en la solución de elástomero coagulante.

5           Para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear con ventaja también polisiloxan-poliuretanos con grupos iónicos. Tales compuestos con grupos catiónicos o aniónicos se forman durante la reacción de poliadición si, por ejemplo, se incorporan agentes prolongadores que contienen grupos de nitrógeno terciarios y se cuaterniza con sulfato dimetilico. Otra posibilidad consiste en el empleo de glicoles que llevan grupos sulfonato o diaminas. Es especialmente ventajoso preparar dispersiones de poliuretano(ureas) iónicas directamente en un disolvente orgánico diluido con agua, por ejemplo, 10           mezcla de dimetilformamida-agua. Tales suspensiones se pueden introducir y agitar en cualquier momento en una solución de PUR-elástomero como regulador y estabilizador de poros directamente antes de la coagulación.

20           No es tan ventajoso incorporar las secuencias de siloxano directamente en la cantidad total de los elástómeros de poliuretano a coagular, ya que de esta manera, al desgasificar, se produce una fuerte espumación y no se puede lograr la regulación de las células en la misma medida como mediante la adición de poliuretano-polisiloxanos obtenidos independientemente con un contenido relativamente alto en unidades estructurales de polisiloxano a la solución de elastómero libre de siloxano. 25

30           Según un procedimiento preferente se le agregan a las soluciones de poliuretano(ureas) a coagular, además de los polisiloxan-poliuretanos dispersiones de poliuretano(ureas) ca



5      tíónicas como ulterior agente auxiliar de la coagulación. Esto tiene la ventaja de que la cantidad de poliuretano-polisiloxano, que es necesaria para producir una coagulación segura y reproducible de la solución de polímero, en este caso se encuentra por lo general muy baja, es decir, en el límite inferior del margen arriba mencionado, lo que por razones económicas muchas veces puede ser deseable.

10      Las dispersiones de poliuretano(urea) catiónicas se agregan a la solución a coagular preferentemente en cantidades hasta aproximadamente un 25 % en peso (referido a la cantidad total de poliuretano sólido). Los polímeros, que contienen por lo general grupos amonio cuaternarios, tienen parcialmente carácter hidrófilo y son dispersables o parcialmente solubles en agua o líquidos acuosos, por ejemplo, mezclas de agua, dimetilformamida, sin la ayuda de emulsionantes o agentes de humectación.

15      Los poliuretanos catiónicos adecuados según la presente invención, se obtienen, por ejemplo, según la publicación alemana DAS 1 270 276 cuando en la constitución del poliuretano se emplea simultáneamente, como mínimo, un componente, como mínimo, un componente con uno o varios átomos de nitrógeno terciarios básicos y los átomos de nitrógeno terciarios básicos del poliuretano se han de reaccionar con agentes de alquilación o ácidos inorgánicos o bien orgánicos. Aquí es en principio indiferente en que lugar de la macromolécula del poliuretano se encuentran los átomos de nitrógeno básicos.

20      A la inversa, se pueden hacer reaccionar poliuretanos con átomos de halógeno reactivos, capaces de cuaternizar, con aminas terciarias. Además se pueden obtener poliuretanos catiónicos bajo cuaternización, sintetizadora de cadena, pre-

30



parando, por ejemplo, de dioles, en caso dado de alto peso molecular, e isocianatos con átomos de halógeno reactivos ó diisocianatos o halógeno-alcoholes, dihalógeno uretanos y haciendo reaccionar éstos con aminas diterciarias. A la inversa, de los compuestos con dos grupos isocianatos y aminoalcoholes terciarios se pueden preparar diaminouretanos diterciarios y hacer reaccionar estos con compuestos de dihalógeno reactivos. Naturalmente se puede preparar la masa de poliuretano catiónico también de un componente de partida salino catiónico, tal como un poliéter básico cuaternizado ó de un isocianato que contenga nitrógeno cuaternario. Estos métodos de obtención se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586, 1 179 363 y las patentes belgas 653 223, 658 026, 636 799. Allí se mencionan los productos de partida adecuados para la sintetización de los poliuretanos salinos.

Las dispersiones acuosas o las soluciones coloidales de estos poliuretanos catiónicos tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,10 y 100  $\mu$ m. Asimismo pueden contener disolventes orgánicos, por ejemplo, acetona o dimetilformamida. Por lo tanto no es necesario eliminar, de la dispersión formada, el disolvente empleado para la obtención de la dispersión, según las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586, o bien de la patente belga 653 223 y, además, se pueden emplear también disolventes de alto punto de ebullición, tales como dimetilformamida, en la obtención de la dispersión, como ya se ha mencionado para la obtención de dispersiones de poliuretano-polisiloxano iónicas.

Para el procedimiento de la presente invención tienen preferencia los poliuretanos catiónicos que se obtienen de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, con un



peso molecular de 500 a 5.000, poliisocianatos, un agente pro-  
longador de cadena básico con átomos de nitrógeno terciario,  
preferentemente alifáticamente sustituidos, tales, como, por  
ejemplo, N-metildietanolamina, N,N-bis(-aminopropil)metilami-  
5 na y, en caso dado, ulteriores agentes prolongadores de cade-  
na no básicos, tales como preferentemente alcoholes o también  
diaminas, agua, hidrazina o hidrazinas sustituidas. Preferen-  
temente contiene la masa de poliuretano, principalmente li-  
neal, disoluble en frío en disolventes orgánicos, tales como  
10 dimetilformáida, un 5 a 12 % de N-metildietanolamina. Del ni-  
trógeno terciario incorporado de esta manera en la masa de  
poliuretano se cuaternizan un 10 a 100 % con un agente de al-  
quilación, tal como sulfato dimetilico, metilclorometiléter,  
sulfato de dietilo o bromoetanol y, en caso dado, se neutra-  
15 liza el restante nitrógeno terciario, parcial o totalmente,  
con un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido láctico o áci-  
do acético, en presencia de agua.

Preferentemente se emplean, como mínimo parcialmen-  
te, agentes de alquilación di- o trifuncionales, tales como  
20 dibrometano, dicloruro p-xililénico, 1,3-dimetil-4,6-bis-clo-  
rometilbenceno, metilen-bis-bromoacetamida, trimetilol-propan-  
tris-cloroacetato o ácidos bi- o trifuncionales con valores  
 $P_k$  inferiores a 4, tales como ácido fosfórico o ácido sulfú-  
rico, en cada caso como solución acuosa, reaccionando éstos  
25 por lo pronto principalmente en forma monofuncional y ejer-  
ciendo entonces en la estructura laminar microporosa termina-  
da una función reticuladora.

Los poliuretanos catiónicos terminados se dispersan  
en agua. Para la ulterior reticulación, los poliuretanos dis-  
30 persados pueden contener incorporados naturalmente también,



por ejemplo, grupos metiloléter.

Una dispersión catiónica en una mezcla de dimetilformamida-agua se puede obtener, por ejemplo como sigue: un poliéster con grupos finales hidroxilo se hace reaccionar con un diisocianato a un prepolímero, se diluye con dimetilformamida y se sigue reaccionando con N-metildietanolamina. Después se realiza la cuaternización con diclorodurool (1,4-bis(clorometil)benzeno), así como la adición de ácido fosfórico, y una mezcla de cantidades iguales de dimetilformamida y agua.

Si un poliuretano-polisiloxano no iónico se ha de emplear simultáneamente con una dispersión de poliuretano iónica entonces estos dos auxiliares de la coagulación se pueden mezclar por separado con el polímero. Pero también se puede, sin embargo, emulsionar el poliuretano-polisiloxano en la dispersión o bien suspensión acuosa de poliuretano, en caso dado ya durante su fabricación y agregar en esta forma a la solución de poliuretano-elastómero antes de la coagulación.

Las soluciones de polímero pueden contener también, sin que por ello se influencie su capacidad de coagulación, aditivos, tales como, por ejemplo, cloruro de polivinilo y sus copolímeros, poliacrilonitrilo y sus copolímeros, curtientes aniónicos usuales en el mercado, celulosa carboximética, polialquil-(met)-acrilatos, emulsionantes, blanqueadores ópticos, antioxidantes, agentes protectores contra la luz especiales, tales como N,N-dialquilhidrazidas, sustancias de efecto reticulador, tales como paraformaldehído, melamínhexametilol-éter u otros derivados de formaldehído, poliisocianatos, agentes de cuaternización o poliaziridinúreas y colorantes, convenientemente pigmentos insolubles.



Una influencia adicional sobre la coagulación de las soluciones de poliuretano se puede ejercer mediante adición de no disolventes, preferentemente agua, a los sistemas de poliuretano coagulables. La cantidad de no disolvente máxima posible se logra cuando el poliuretano comienza a precipitar. También mediante el empleo simultáneo de dispersiones de poliuretano iónicas se puede introducir no disolvente (agua) en el sistema. También en este caso se puede agregar aún adicionalmente no disolvente. Por lo general el no disolvente no se agrega en forma pura, sino en mezcla con disolventes, por ejemplo, en forma de una mezcla de dimetilformamida/agua. El contenido total de mezcla coagulable en no disolvente no deberá sobrepasar por lo general un 9 % en peso, preferentemente un 6 % en peso.

El empleo de los aditivos según la presente invención tiene, sin embargo, la gran ventaja de que se puede prescindir de una dosificación exacta de la cantidad del no disolvente, por ejemplo, en la pregelificación sobre un sustrato móvil mediante vapor de agua, tal y como era hasta ahora necesario en los procedimientos según el actual estado de la técnica. También la composición del baño de coagulación es de importancia subordinada. Así se obtienen también productos con excelentes propiedades, si las soluciones de poliuretano se coagulan con los reguladores de coagulación de la presente invención sin la adición del no disolvente, directamente en agua.

Para la obtención continua de estructuras laminares microporosas se aplica la solución de polímero conteniendo poliuretano-polisiloxanos, o bien la mezcla de solución de poliuretano y dispersión de poliuretano iónica, sobre un sustrato poroso o no poroso, por ejemplo, por aplicación a brocha,



riego o rasquetado, se deja pasar la capa aplicada en caso da  
do a través de un recinto de tratamiento con atmósfera de va-  
por de agua con lo que se presenta gelificación a una lámina,  
y el material se conduce entonces a través de baños de coagu-  
5 lación, hidratación y tratamiento ulterior, pudiendo éste úl-  
timo ser un baño alcohólico. A continuación se seca la estruc-  
tura laminar microporosa.

El espesor de capa aplicado depende de los espeso-  
res finales deseados en las estructuras laminares microporosas.  
10 Normalmente serán suficiente espesores de capa de la mezclas  
de poliuretano aplicadas de 0,5 a 1,5 mm. Se seleccionará un  
sustrato poroso cuando éste se haya de recubrir directamente  
con la masa de poliuretano. Como sustratos porosos sean men-  
cionados, como ejemplo, tejidos, tricotados, vellones o fiel-  
15 tros. Pero también se pueden unir en forma microporosa vello-  
nes de fibras revueltas con las mezclas de solución de polí-  
mero.

Un sustrato no poroso, por ejemplo, una placa de  
vidrio, una banda de tejido recubierta de material sintético,  
20 por ejemplo, perfluorpolietileno, se empleará cuando se deseen  
láminas de poliuretano porosas que se retiren por el procedi-  
miento de inversión y se transfieran sobre otros sustratos,  
por ejemplo, por pegamento. Sustratos adecuados son, por ejem-  
plo, madera, cuero, cartón, papel o estructuras laminares tex-  
25 tiles, tejidas y sin tejer.

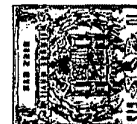
La determinación de la permeabilidad del vapor de  
agua en los ejemplos se efectuó según el método de I UP 15,  
indicado en "Das Leder", 1.961, páginas 86-88, que suministra  
la permeabilidad al vapor de agua en  $\frac{\text{mg}}{\text{h.cm}^2}$  (medición a pre-  
30 sión normal y una humedad relativa de un 65 % a 20°C). La de-



terminación de la resistencia al rasgado, alargamiento a la rotura, así como los módulos y demás valores de elasticidad en las láminas microporosas se efectuó en forma en sí conocida.

5                    Los valores de resistencia de las películas microporosas se encontrarán naturalmente por lo general más bajos contra mayor sea la permeabilidad al vapor de agua. También con igual permeabilidad al vapor de agua dependen las propiedades de resistencia correspondientes aún decisivamente de la calidad e igualdad de la estructura microporosa, lo que se determina por el procedimiento de coagulación empleado. Un valor especial del procedimiento de la presente invención consiste en que se obtienen láminas microporosas igualadas con buena superficie, estabilidad a la temperatura, altos valores de resistencia y unas propiedades de resistencia a la abrasión claramente mejoradas, en comparación con otros procedimientos, con altas permeabilidades, pudiéndose acotar temporalmente el procedimiento prescindiendo simultáneamente de un aditivo de no disolvente definido.

20                    La elevada permeabilidad al vapor de agua que se logra, hasta con soluciones de elastómeros que hasta ahora no se podían coagular microporosamente en escala industrial, se debe seguramente a que mediante la adición de poliuretano-polisiloxano la penetración de agua durante el proceso de coagulación se efectúa en forma igualada y sin cierre de poros en la superficie de manera que se pueden evitar las así llamadas tiras de suero que frecuentemente se presentan (véase fotografía 4) durante la fase de gelificación o las ondas de agua (véase fotografía 5) durante la inmersión en agua y que anularían prácticamente todo el valor de una estructura laminar microporosa.



5 Para la producción es además ventajoso que la ondulación longitudinal que se presenta después de una larga utilización de la banda de acero sea compensada por los poliuretano-polisiloxanos y debido a la disminución de la contracción de los productos terminados, se reduce la tensión de las láminas enrolladas que en otro caso conduce, especialmente en la parte interior del rollo, a una adhesión de la lámina.

Los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes explican las ventajas del procedimiento de la presente invención.

10 A) Obtención de poliuretano(urea)-polisiloxanos

Producto 1:

Solución al 50 % de poliuretano-polisiloxano no iónica.

Preparado:

125,00 partes en peso de poliéster 1  
15 25,15 partes en peso de hexametildisocianato  
96,15 partes en peso de siloxano I organofuncional, contenido OH 2,7 % en peso, M = 1260 ( = 39,1 % en peso, referido a la totalidad de sólidos)  
246,30 partes en peso de dimetilformamida  
20 (proporción NCO : OH = 1,00).

El poliéster deshidratado, presentado en un recipiente provisto de agitador, se hace reaccionar, a 100°C, con hexametildisocianato durante 30 minutos. El contenido en NCO asciende entonces a 4,3 % (teóricamente 4,26 %).

25 Asimismo a 100°C se introduce y agita la cantidad total de polisiloxano I organofuncional y se hace reaccionar durante 3 horas. Después de 1/2 hora se vuelve la mezcla de reacción lentamente homogénea. Contenido NCO de la mezcla de reacción: después de 60 minutos 0,25 % en peso, 120 minutos 0,15 % en peso, 180 minutos < 0,02 % en peso.  
30

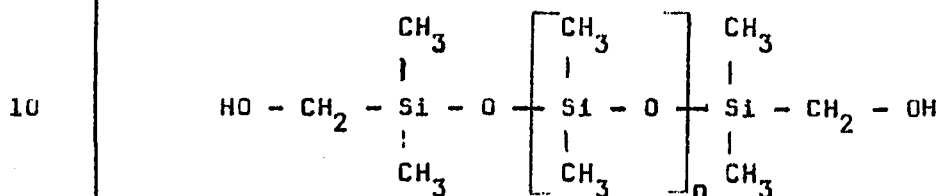


Después de 3 horas ha terminado la reacción prácticamente en su totalidad.

5 Después se diluye en tres porciones (1 : 2 : 2) con la dimetilformamida y se sigue agitando durante 1 hora. La viscosidad de la solución al 50 %, terminada de reaccionar, asciende 25°C a 5.000 cp.

Poliéster 1 : de hexandiol/neopentilglicol (1 : 1) y ácido adípico (índice OH 66, índice de acidez 1).

Siloxano I :



Producto 2 :

Análogo al producto 1 (Proporción NCO/OH = 1,00) se hacen reaccionar

125 partes en peso de poliéster 2  
15 25 partes en peso de 2,4-(2,6)-toluilediisocianato (proporción de isómeros 65 : 35) y  
70 partes en peso de siloxano I organofuncional (contenido OH 2,7 % en peso, M = 1260, y se diluye con  
220 partes en peso de dimetilformamida.

20 La viscosidad de la solución al 50 %, libre de NCO, es a 25°C de 6.200 cp.

Poliéster 2: de etilenglicol y ácido adípico/ácido ftálico (1 : 1); índice OH 62; índice de acidez 1.

Producto 3:

25 Poliuretano-polisiloxano catiónico, solución al 59 %, proporción NCO/OH = 1,00



Preparado:

24,3 partes en peso de poliéster 1

6,08 partes en peso de hexametildisocianato

0,758 partes en peso de N-metildietanolamina

5 18,4 partes en peso de DMF

0,795 partes en peso de sulfato dimetílico disueltas en 1,2 partes en peso de DMF,

12,4 partes en peso de DMF

10 13,6 partes en peso de siloxano I organofuncional, contenido OH 2,7 % (=29,9 % en peso referido a la cantidad total de sólidos).

El poliéster se deshidrata durante 30 minutos a 130°C bajo vacío y después se agregan a 100°C el hexametildisocianato. Después de un período de reacción de 1 hora a 15 100°C asciende el contenido en isocianato a un 6,20 % (teórico 6,05 %).

Después de enfriar a 60°C se introduce y agita la metildietanolamina y se hace reaccionar durante 1 hora a esta temperatura. Después se diluye con la primera porción de dimetilformamida y después de otros 10 minutos se agrega la solución de sulfato dimetílico. 20

Se efectúa entonces la última adición de dimetilformamida a 60°C.

Después de alcanzar el contenido en isocianato teórico (2,05 %) se introduce y agita el siloxano organofuncional y se termina de reaccionar a 60 - 70°C. 25

La viscosidad de la solución terminada es de 4.300 cp.

La solución se puede diluir con cantidades arbitrarias de agua. 30



Producto 4:

Suspensión aniónica de polisiloxan-poliuretana.

La solución de 2,54 % en peso de prepolímero contenido grupos isocianato libres de

5 170 partes en peso de poliéster 1

84 partes en peso de hexametildisocianato

136 partes en peso de siloxano I organofuncional (contenido OH 5,5 % en peso, M = 620) en

390 partes en peso de dimetilformamida

10 se hace reaccionar con un 80 % de la cantidad equivalente de sodio de ácido  $\beta$ -aminoetil-aminoetano sulfónico que se gotea bajo agitación en forma de una solución acuosa de manera que

la proporción sólidos: dimetilformamida : agua sea de 1 : 1 : 1.

15 La viscosidad de la suspensión sedimentante, pero redispersable, libre de grupo NCO, es a 25°C de 570 cp.

Producto 5:

En una solución al 1,65 % de prepolímero conteniendo grupos isocianato libre de

1.345 partes en peso de 4,4'-diisocianato-difenilmetano

20 3.750 partes en peso de polisiloxano I (contenido OH 2,5 % en peso, M = 1360) y

5.095 partes en peso de dimetilformamida

se introducen y agitan en 173 partes en peso de 1,4-butandiol a 60 % y la mezcla de reacción se mantiene durante unas 3 ho-

25 ras a esta temperatura, hasta que la solución de polisiloxano-poliuretano esté libre de NCO. La viscosidad de la solución a 25°C es de 238 cp.

8) Dispersión catiónica libre de siloxano

30 900 partes en peso de poliéster 2 se hacen reaccionar a 70 - 75°C, durante 2 horas, con 231 partes en peso de toluilendi-



socianto (mezcla de 2,4- y 2,6-isómeros en proporción 65/35). y el prepolímero se diluye a 50°C con 756 partes en peso de dimetilformamida. Después se agregan 91 partes en peso de N-metildietanolamina y después de otros 30 minutos 24,5 partes en peso de diclorodurool en 150 partes en peso de dimetilformamida. La reacción de cuaternización ha terminado después de 1 hora a 50°C.

A continuación se agregan 24 partes en peso de ácido fosfórico al 90 % en 100 partes en peso de agua, 880 partes en peso de dimetilformamida calentada a 50°C y 1070 partes en peso de agua de 30°C. Después de seguir agitando durante 1/2 hora se deja enfriar la dispersión obtenida que contiene aproximadamente un 28 % en peso de sólidos.

### C) Obtención de elastómeros de poliuretano

Solución de elastómero 1:

Un prepolímero de 1.240 partes en peso de poliéster 3 y 310 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato se diluye con un total de 4.700 partes en peso de dimetilformamida y se hace reaccionar con 50 partes en peso de carbodihidrazida en 100 partes en peso de agua. La solución de elastómero al 25 % tiene a 25°C aproximadamente 25.000 - 50.000 cp.

Poliéster 3:

de ácido adípico y oligóglícol/butandiol-1,4 (1 : 1); índice OH 56, índice de acidez 1.

Solución de elastómero 2:

Un granulado de elastómero obtenido por poliadición de fases en fusión a 110 - 140°C de los siguientes componentes:

50 partes en peso de poliéster 3

50 partes en peso de poliéster 4



48 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato  
13 partes en peso de 1,4-butandiol  
se disuelven a 50°C, al 25 %, en dimetilformamida. Se obtiene  
una solución homogénea de 15.000 - 60.000 cp.

5 Poliéster 4:  
Hexandiol-1,6-policarbonato; índice UH 56, índice de acidez 1.  
D) Obtención de las láminas microporosas.

10 La solución de poliuretano(urea) calentada a 50 -  
80°C (viscosidad de la solución al 22 % a 25°C: 10.000 - 30.000  
cp) se mezcla, en porciones, con la poliuretano-polisiloxano(  
urea) y se agita intensamente en forma homogénea. En caso da-  
do se introduce al mismo tiempo también la dispersión catióni-  
ca libre de siloxano o el curtiante aniónico Tanigan (resi-  
na de fenolformaldehído). Antes de la coagulación se desgasi-  
fica la formulación bajo vacío hasta haber eliminado totalmen-  
te el aire introducido por la agitación.

20 La formulación libre de burbujas se aplica sobre  
una banda, de acero, móvil de 2 metros de ancho y con una ras-  
queta se ajusta a una anchura de 1,90 metros y un espesor de  
unos 1,5 mm. El recubrimiento se conduce entonces a través de  
una zona de gelificación previa y allí se expone a los efec-  
tos de aire húmedo (humedad del aire 30 - 70 %; 45 - 90°C).  
Después se conduce la banda de acero en un baño de agua con  
lo que la lámina coagula definitivamente. La lámina se lava y  
se seca en una zona de secado a unos 100°C.

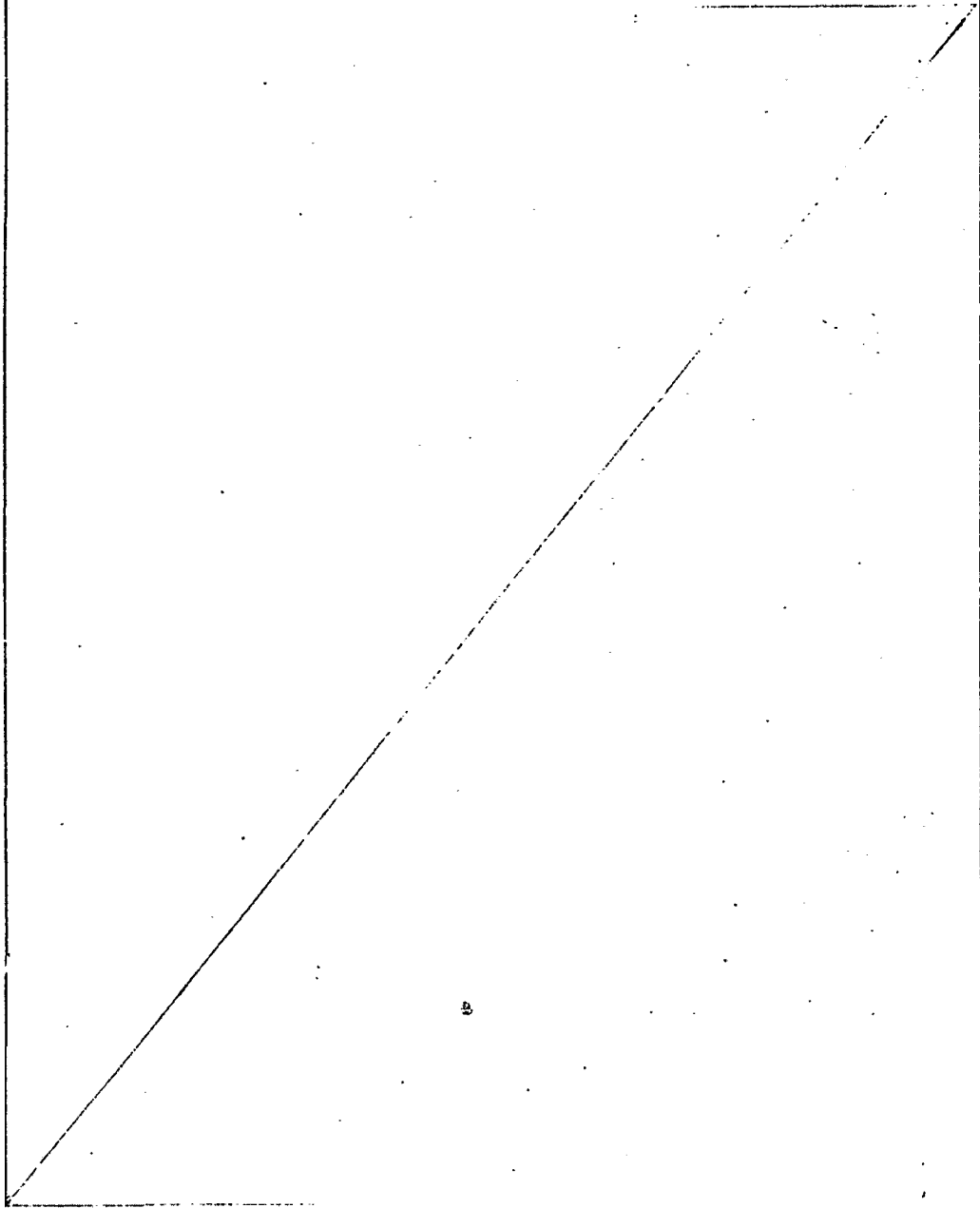
25 Según el mismo principio se recubre en el ejemplo 9  
directamente un sustrato textil. En el sustrato textil se tra-  
ta de un tejido de algodón.

3P Las láminas coaguladas o bien los recubrimientos tex-  
tiles tienen un espesor de  $0,33 \pm 0,03$  mm.



Los resultados de los ensayos se han resumido en la tabla a continuación. Los ejemplos designados con una estre-  
llita se han de considerar como ejemplos comparativos. Las  
cantidades cuantitativas significan partes en peso referido  
al sólido.

5





T A B L A

Ejemplo	Polisiloxano-Poliuretano	Solución de Elastomero	Aditivos		Coagulación
			Cationica Dispersión 6	Tanigan	
1*	-	80 partes 1 Partida 63	20 partes	10 partes	Sobre soporte separador (banda de acero)
2	1,2 partes 1	"	"	"	"
3*	-	80 partes 1 partida 67	"	"	"
4	2,3 partes 2	"	"	"	"
5*	-	80 partes 1 partida 69	"	"	"
6	4,0 partes 3	"	"	"	"
6a	2,5 partes 5	"	"	"	"
7*	-	80 partes 2	ninguno	ninguno	"
8	20,0 partes 4	"	"	"	"
9	10,0 partes 4	"	"	"	Sustrato textil



T A B L A

Permeabilidad al vapor de agua mg/cm <sup>2</sup> h	Resistencia a la tracción kp/cm <sup>2</sup>	Alargamiento a la rotura %	Resistencia al ulterior rasgado kp/cm
0,0	-	-	-
12,3	113	585	9,5
3,4	-	-	-
9,5	97	645	8,8
6,2	-	-	-
13,7	108	610	7,9
11,8	93	570	7,1
0,0	-	-	-
9,2	86	693	6,5
8,7	-	-	-



T A B L A

Ejemplo	Rotura a la Flexión Flexometro-Balli	Abrasión	Observaciones
1*	-	-	Lámina transparente, inservible
2	200.000	muy reducida	Lámina microporosa unitaria
3*	-	-	Lámina inservible debido a tiras de suero
4	200.000	muy reducida	Lámina microporosa, unitaria, como en el ejemplo 2
5*	-	-	inservible debido a las "ondas de agua"
6	200.000	muy reducida	)
6a	200.000	muy reducida	) microporosa, unitaria, como en el ejemplo 2
7*	-	-	transparente, inservible, como en el ejemplo 1
8	200.000	reducida	)
9	200.000	reducida	) Estructura microporosa, unitaria, especialmente fina



De los ejemplos se aprecia claramente que en la coagulación sin los aditivos de la presente invención se obtienen productos totalmente distintos a cuando, por lo demás bajo las mismas condiciones, se emplean distintas partidas del mismo poliuretano.

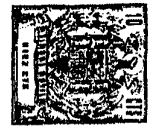
No se presentan los estriados transversales molestos producidos por los efectos superficiales en el límite solución elastómero/líquido de coagulación al emplear los reguladores de coagulación de la presente invención.

Como se desprende de una comparación de los ejemplos 2 y 8 mediante variación de la cantidad del regulador de coagulación se puede ajustar la finura de los microporos deseada.

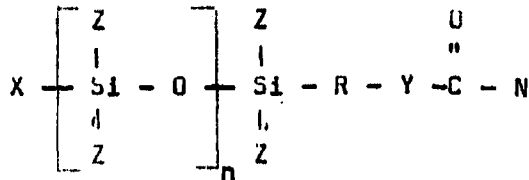
#### NOTA

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, bajo el número P 23 45 257.5, de fecha de 7 de septiembre de 1973, 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 OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS LAMINARES MICROPOROSAS PERMEABLES AL VAPOR DE AGUA"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas permeables al vapor de agua, a base de poliuretano, caracterizado porque comprende las etapas de: a) aplicar poliuretano(ureas) disueltas en disolventes higroscó-



picus, que contienen 0,1 - 20 % en peso (referido a la cantidad total de poliuretano) de secuencias de siloxano de la fórmula estructural general



5 donde  $n \geq 2$ , preferentemente un número entre 5 y 100, Z = restos de alquilo  $C_1-C_5$ -arilo  $C_6-C_{15}$ -siloxilo o siloxanilo, preferentemente un grupo metilo o  $-\text{R}-\text{Y}-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{N} <$

10 donde los grupos Z pueden ser todos iguales o también diferentes, preferentemente sin embargo sólo uno de los sustituyentes Z, enlazados con un átomo de Si, representa el grupo  $-\text{R}-\text{Y}-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{N} <$

R = un resto alquileno, conteniendo en caso dado heteroátomos, Y = -NH-, -O- ó -S- y X = Z en caso dado en mezcla con dispersiones de poliuretano(urea), se aplica sobre un sustrato; (b) opcionalmente exponer una atmósfera de vapor de agua hasta que se presente gelificación; y (c) a continuación introducir en baños de coagulación donde el disolvente se extrae por lavado de la estructura laminar microporosa que se forma.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara un poliuretano-polisiloxano de alto peso molecular, con un contenido en siloxano de un 5 - 60 % en peso, preferentemente un 10 - 50 % en peso y un peso molecular de preferentemente 5000 - 30000 y éste se agrega, en 25 caso dado, a una solución higroscópica de poliuretano antes de la coagulación.



3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la polisiloxan-poliuretano(urea) contiene grupos iónicos y en caso dado se diluye con un disolvente y/o agua.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 y 3, caracterizado porque un polisiloxan-poliuretano no iónico se emulsiona en una dispersión ó suspensión de poliuretano acuosa, en caso dado durante su obtención, y en esta forma se agrega a la solución de elastómero de poliuretano a coagular, antes de la coagulación.

10

5.- Procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas permeables al vapor de agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 JUL 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
p. B. Firmado: L. Gasta Fernández