

PATENTE DE INVENCION  
=====

R.2219.  
=====

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G//006M

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIURETANOS HIDROSOLUBLES

=====

*Solicitante:* RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa,  
residente en 22, Avenue Montaigne, 75260  
PARIS 08, Francia.

=====

La invención se refiere a un procedimiento para preparar poliuretanos filmógenos, solubles en agua, útiles en forma de soluciones para el encolado de textiles, preferentemente para el encolado de hilos de urdimbre para tejedura.

En la industrial textil se tiende a tejer ahora hilos "sintéticos" que solo tienen la torsión dada por el telar de hilo continuo, es decir, 10 a 15 vueltas por metro. Sin embargo, es necesario entonces, para la buena marcha de la tejedura, utilizar productos de encolado de rendimiento muy alto a causa de la imposibilidad de tejer hilo de debil torsión, no teniendo ya éste la cohesión suficiente. Quede bien entendido que estos productos deben ser eliminables por agua antes del tejido.

Para el encolado de hilos sintéticos, se han preconizado diferentes productos, por ejemplo:

- productos a base de polimeros acrilicos o vinilicos, pero estos productos no convienen o convienen mal para la aplicación a los poliesteres lineales, tales como los politereftalatos de etileno y los rendimientos de estos productos quedan limitados;

- productos del tipo poliesteres alifaticos o aromaticos sulfonados, solubles en agua. A título de ejemplo se citarán los poliesteres obtenidos a partir de ácido isoftálico, dimetilsulfoisofталato de sodio y dietilenglicol, o a partir de ácido isoftálico dimetilsulfoisofталato de sodio, ácido adípico y dietilenglicol, o bien a partir de ácido isoftálico - ácidos insaturados (maleico, itacónico), dietilenglicol y metabisulfito de sodio.

Los productos de este tipo en el comercio no dan siempre entera satisfacción. En general con ellos se tropieza con dificultades de diferentes ordenes, a saber, desde el punto de vista de la aplicación o bien desde el punto de vista de la tecnologia de fabricación. Así pues, la estabilidad en el almacenamiento de las soluciones acuosas es rela-

5                   tivamente corta, y las propiedades mecánicas de los polí-  
meros son insuficientes si su masa molecular media en núme-  
ro no alcanza un valor suficientemente elevado. Pero, para  
obtener polímeros que posean masas moleculares medias en  
número de valor elevado, se tropieza con dificultades tec-  
nológicas serias, a saber, la obligación de operar la con-  
densación en vacío pulsado y durante periodos de tiempo con-  
siderables. Otro inconveniente, sobre todo con los acrílicos,  
reside en el hecho de que estos productos provocan cierta su-  
10                   ciedad de los telares.

                  La entidad solicitante ha encontrado un me-  
dio de evitar los inconvenientes citados anteriormente.

                  La invención tiene por objeto un nuevo poli-  
uretano hidrosoluble obtenido por reacción.

15                   - de un poliéster aniónico sulfonado de masa  
molecular comprendida entre 500 y 3.000, cuyo índice de aci-  
dez es inferior a 20 mg KOH/g y que contiene 0,8 a 2% en pe-  
so de azufre.

                  - con al menos un diisocianato.

20                   - a una temperatura comprendida entre 130 y  
230°C, siendo la relación molar NCO/OH + COOH inferior a 1.

                  Más precisamente, el poliuretano se obtiene  
especialmente al condensar en un primer tiempo, un diácido  
o uno de sus diésteres con un diol en presencia de un diá-  
cido con un grupo sulfónico o su éster como elemento anió-  
25                   nico, siendo las proporciones relativas del elemento aniónico  
y del diácido no aniónico, tales que se introduzca una dosis  
de azufre comprendida entre 0,8 y 2% en peso en presencia  
de un catalizador habitual de poliesterificación. Más parti-  
30                   cularmente se lleva la operación de manera que el poliéster

presente un índice de acidez inferior a 20 mg de KOH/g o aun mejor inferior a 5 mg de KOH/g, y un grado de azufre comprendido entre 0,8 y 2% en peso, preferentemente entre 1,2 y 1,8%.

5 El valor de la relación molar  $\text{NCO/OH} + \text{COOH}$  se escoge en función del valor deseado para la masa molecular final del poliuretano. Este valor de dicha relación es concretado por el porcentaje en peso de diisocianato introducido.

10 Para la puesta en práctica de la reacción de los diisocianatos con los poliésteres, se trabaja en medio sólido en medio fundido. Preferentemente esta reacción se hace en medio fundido.

15 El poliuretano según la invención aunque esté especialmente en forma de polvo, granulos o escamas, se disuelve espontaneamente incluso en agua fria a cualquier concentración, formando soluciones límpidas.

20 La invención tiene también por objeto proporcionar soluciones acuosas de dichos poliuretanos hidrosolubles con tratamientos en polimero que pueden alcanzar el 40% en peso.

La invención se refiere también a la aplicación de las soluciones acuosas de poliuretanos para el encolado de los hilos de urdimbre para tejedura.

25 La invención se refiere también a la aplicación de las soluciones acuosas de dichos poliuretanos para el nuevo encolado flor-carne en los cueros.

30 Como productos de partida para la puesta en práctica del procedimiento de la invención se cita, a título ilustrativo y de ninguna manera limitativo:

5 1) diácidos, los diácidos alifáticos saturados o insaturados, los diácidos aromáticos, tales como los ácidos succínico, adípico, subérico, sebácico, los ácidos maleico, fumárico, itacónico, los ácidos ortoftálico, isoftálico, tereftálico, los diácidos que presentan varios núcleos aromáticos, los diácidos arilalifáticos, los anhídridos de estos ácidos y sus diésteres como los diésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc. ...;

10 2) dioles, glicoles alifáticos tales como el etilen-glicol, dietilen-glicol y los homologos superiores, el dipropilenglicol, y los homologos superiores, el butano-diol 1,4, el hexano-diol 1,6, el neopentilglicol, glicoles ciclánicos, tales como el ciclohexano-diol, el dicitclohexanodiol-propéano.

15 3) elementos con grupos aniónicos, los diácidos sulfonato de sodio o sus ésteres tales como los dialquilsulfosuccinatos y dialquilsulfosuccinato como el dimetil-isoftalato-5-sulfonato de sodio o el dimetilsulfosuccinato de sodio.

20 4) diisocianatos, los diisocianatos alifáticos, ciclánicos, ciclénicos, arílicos o alquilarílicos tales como el hexameten-diiisocianato, el tetrametil-hexameten-diiisocianato, el isofurano-diiisocianato, los m- y p-fenilen-diiisocianato, los tolueno 2,4 - y 2,6 - diisocianato, el dicitclohexilmetano-diiisocianato, el 4,4'- difenilmetano-diiisocianato, el naftalen-diiisocianato.

25 La elección entre estos diferentes elementos se hará en función de la naturaleza química de la superficie que se quiere tratar por el polímero y también en función de las propiedades deseadas para el polímero mismo.

30

Posteriormente se da a título ilustrativo y de ninguna manera limitativo ejemplos de puesta en práctica de la invención. En los ejemplos, las partes, porcentajes y relaciones se entienden en peso salvo indicaciones contrarias.

5

Ejemplo 1

A - Preparación del poliéster aniónico

Se prepara primero un poliéster a partir de ácido adípico, dimetilisofthalato-5-sulfonato de sodio y dietilen-glicol condensando estos reactivos en las proporciones molares 0,854/0,146/1,13.

10

Para hacerlo, se introducen 1.247 partes de ácido adípico, 432 partes de dimetilisofthalato-5-sulfonato de sodio, 1.200 partes de dietilen-glicol, y 0,4 g de catalizador, ortotitanato tetraisopropílico, en un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro y dispositivo de destilación.

15

Se lleva a cabo la cocondensación como una poliesterificación clásica. Las condiciones finales son una temperatura de 220°C y una presión de 40 mm de mercurio.

20

Se recoge un poliéster que presenta las características siguientes:

Índice de acidez ( $I_a$ )                      0,8 mg KOH/g

Índice hidroxilo ( $I_{OH}$ )                      60,5 mg KOH/g

Grado de azufre                              1,88 %

25

Masa molecular media en número: 1.835

B - Fabricación del poliuretano

Para la preparación del poliuretano hidrosoluble según la invención correspondiente, se opera como sigue:

En 1.000 partes del poliéster preparado según el proceso detallado bajo A, calentadas a una temperatura de

30

200°C, se añade progresivamente, en un periodo de 2 horas, 92 partes de toluenodisocianato. Esta cantidad corresponde a una proporción de 9,2 %. Se mantiene la temperatura en el valor de 200°C.

5 La mezcla se vuelve muy viscosa. Se deja la reacción seguir durante media hora después de acabar la adición de tolueno-disocianato. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente, el producto se presenta bajo forma de un sólido muy elástico. Se disuelve muy fácilmente en agua fría, dando una solución límpida y poco viscosa para concentraciones de polímero que van hasta el 40%.

10 El polímero obtenido en esta fase B presenta las características siguientes:

Masa molecular media en número (Mn) : 85.000

15 Tolueno -disocianato introducido en la reacción : 9,2%

Temperatura de transición vítrea (Tg) - 30°C

Estas indicaciones de propiedades se toman bajo forma de cuadro recapitulativo con las de los productos de los ejemplos posteriores.

20 Ejemplo 2

En condiciones practicamente idénticas a las del ejemplo 1, se prepara:

A - el poliéster aniónico a partir de:

	<u>moles</u>	<u>partes</u>
25 ácido isoftálico	0,46	671,6
dimetilisofthalato-5-sulfonato de sodio	0,14	414,4
ácido adípico	0,4	584
diétlen-glicol	1,12	1.187,2

30 El poliéster presenta un índice de acidez  $I_a$  de

2 y un índice OH I<sub>OH</sub> de 44,6.

B - el poliuretano a partir  
poliéster aniónico de A 1.000 p  
toluenodisocianato 71,5 p

5

Se obtiene un poliuretano con una Mn de 12.200,  
una Tg de - 5°C.

Ejemplos 3 a 5

10

Según el proceso descrito en el ejemplo 1, se  
preparan poliuretanos con proporciones relativas variables de  
ácido isoftálico y de ácido adípico en el poliéster y propor-  
ciones variables de toluenodisocianato empleadas para la  
reacción de formación del poliuretano.

15

Se ha resumido en el cuadro recapitulativo los  
valores de las propiedades de los polímeros para permitir la  
comparación.

Ejemplo 6

En este ejemplo se describe la preparación de un  
poliuretano con el dimetilsulfosuccinato de sodio como ele-  
mento aniónico; el modo operatorio es el siguiente.

20

A - fabricación del poliéster aniónico

Se prepara un poliéster con una proporción molar  
0,854/0,146/1,13.

25

En un recipiente, como se ha indicado en el ejem-  
plo 1, se introducen 1,411 partes de ácido isoftálico, 372  
partes de dimetilsulfosuccinato de sodio, 1.219 partes de  
dietilenglicol con 0,4 partes de catalizador, Se lleva a ca-  
bo la co-ondensación como de costumbre, terminandola a 190°C,  
siendo la presión de 15 mm de mercurio. El poliéster posee  
un índice de acidez de 16 y un índice hidroxilo de 54,6.

30

B - Fabricación del poliuretano soluble

A 1.000 partes del poliéster preparado anteriormente bajo A calentadas en un recipiente, a la temperatura de 190°C, se añaden 110 partes de toluenodisocianato y se procede para el resto como se ha descrito en el ejemplo 1 B.

El polímero poliuretano obtenido presenta un punto de transición vítrea de 45°C, y posee una Mn de 11.400.

GUADRO RECAPITULATIVO

Ej. N°	Poliéster aniónico					Poliuretano				
	Composición molar de partícula					Indices		TDI	Propiedades	Mn
	AI	DMSIP	DMSS	AA	DEG	I <sub>a</sub>	I <sub>OH</sub>	%	Tg °C	
1	-	0,146	-	0,354	1,13	0,3	60,5	9,2	- 30	35.000
2	0,46	0,14	-	0,4	1,12	2	44,6	7,15	- 5	12.200
3	0,66	0,14	-	0,2	1,05	2,26	18	3,8	+ 10	18.600
4	0,66	0,14	-	0,2	1,12	3	31	5,5	+ 16	17.000
5	0,74	0,14	-	0,12	1,16	3,5	44,1	7,1	+ 24	19.000
6	0,35	-	0,15	-	1,15	16	54,6	11	+ 45	11.400

Abreviaturas:

AI: ácido isoftálico

DMSIP: dimetilsulfoisofталato de sodio

DMSS: dimetilsulfosuccinato de sodio

AA: ácido adípico

DEG: dietilenglicol

Mn: masa molecular media en número.

Ejemplo 7

En condiciones prácticamente idénticas a las del ejemplo 1, se prepara:

A - El poliéster aniónico a partir de:

	<u>moles</u>	<u>partes</u>
Dimetil tereftalato	0,5	970
Dimetil isoftalato-5-sulfonato sódico	0,15	444
Ácido adípico	0,4	584
Etileno-glicol	1,15	713

Las condiciones finales de co-condensación son para la temperatura 220°C y para la presión 20 mm de mercurio.

Se recoge un poliéster de las siguientes características:

Índice de acidez ( $I_a$ )	0,5 mg KOH/g
Índice de hidróxilo ( $I_{OH}$ )	29,9 mg KOH/g

B - El poliuretano a partir de

	<u>partes</u>
Poliéster aniónico de A	1000
Tolueno - diisocianato (mezcla de los isómeros 2-4 y 2-6 en las proporciones 80/20)	39,6

El polímero poliuretano obtenido se disuelve espontáneamente en el agua, incluso fría. Sus características son las siguientes:

Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	= 17°C
Masa molecular media en número ( $M_n$ )	= 19.650

Ejemplo 8

Por reacción de 1000 partes del poliéster descrito en el ejemplo 7, (párrafo A-), con 38,8 partes de difenilmetano diisocianato se prepara un polímero poliuretano soluble en el agua y cuyas características son las siguientes:

Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	= 14°C
Masa molecular media en número ( $M_n$ )	= 17.800

A continuación se dan ejemplos de aplicación.

Ejemplo 9

Se prepara una solución al 5% en peso de poliureta no del ejemplo 4.

Con esta solución se encola, con la ayuda de una encoladora de tambor industrial, un hilo de poliéster. Este hilo es un hilo 76 decitex/22 cabos, texturado retorcido a 180  
5 vueltas. Después del encolado, realizado sin empleo de adyuvante graso se ha obtenido un depósito de 3% del peso del hilo.

Se utiliza el hilo encolado para la tejedura sobre telar clásico de 210 golpes/minuto en 1,60 m. de ancho  
10 en armadura de tafetan tramado de 35 golpes de trama por centímetro.

Se constata un descenso muy fácil de las capas de hilo detrás de las mallas. Después de la producción de un  
15 largo de tejido de 1.500 metros no se constata ninguna suciedad del peine, ningún depósito de cola sobre cualquier órgano del telar.

Los polímeros pueden ser eliminados sin problemas por los procedimientos habituales antes del tinte de los tejidos.

#### Ejemplo 10

Se prepara una solución al 6% en peso de poliuretano del ejemplo 5.

Con esta solución se encola un hilo de urdimbre de poliéster. Este hilo es un hilo sin torsión, 72 decitex,  
25 22 cabos medio-mate. El grado de encolado es de 3%.

Se utiliza el hilo encolado para la tejedura como en el ejemplo 9, 5 salvo que la trama es de hilo poliéster-viscoso número métrico 70. Se constatan las mismas notas que las indicadas en el ejemplo 9.

30  
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse 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 Francia con el nº 74/ 36 705 de 5 de Noviembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIURETANOS HIDROSOLUBLES; caracterizándose por lo siguiente;

1. Procedimiento para preparar poliuretanos hidrosolubles, caracterizado porque se hace reaccionar un poliéster aniónico sulfonado de masa molecular comprendida entre 500 y 3.000, cuyo índice de acidez es inferior a 20 mg KOH/g y que contiene 0,8 a 2% de peso de azufre, con al menos un diisocianato, a una temperatura comprendida entre 130 y 230°C, siendo la relación molar  $\text{NCO/OH} + \text{COOH}$  inferior a 1.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster aniónico sulfonado se obtiene por co-condensación de al menos un diácido orgánico, su anhídrido o uno de sus diésteres, con un diól y un diácido sulfonado, o uno de sus diésteres.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el diácido que entra en la composición del poliéster se escoge del grupo formado por los ácidos adipico, ortoftálico, isoftálico, tereftálico.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones 1 y 2, caracterizado porque el diol que entra en la composición del poliéster es etilenglicol, dietilenglicol o neopentilglicol.

5                   5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diácido sulfonado que entra en la composición del poliéster, es ácido sulfo-5-isoftálico o ácido sulfo-succínico.

10                   6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el diisocianato es un diisocianato de tolueno, un difenilmetano diisocianato o hexametilendiisocianato.

15                   7. Procedimiento para preparar poliuretanos hidrosolubles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 5 NOV. 1975

Madrid,

RHONE-POULENC INDUSTRIES

L. JIMÉNEZ ACEBO Y MORA

p. Firmado: L. Gesta Fernández

