

318976

P.- 30.389

27 OCT. 1966 1136/65
Elastomeres projectables



318976

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ETABLISSEMENTS KUHLMANN, entidad francesa, es-
tablecida en 25 Boulevard de l'Amiral Bruix, París, Fran-
cia, por:

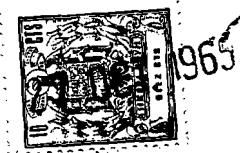
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE POLIE-
TER-POLIURETANO-POLIUREA"

El presente invento tiene por objeto, a título
de producto industrial nuevo, una composición de polieter-
-poliuretano, poliurea destinada especialmente a ser utili-
zada por proyección o pulverización sobre un soporte.

5 El invento concierne igualmente a un modo de
aplicación de esta composición por proyección para obte-
ner una película cuyo grosor puede ir de algunas décimas
de milímetro a algunos centímetros y que posee buenas pro-
piedades mecánicas.

10 El invento se refiere también a los objetos re-

318976



5 cubiertos de una película adherente obtenida a partir de tal composición a precio de coste poco elevado, siendo estos objetos duros o flexibles, compactos o celulares; la película puede asegurar, por ejemplo, la estanqueidad de estos objetos, protegerlos frente a la abrasión, los agentes químicos o atmosféricos. Puede permitir además el aislamiento eléctrico y la mejora de aspecto de artículos acabados cualesquiera.

10 En particular, el invento permite obtener superficies pigmentadas o coloreadas que aseguran tanto la protección como la decoración de objetos o de superficies.

15 Era ya conocido preparar elastómeros de poliuretanos por proyección, pero hasta ahora no se había conseguido obtener revestimientos dotados de buenas propiedades más que con materias primas costosas, a saber, prepolímeros a base de polibutilenoglicol y de diisocianato de difenilmetano reticulados esencialmente por 3-3' dicloro-4-4'-diaminodifenilmetano.

20 El invento demuestra que elastómeros de uretano-urea, que poseen buenas propiedades mecánicas, pueden ser obtenidos por mezcla directa, con ayuda de una pistola de proyección, y reacción de dos componentes de un precio de coste notablemente menos elevado que los utilizados hasta ahora.

25 Se obtiene la composición del invento poniendo en contacto un polieter-poliuretano, preparado previamente por reacción de polieteres-poliholes y de poliisocianatos en exceso de manera que la relación $\frac{NCO}{OH}$ esté comprendida entre 1,5 y 3 y sea de preferencia por lo menos igual a 2, con una diamina en solución en un disolvente,

30



siendo tales las proporciones del prepolímero poliéter-poliuretano y de la diamina puestos en contacto que la relación $\frac{\text{NH}_2}{\text{OH}}$ sea superior a 0,5 y de preferencia esté comprendida entre 0,5 y 2 y la relación $\frac{\text{NCO}}{\text{OH} + \text{NH}_2}$ esté
5 comprendida entre 0,95 y 1,6, aproximadamente.

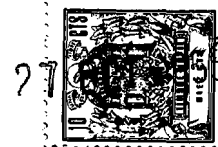
Como poliéteres-poliolios se pueden utilizar para las necesidades del invento los polioxialcoholos glicoles, tales como el polietileno glicol, el polipropileno glicol, y los productos de adición de los óxidos de etileno o de propileno sobre poliols como el trimetilol propano, la glicerina, el hexanotriol o el pentaeritrita.
10

Se eligen ventajosamente mezclas de poliéteres-poliols de peso molecular medio comprendido entre 400 y 4000 y de preferencia comprendido entre 400 y 2000, conduciendo estas mezclas, en general, a propiedades mecánicas mejoradas.
15

Como poliisocianatos, se pueden utilizar un poliisocianato aromático cualquiera y, de preferencia, los poliisocianatos del comercio corrientes tales como el diisocianato de tolueno o el diisocianato de difenilmetano.
20

Para la preparación del prepolímero, se añade al poliéter-poliol, o a la mezcla de poliéteres-poliols, una cantidad de poliisocianato tal que la relación $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ sea superior a 1,5 y de preferencia por lo menos igual a 2, luego se calienta a una temperatura de 50 a 150° aproximadamente durante una a cinco horas bajo atmósfera de gas inerte.
25

Los prepolímeros preparados en estas condiciones poseen una viscosidad del orden de 4000 a 20.000 centipoises a 25°C.
30



Gracias a esta viscosidad relativamente pequeña, los prepolímeros utilizados según el invento son suficientemente fluidos a temperaturas de 50 a 100° para poder ser utilizados en proyección sin que la presencia de un diluyente sea necesaria.

La diamina puede ser elegida entre las diaminas tales como la bencidina, la diclorobencidina, el diamino-diclorodifenilmetano, la metilenedianilina, la metafenilenediamina, la dinitrobencidina, la 2-metilpiperazina, la hexametilenodiamina, la o-tolidina, etc. ... utilizadas solas o en mezcla. Como disolvente para la disolución de la diamina se puede emplear según el caso cetonas (acetona, metiletilcetona), hidrocarburos clorados tales como el cloruro de metileno, el dicloretano, ésteres, tales como los acetatos de metilo, de etilo, de metilglicol, de etilglicol, alcoholes volátiles, tales como el metilglicol, o disolventes tales como el sulfóxido de dimetilo, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el carbonato de propileno, el tetrahidrofurano, etc. ... o mezclas de estos disolventes.

La disolución puede ser efectuada en frío o en caliente bajo agitación. La solución sigue siendo estable. Si se desea emplear una cantidad mínima de disolvente, se evita la recristalización de la diamina por caldeo de los depósitos de la máquina de proyección a 50 ó 100°.

Para el empleo de las composiciones del invento, se efectúa ventajosamente una mezcla rápida del prepolímero y de la diamina en solución en un disolvente con ayuda de una pistola de proyección de mezcla interna o ex

318976



terna (siendo recomendada particularmente esta última),
siendo llevado el prepolímero a una temperatura de 50 -
100°. Se puede operar igualmente con un prepolímero a
temperatura ordinaria después de haberlo diluido con los
5 mismos disolventes que los utilizados con la diamina.

La gelificación de la mezcla proyectada comien-
za a partir de la aplicación sobre el soporte. Gracias a
la reactividad de sus constituyentes, tiene lugar sin ca-
talizador y tanto sobre un soporte a 20° como sobre un so-
10 porte a una temperatura que pueda alcanzar 120°.

Una particularidad de la composición del inven-
to es no necesitar cocción. Esta puede ser efectuada, sin
embargo, entre 50 y 120°C durante 15 minutos, si por ejem-
plo, se desea retirar la película de elastómero de un mol-
15 de. Pero si se realiza la proyección sobre una gran super-
ficie o, si, por una razón u otra, no se puede recalentar
el soporte, el revestimiento adquirirá excelentes propie-
dades mecánicas después de algunas horas. Estará seco al
tacto, incluso en frío, después de algunos minutos.

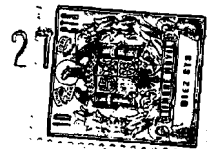
20 Pigmentos y colorantes, empastados o no en un
plastificante o un disolvente, pueden ser añadidos de
preferencia a la solución de diamina, pero si son inertes
y anhidros, podrán ser mezclados al prepolímero o bien
parte en uno y parte en otro.

25 El invento se ilustra, pero en modo alguno que-
da limitado por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1 - Preparación de un prepolímero PEI:

30 Se han deshidratado 1250 g de un polipropileno-
glicol, designado por la abreviatura P 1010 de peso mole-

318976



5 cular medio 1000, durante una hora a 120°, bajo 3 mm de Hg. Se ha enfriado el poliolsiempre bajo vacío. Luego a 50°, se han añadido bajo corriente de nitrógeno y buena agitación, 435 g de diisocianato de tolueno designado por la abreviatura TDI. Se ha dejado subir la temperatura a 80° y se ha mantenido 3 horas a 80° ± 2°. Luego se ha enfriado la mezcla.

10 Después de 48 horas, el prepolímero PEI que presentaba 1,48 de función NCO/Kg, ha podido ser conservado en un recipiente.

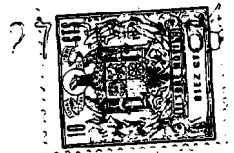
EJEMPLO 2 - Preparación de un prepolímero PEII.

15 Se ha deshidratado una mezcla de 3,213 kg de un propilenoglicol de peso molecular medio 2000 designado por la abreviatura P 2010 y de 1,287 kg de polipropileno-
glicol de peso molecular medio 400 designado por la abreviatura P 410. Se han añadido 1,566 kg de diisocianato de tolueno en las condiciones descritas en el ejemplo 1. El prepolímero PEII poseía 1,48 de función NCO/kg.

20 EJEMPLO 3 - Preparación de un prepolímero PEIII.

25 El prepolímero PEIII ha sido preparado a partir de una mezcla de 5,528 kg de P 2010 y 472 g de P 410, definidos en el ejemplo 2. Esta mezcla deshidratada ha sido llevada a 80° ± 2°. Se ha añadido bajo buena agitación y manteniendo a esta temperatura 1,920 g de TDI. Se ha calentado luego a 95° durante dos horas.

El prepolímero PEIII poseía 1,75 de función NCO/kg.

EJEMPLO 4 -

A la salida de una pistola de proyección de mezcla externa, se han mezclado bajo presión de aire de 4,5 kg/cm² los componentes A y B siguientes en la proporción de 100/42; el componente A era el prepolímero PEI preparado en el ejemplo 1 y llevado a 75°, siendo el componente B una mezcla de :

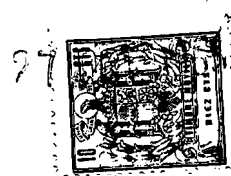
28,1 g metilenodianilina

52,1 g acetato de metilglicol.

La proyección ha sido efectuada sobre un soporte tal como caucho de silicona, una placa metálica siliconada, una hoja de cloruro de polivinilo siliconada, una hoja de elastómero de poliuretano-poliurea siliconada; estos soportes pueden presentar una granulación o graneado (imitación de cuero por ejemplo) o ser perfectamente planos. Antes de la reticulación del elastómero (de 1 a 10 min. después de la proyección), se ha aplicado sobre el elastómero una placa de madera o de metal, una hoja de espuma cualquiera, fieltro, cuero, tejido u otro. Después de algunos minutos a 20° (de 4 a 20 min.), se ha desmoldado el elastómero y se ha obtenido entonces un soporte recubierto de elastómero de poliuretano que se adhería perfectamente y que presentaba el dibujo y la granulación dada por el molde.

Las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliéter-poliuretano-poliurea preparados eran las siguientes:

Carga de rotura	158 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	200 %
Módulo 100 x 100 de alargamiento	108 kg/cm ²



Resistencia al desgarro 82 kg/cm.

Se pueden fabricar así suelas de calzado, alfombras para la industria automóvil, placas decorativas para revestimientos murales o de suelos, y revestimientos de suelos.

5

EJEMPLO 5-

Por proyección sobre un soporte de un componente A (PEI llevado a 65°) y de un componente B constituido por la mezcla:

10

- 30 g de metilenedianilina
- 32 g de acetato de etilglicol
- 19 g de acetato de etilo

en una relación tal que $A/B = 100/40$, siendo realizada la proyección con ayuda de una máquina de dos componentes y de una pistola con presión de aire y mezclador externo, se ha obtenido una película de elastómero de 3/10 a 2 mm de espesor. Inmediatamente después de la proyección, se ha aplicado sobre el elastómero un molde de forma cualquiera, siliconado, que presentaba un dibujo en relieve. Después de algunos minutos, se ha retirado el molde y se ha obtenido una placa o una hoja flexible recubierta de una película de elastómero de poliuretano que se adhería perfectamente cuando el soporte elegido era madera, cuero, tejido, una espuma de poliuretano o fieltro. La película de elastómero representaba un dibujo en relieve. Se han podido realizar tanto suelas o tacones de calzado, como imitaciones de cuero u objetos decorativos.

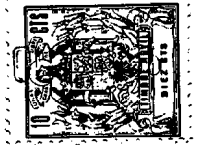
15

20

25

30

Las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliéter-poliuretano-poliurea preparados eran las siguientes



tes:

	Carga de rotura	191 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	233 %
	Módulo 100 x 100	130 kg/cm ²
5	Resistencia al desgarro	110 kg/cm.

EJEMPLO 6 -

Se ha proyectado el prepolímero PEII y la solución siguiente:

10	Metileno dianilina	36,2 g
	Metiletilcetona	48,7 g

en la proporción $\frac{\text{PE II}}{\text{solución}} = \frac{100}{34}$.

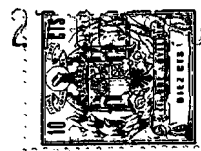
La proyección fue efectuada sobre un techado, un suelo o terraza de hormigón, una pared vertical de hormigón. La adherencia del elastómero fue excelente sobre el soporte. Gracias al elastómero se obtiene algunas horas después de la proyección una protección frente a la abrasión, la intemperie y los agentes químicos.

Las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliéter-poliuretano-poliurea preparados, fueron las siguientes:

	Carga de rotura	213 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	351 %
25	Módulo 100 x 100	105 kg/cm ²
	Resistencia al desgarro	107 kg/cm.

EJEMPLO 7 -

Se han pulverizado 100 g de PEIII llevado a 95° y 8,4 g de metafenilendiamina en solución en 15 g de me-



tiletilcetona y 8 g de acetato de etilo, a la salida de una pistola de mezcla externa.

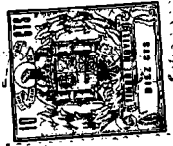
La proyección ha sido efectuada sobre un molde de brazo o de tablero de mandos de automóvil. El molde era de "Silastène" o de elastómero de poliuretano flexible con inclusión de un revestimiento de resina silicona. Habiendo sido llevado el molde a 50°, se ha dejado la película proyectada 5 min. a 50° y luego se ha colado una composición para espuma semirrígida de poliuretano. Después de 10 min. de cocción a 50°, se ha desmoldeado la pieza acabada. La adherencia de la película de elastómero sobre la espuma fue perfecta. La película presentaba el aspecto del cuero.

Las propiedades mecánicas de los elastómeros de poliéter-poliuretano-poliurea preparados fueron las siguientes:

Carga de rotura	300 kg/cm ²
Alargamiento a la rotura	375 %
Módulo 100 x 100	120 kg/cm ²
Resistencia al desgarro	139 kg/cm.

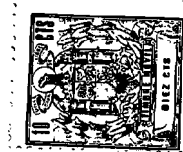
EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la posibilidad de utilizar diferentes variedades de prepolímeros.



TABIA I

Componentes	Composiciones de los prepolímeros										
	PE IV	PE V	PE VI	PE VII	PE VIII	PE IX	PE X	PE XI	PE XII		
TP 1540 (1)	500g	2800g									
TP 2540 (1)			137g								
TMP (2)			3840g								
L 61 (3)				480							1072
PE 2712 (3)					900						
TPE 4542 (4)						950					
GP 3030 (5)							1000				
PeP 450 (6)								250			
T 701 SCU (7)									178		
P 410 (8)	200	585	1220	60	154	206	2610	170	347		
TDI											
MDI											
NCO/OH	2,3	2	2	2	2,9	2,5	3	3	203		
f NCO/kg	1,64	1	1,30	1,27	1,1	1,24	5,5	1,42	2,75		
Temperatura de utilización durante la proyección sin disolvente para el prepolímero	80º	95º	95º	80º	80º	80º	100º	90º	85º		



- (1) TP 1540 y TP 2540 - Productos de adición de óxido de propileno sobre trimetilolpropano (pesos moleculares 1500 y 2500)
- (2) TMP Trimetilolpropano
- 5 (3) L 61 y PE 2712 polioxipropilén-polioxiétilén glicoles (pesos moleculares 2000 y 2700)
- (4) TPE 4542 - producto de adición de los óxidos de propileno y de etileno sobre trimetilolpropano (peso molecular 4500).
- 10 (5) GP 3030 - glicerina oxipropilada (peso molecular 3000)
- (6) PeP 450 - pentaeritrita oxipropilada (peso molecular 400).
- (7) Tetronic 701 SCU - producto de adición de óxido de propileno y de etileno sobre etilén diamina (peso molecular 3500).
- 15 (8) P 410 polioxipropilén glicol (peso molecular 400).
- (9) El prepolímero PE XII se ha obtenido siguiendo la forma de operar indicada en el ejemplo 1. Pero no se ha
- 20 introducido el MDI más que después de una cocción de tres horas a 80° de los polioles y del TDI. Ha seguido una simple homogeneización.

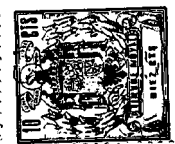
EJEMPLO 9

25 En la Tabla II están indicados ejemplos suplementarios de soluciones de diaminas estables a 20° o en los depósitos de la máquina llevados a la temperatura deseada. Estas soluciones pueden ser utilizadas como se ha indicado en los ejemplos 4 a 7 a condición de respetar

30 siempre una proporción NH_2/OH comprendida entre 0,5 y 2

318976

27



y una proporción NCO/OH + NH₂ comprendida entre 0,95 y 1,6 aproximadamente.

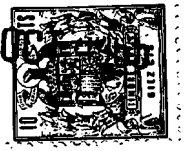
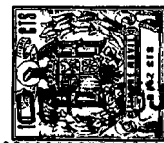


TABLA II

Diamina (10 g)	Metil- etil- cetona	Acetona	Acetato de etilo	Sulfoxi- do de dimetilo	Acetato de metil- glicol	Metil- glicol	Cloruro de metileno
O-tolidina		14 g					
2-4 diaminotolueno	60 g						
3-3' dinitrobencidina (1)		38					
hexametilenediamina	15				20 g		
bencidina					70		
2 metilpiperazina			30 g				
3-3' diclorobencidina (1)							
3-3' dicloro 4-4'	40 g						
diamino difenilmetano (1)				10 g			80 g
diaminodifenilmetano						25 g	
metafenilenediamina							



(1) Estas soluciones no conducen a buenos resultados cuando son utilizadas para las aplicaciones descritas en los ejemplos 4-5 y 7 en razón de su velocidad de reticulación relativamente débil. Por el contrario, pueden ser ventajosamente empleadas para las utilizaciones descritas en el ejemplo 6.

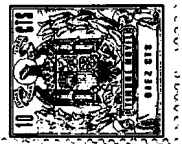
De una manera general, las diversas mezclas de los ejemplos 8 y 9 conducen, en las mismas condiciones que en los ejemplos ya dados, a resultados comparables.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 28 de Octubre de 1.964, bajo el número 992.968, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento de preparación de una composición de poliéter-poliuretano-poliurea, destinada especialmente a ser aplicada por proyección, caracterizado porque se pone en contacto un prepolímero poliéter-poliuretano, preparado previamente por reacción de un poliéter-poliol y de un poliisocianato en exceso de manera que la relación $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ esté comprendida entre 1,5 y 3, con una



diamina en solución en un disolvente, siendo tales las proporciones del prepolímero poliéter-poliuretano y de la diamina puestos en contacto que la relación $\frac{NH_2}{OH}$ sea superior a 0,5 y la relación $\frac{NCO}{OH + NH_2}$ esté comprendida entre 0,95 y 1,6 aproximadamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación $\frac{NCO}{OH}$ en el prepolímero es superior a 2.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, respectivamente 2, caracterizado porque la relación $\frac{NH_2}{OH}$ de la mezcla del prepolímero y de la diamina está comprendida entre 0,5 y 2.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el prepolímero poliéter-poliuretano es preparado por acción de un exceso estequiométrico de un diisocianato sobre un poliéter poliol obtenido por oxietilación u oxipropilación de un poliol corto como el etileno-glicol, el propileno-glicol, la glicerina, el trimetilolpropano o el pentaeritrita.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque se utiliza como diamina la bencilina, la diclorobencilina, la metileno dianilina, la meta fenilenodiamina, el diaminodiclorodifenil metano, la dinitrobencidina, la 2-metilpiperazina, la hexametenodiamina, la o-tolidina o una mezcla de estas diaminas.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza como disolvente de la diamina una cetona, un hidrocarburo clorado, un éster, alcoholes volátiles, tales como el metilglicol, o disolventes, tales como el sulfóxido de dimetilo, la dimetil-



formamida, la dimetilacetamida, el carbonato de propileno, el tetrahidrofurano, o una mezcla de estos disolventes.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se proyecta simultáneamente la composición poliéter-poliuretano y la amina en solución en un disolvente, calentada o no.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se proyecta el prepolímero, sin disolvente, a una temperatura inferior a 100°C.

10 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 7, respectivamente 8, caracterizado porque se mezcla el prepolímero y la solución de diamina antes de su proyección.

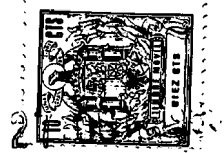
15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 7, respectivamente 8, caracterizado porque se proyectan simultáneamente el prepolímero, por una parte, y la solución de diamina, por otra parte, en dos chorros separados y convergentes.

20 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se incorporan pigmentos o colorantes al prepolímero en solución o no y/o a la solución de diamina.

25 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el prepolímero y la solución de diamina se aplican simultáneamente sobre un soporte no calentado o calentado a temperaturas que van hasta 120°C.

30 13.- Procedimiento de protección de objetos de madera, metal, hormigón, materias plásticas, textiles o cuero, caracterizado porque se aplica simultáneamente sobre la superficie de dichos objetos un prepolímero-poliéter-poliuretano y una solución de diamina conforme a las rei

318976



vindicaciones 1 a 12.

5 14.- Procedimiento de fabricación de objetos compuestos revestidos de una composición poliéter-poliuretano-poliurea, caracterizado porque se proyecta sobre la superficie de un molde de forma conveniente una mezcla de prepolímero y de solución de diamina realizada conforme a las reivindicaciones 1 a 12, se deja gelificar la mezcla así proyectada y se llena el molde de un material natural o sintético moldeable.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el material moldeable de relleno es una composición para espuma de poliuretano.

16.- Procedimiento de preparación de una composición de poliéter-poliuretano-poliurea.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P. A.

27 OCT. 1965

Alberto de Elorza
Por Poder