

321573



PATENTE DE INTRODUCCIÓN

a favor de

LA BIEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domici-
liada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654, BARCELONA,

por :

"Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliure-
tano".

-----:COO:-----

Memoria descriptiva.

La presente patente se refiere a un procedimiento para la ob-
tención de un producto de reacción poliuretano a partir de di-isociana-
tos orgánicos y poliglicóles de elevado peso molecular, de caracterís-
ticas físicas excepcionales.

321573³⁰ DIC.



Los productos de reacción elastoméricos de poliésteres, tales como los poliésteres de alto peso molecular formados por reacción del ácido adípico y el etilenglicol, ya son conocidos y, cuando se preparan adecuadamente presentan excelentes propiedades físicas. No obstante, todos los poliésteres son hidrolizables en agua y cuanto mayor sea la proporción de grupos éster, mayor es su susceptibilidad para hidrolizarse. Puesto que los productos de reacción poliéster-poliisocianato elastoméricos no poseen la deseada resistencia al agua, no pueden emplearse en muchas aplicaciones para las cuales son, por otra parte, claramente apropiados.

Los poliésteres tienen una estabilidad considerablemente mayor contra la hidrólisis que la de los poliésteres y por esta razón se han hecho ensayos para obtener productos elastoméricos de ellos. Se ha intentado utilizar poliésteres tales como los obtenidos por reacción de los poliglicoles con di-isocianatos, por ejemplo, polietilenglicol incluyendo di- y trietilenglicol, polipropilenglicol incluyendo di- y tripropilenglicol y poliglicoles similares de bajo peso molecular, que producen productos parecidos a la poliamida-66 y que pueden estirarse en frío para formar fibras y análogos pero que tienen pocas, si las tienen, propiedades elastoméricas.

Un objeto del procedimiento de la presente patente es la obtención de productos de polimerización elastoméricos vulcanizables a partir de poliglicoles y di-isocianatos orgánicos, que presente propiedades físicas superiores, particularmente una elevada resistencia a la abrasión, buena flexibilidad a bajas temperaturas, y buenas características de módulo, tenacidad y alargamiento.

Otros objeto y ventajas se harán evidentes en la siguiente descripción del procedimiento de esta patente.

Se ha encontrado que pueden formarse productos de polimerización elastoméricos vulcanizables, por reacción de poliglicoles de



alto peso molecular (que contengan algunas unidades óxido de alquileno con al menos tres átomos de carbono) con di-isocianatos orgánicos ó ácidos dicarboxílicos.

Mientras hasta hace poco se consideraba que era conveniente
5 obtener los materiales elastoméricos a partir de moléculas polímeras esencialmente lineales, ahora se ha encontrado que si el peso molecular es suficientemente alto, no es necesario la estructura molecular lineal. Si bien se prefiere tener un glicol enteramente lineal para reaccionar con el di-isocianato ó el ácido dicarboxílico, hasta ahora
10 era muy difícil obtener poliglicoles de peso molecular suficientemente alto. Sin embargo, se ha encontrado que la falta de longitud molecular de los poliglicoles lineales, puede compensarse aumentando el peso molecular del poliglicol por ramificación del mismo mediante adición de una cantidad muy pequeña de un alcohol tri- ó tetrahídrico a
15 los materiales formadores del glicol. Cuando se incorpora una pequeña cantidad, 5 % ó menos y (preferiblemente alrededor de 0,01 a 1 mol %) de un alcohol con más de 2 grupos hidroxilo primarios (tales como p.e. el pentaeritritol) junto con un óxido de propileno ó con un óxido de polipropileno de peso molecular comparativamente alto, se obtiene
20 esencialmente un glicol de peso molecular tan elevado como el del glicol lineal obtenido con el óxido de propileno, pero con varias ramificaciones en su cadena. Sorprendentemente, dicho glicol da lugar cuando se trata con ácidos dicarboxílicos y di-isocianatos de tipo apropiado, a productos de reacción elastoméricos de características excepcionalmente deseables.
25

Para una estructura similar, el poliuretano es más resinoso que el poliéster. Por otra parte, cuando se emplea un di-isocianato como agente correspondiente para el poliglicol, el peso molecular del poliglicol debe ser algo superior, ó la ramificación en el poliglicol
30 debe ser inferior, que cuando se usa como agente de condensación un



ácido policarboxílico ó su éster.

Tal como se ha mencionado anteriormente, tanto el peso molecular del glicol como en grado de ramificación determinan diferencias considerables en el carácter de los productos obtenidos. En el caso de poliglicoles lineales se ha encontrado que pesos moleculares tan bajos como 600, dan buenos productos elastoméricos cuando se tratan apropiadamente con un di-isocianato dado. Cuando el glicol tiene un porcentaje sustancial de pentaeritritol, trimetilol-propano ó un alcohol alifático con tres a seis grupos hidroxilo primarios, añadidos a los materiales de condensación, el peso molecular del poliglicol requerido para formar buenos productos plásticos elastoméricos crece progresivamente a medida que aumenta la proporción de pentaeritritol ú otros alcoholes polihídricos similares, aunque se obtiene un material elastomérico con un peso molecular tan bajo como 600.

Sólo es necesario que esté presente en el glicol una pequeña cantidad de un alcohol polihídrico con tres a seis grupos hidroxilo primarios, al objeto de aumentar grandemente el peso molecular del producto. Si debe mantenerse la linealidad esencial requerida para la formación de un producto de reacción elastomérico, el porcentaje de alcohol polihídrico con tres a seis hidroxilos (preferiblemente primario) deberá ser menor, en todos los casos, que 10 mol % de trimetilol-propano ó equivalente considerando el número de hidroxilos en la molécula. Preferiblemente no deberá sobrepasar a 1 ó 2 mol % de unidades, obtenido del alcohol dihidrico ó del óxido de alqueno.

A medida que se aumenta la cantidad de alcohol polihídrico con tres é cuatro a más grupos hidroxilo primarios, los productos de reacción se vuelven primero menos plásticos, aunque todavía son elastoméricos, y si posteriormente se aumenta la proporción del alcohol polihídrico, los productos de reacción obtenidos son ya resinosos. Por otra parte, el grado de endurecimiento está en relación directa con la can-

- 5 - 321573^{3U}



5 tidad de hidróxilos primarios del alcohol alifático. La cantidad necesaria de un alcohol con cuatro hidróxilos para obtener una dureza dada es más pequeña que la cantidad necesaria de un alcohol tri-hidróxilo para obtener la misma dureza. Un mol de pentaeritritol es equivalente a, aproximadamente, 1 1/3 moles de trimetilol-propano, al respecto. Si el producto de reacción se usa para la fabricación de esponjas que se curan al formarse para retener el dióxido de carbono liberado en la reacción, la cantidad de un alcohol, tal como el pentaeritritol, presente en el polímero puede incrementarse hasta 10 mol % de unidades de
10 óxido de alqueno para obtener una estructura curada ó de enlaces transversales. Se añade una pequeña cantidad de agua y un exceso de isocianato al objeto de efectuar la reacción deseada en la formación de la esponja. Por otra parte, se prefieren porcentajes de pentaeritrol inferiores a un 5 %.

15 De acuerdo con esta patente, también se ha encontrado que los materiales poliméricos constituidos por unidades de óxido de alqueno provistas de al menos tres átomos de carbono (tales como las de óxido de propileno) son en alto grado superiores a aquellas formadas con unidades óxido de etileno ya que el producto elastomérico resultante tiene una resistencia al agua mejorada y menos tendencia a cristalizar. Se necesitan unidades óxido de propileno u otras unidades alqueno con al menos tres átomos de carbono incorporados en un polímero de peso molecular suficientemente elevado, para obtener el producto según la presente patente. No obstante no es enteramente esencial que todas las cadenas óxido de alqueno del glicol, sean de unidades óxido de alqueno
20 con al menos tres átomos de carbono, ya que se ha encontrado que la presencia de proporciones relativamente pequeñas de propileno ó unidades óxido de elevado número de átomos de carbono rompen suficientemente la regularidad de la estructura para dar productos elastoméricos. Sin embargo, la resistencia al agua disminuye a medida que disminuye la can-
25 30



5 tidad de propileno de elevados óxidos de alquileo. Un porcentaje pequeño, de 20 a 25 %, de óxido de propileno y/ó elevados óxidos de alquileo ó parecidos, da productos elastoméricos de mayor resistencia al agua y menos cristalinidad, cuando se hacen reaccionar apropiadamente con diisocianatos.

10 Los poliglicoles apropiados para llevar a cabo el procedimiento de esta patente son los siguientes : los polipropilenglicoles, los polibutilenglicoles, otros polialquilenglicoles obtenidos de alquilenglicoles con tres ó más átomos de carbono y poliglicoles mezclados con
15 al menos un 20 % (preferiblemente más) de unidades óxido de propileno de 3 ó más átomos de carbono, distinguiéndose estos poliglicoles por ser lineales y por tener un peso molecular de al menos 600; así como también los productos de condensación de pentaeritritol y poliglicoles preferiblemente con menos de un 5 % de pentaeritritol y un peso molecular de al menos 1000 y, preferiblemente de al menos 1.500.

20 El polipropileno y las mezclas de propileno y etilenglicoles de peso molecular igual 1000 pueden encontrar en el comercio y los altos polialquilenglicoles de peso molecular suficientemente elevado pueden obtenerse por condensación de un óxido de alquileo con pentaeritritol, como ya se ha descrito.

25 Aún cuando para reaccionar se prefieren los polialquilenglicoles de alto peso molecular obtenidos por copolimerización de óxido de etileno y óxido de propileno y parecidos para dar un polietilen-polipropilenglicol mezclado de alto peso molecular ó polipropilenglicoles de alto peso molecular, los polietilenglicoles y polipropilenglicoles de alto peso molecular pueden mezclarse juntos y emplearse la mezcla poliglicol resultante. En cualquier caso, el polímero para reaccionar con el diisocianato deberá tener, preferiblemente, un peso molecular superior a 1000, especialmente cuando sea sustancial el grado de
30 ramificación.

321573



Los diisocianatos orgánicos apropiados para ser usados según el procedimiento de la presente patente, incluyen m- y p-fenileno diisocianato; tolueno diisocianato; p, p'-difenil-3,3'-dimetil (ó -dimetiloxi) diisocianato; 4,4-difenilmetano diisocianato; y tetra-, penta-, hexa-, hepta- y octometileno- ω,ω' -diisocianato. Pueden usarse tanto los diisocianatos aromáticos como los alifáticos. No obstante, los diisocianatos alifáticos son más tóxicos y por esta razón no son preferidos. También pueden usarse mezclas de diisocianatos y trisisocianatos, pero la cantidad empleada de trisisocianato, tal como p,p', p'-trifenilmetano trisisocianato, debe limitarse para evitar un excesivo enlace cruzado y formación de polímeros resinosos duros. Cuanto mayor es la cantidad presente de trisisocianato, menor es la plasticidad del producto final. A este respecto, los isocianatos trifuncionales son similares en efectos a la proporción de pentaeritritol en el polímero. Pueden usarse también isotiocianatos orgánicos tales como el p, p'-fenileno diisocianato.

En lugar de los diisocianatos orgánicos puede usarse cualquier ácido dicarboxílico formador de ésteres, ó su anhídrido ó su éster, tal como el ácido sebáico, los anhídridos ftálico ó glutárico, el ácido adípico, el dietil malonato, el dietil ftalato, ácido tereftálico, el ácido oxodibutírico u otros parecidos.

Dado que la reacción entre un poliglicol y un ácido dicarboxílico no es tan rápida como la reacción entre un poliglicol y un diisocianato orgánico, los poliglicoles y el ácido dicarboxílico deberán reaccionar a elevada temperatura para eliminar el agua producida en la reacción y por ende llevar la reacción lo más cerca de su terminación.

Por lo menos parte de la reacción entre el poliglicol y el diisocianato transcurre rápidamente a temperatura ambiente. Cuando ambos grupos isocianato son de igual reactividad su fijación en el polímero es posible que ocurra antes de que pueda manipularse. Se reduce esta



dificultad usando isocianatos tales como el tolueno diisocianato con grupos de diferente reactividad. Tambien pueden usarse diisocianatos dimeros en lugar de diisocianatos para disminuir la velocidad de reaccion.

5 Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de esta patente :

EJEMPLO 1

10 100 partes de Ucon fluido 75-H-1400 (un copolimero poliglicol constituido por 75 partes de óxido de etileno y 25 partes de óxido de propileno con dos grupos hidroxilo terminales, y un peso molecular de 2000) se calentaron con 20 partes de TDI(2,4-tolueno diisocianato) a 150 °C durante diez minutos. Luego se dejó enfriar a 60°C en cuyo momento la viscosidad de la mezcla era la misma que la de la miel.

15 La mezcla se pasó a un mezclador Day (un eficaz amasador de dos paletas) añadiéndose 6 partes de agua. Despues de añadir el agua se desprendió dióxido de carbono y la viscosidad de la mezcla aumentó hasta que finalmente se formó un material elastomérico. Este material se sacó del amasador y se pasó a un laminador. Se laminó con 42 partes
20 de negro carbón, 2 partes de paraformaldehído y una parte de ácido salicílico y el material gomoso se colocó en un molde y se curó durante 30 minutos a 150 °C. La hoja resultante estaba bien curada y tenía excelentes propiedades. Se obtuvieron tenacidades superiores a 196 Kg/cm².

25

EJEMPLO 2

Se hizo reaccionar pentaeritritol con sodio para formar el correspondiente alcoholato sódico. Se combinaron óxido de propileno y pentaeritritol en una proporción molar de 100 mols de óxido de propileno por 1 mol de alcoholato de pentaeritritol. Calentando a unos 75°C
30



se formó al cabo de unos 20 minutos un polímero gomoso, pegajoso, de color marrón oscuro. Luego se hicieron reaccionar 100 g. del polímero con 15 g de dietil ftalato a unos 140 °C, obteniéndose un polímero elastomérico.

5

EJEMPLO 3

1 mol de óxido de propileno (70 cc), 0,05 mol de pentaeritritol (6,8 g) y unos 1,5 g. de sodio, se colocaron en un reactor a presión a una temperatura de 142 a 150 °C. Se formó un polímero viscoso marrón. Se disolvieron 100 g. del polímero en alfa-cloro naftaleno y se añadieron 15 g de TDI al polímero. Pasados unos 15 minutos se formó un elastómero marrón oscuro.

EJEMPLO 4

15 1 mol de Ucon 74-H-1400 se condensó con 0,5 mol de MDI (p.p'-difenil metano diisocianato) durante unos 5 minutos y se condensó con 0,65 mol de TDI en presencia de 0,5 mol de trietilamina. Se formó un material viscoso de aspecto meloso, el cual, finalmente, se hizo reaccionar con 0,56 mol de agua para formar un polímero gomoso. Con dicho polímero se preparó la siguiente composición :

Polímero	250	Gramos
Negro carbón	125	"
Parafina	5	"
Ácido salicílico	2	"
25 Paraformaldehído	1	"

Esta composición se curó durante 45 minutos a 125 °C. Se obtuvieron las siguientes características, que se comparan con las de Paracril 18-80 (un caucho sintético de butadieno-acrilonitrilo).

321573^{2g} D/C



T A B L A 1

	RM-7B	Paraoril 18-80		
Tenacidad	3.470	3.250		
Módulo 300 %	2.680	2.550		
Alargamiento (%)	380	410		
Dureza	70	62		
AUMENTO VOLUMEN A TEMPERATURA AMBIENTE A LAS 48 HORAS (%)				
Hexano	10	19,5		
Benceno	40,8	172		
Acetona	0	16,5		
Agua	172	9,5		
FLEXIBILIDAD A BAJA TEMPERATURA - ENSAYO GEHMAN TR				
Contracción a	°C.	°C.		
10 %	-52	-38,5		
20 %	-50	-34		
30 %	-43	-32,5		
40 %	-38,5	-31,0		
50 %	-29,5	-29,5		
60 %	-18	-26		
Resistencia al calor	8 horas	24 horas	8 horas	24 hr
	162 °C.	121 °C.	162 °C.	121 °C.
Cambio tenacidad	-64	-31	-52	-15
" alargamiento	-34	-23	-28	-21
" punto dureza	-9	-2	-8	-4

EJEMPLO 5

100 g. de Pluronic L62 (un polímero polietilén-polipropilén-

321573



glicol mixto con grupos terminales hidroxilo de peso molecular 2000) se mezclaron con 18 partes de TDI, calentando a 180 °C durante unos minutos; el producto resultante se hizo reaccionar con agua para dar un polímero elatomérico superior similar a los de los ejemplos precedentes.

Es apropiada la obtención de los poliglicoles a partir de polímeros de alto peso molecular constituidos por unidades propileno, etileno u otras unidades alqueno conectadas unas con otras a través de enlaces éter y provistas de grupos terminales hidroxilo. Los polímeros hechos de unidades óxido de propileno u otras unidades óxido de alqueno son algunas veces similares a los poliglicoles excepto cuando están formados a partir de iniciadores de cadena tales como el pentaeritritol ó el trimetilol propano. Estos polímeros son también adecuados para contener grupos terminales hidroxilo.

Los poliglicoles y diisocianatos se combinan, aproximadamente, sobre una base equimolar. Generalmente se usan de 5 a 25 y preferiblemente de 10 a 20 partes de diisocianato por cada 100 partes de poliglicol. Cuando el elastómero es demasiado blando y pegajoso, se añade más diisocianato y cuando es demasiado duro y resinoso, debe añadirse menos diisocianato. El poliglicol debe, preferiblemente, calentarse antes de la reacción, al menos hasta que esté en estado líquido.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente de introducción :

1. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano caracterizado por mezclar en estado líquido (1) un polímero poliéter glicol terminado en hidroxilo, de peso molecular de al menos 600, obtenido por condensación de un óxido de alqueno de 2 a 4 átomos de carbono; al menos un 20 % de cuyo óxido de alqueno tiene más de 2 átomos de carbono, con 0,01 a 10 mols %, sobre el óxido de

alkileno, de un alcohol polihídrico de menos de 7 átomos de carbono y con 3 a 6 grupos hidroxilo primarios, y (2), una cantidad molar de un diisocianato orgánico al menos igual respecto a dicho poliéter glicol; reaccionando la mezcla hasta que se forma un segundo polímero con una longitud de cadena sustancialmente mayor que la de dicho polímero poliéter glicol.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por calentar los reactivos a una temperatura comprendida entre 100 y 200 °C. y en que dicho alcohol polihídrico es de 1 a 5 mols % de dicho óxido de alqueno.

3. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano, caracterizado por mezclar (1) un producto de condensación del óxido de propileno y de un 0,01 a 10 mols %, sobre el óxido de propileno, de un alcohol polihídrico alifático de menos de 7 átomos de carbono con 3 a 6 grupos hidroxilos, siendo el peso molecular de dicho producto de condensación de al menos 600, y (2) al menos un mol por mol de un producto de condensación de un diisocianato orgánico; haciendo reaccionar dicha mezcla hasta que se forma un segundo polímero de longitud de cadena sustancialmente mayor que la de dicho producto de condensación.

4. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano caracterizado por mezclar (1) un polímero poliéter glicol líquido terminado en hidroxilo con un peso molecular de al menos 600 obtenido por condensación de un óxido de alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, al menos un 20 % de cuyo óxido de alqueno tiene más de 2 átomos de carbono y de un 0,01 a 10 mols %, sobre el óxido de alqueno, de un alcohol polihídrico alifático de menos de 7 átomos de carbono con 3 a 6 grupos hidroxilo; y (2) una cantidad molar igual respecto a dicho producto de condensación, de un poliisocianato orgánico con 2 a 3 grupos isocianato funcionales; reaccionando la mezcla

3³21573³⁰



para obtener un producto con una longitud de cadena mayor que la de dicho polímero poliéter glicol.

5. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano caracterizado por mezclar (1) un producto de condensación líquido terminado en hidroxilo, de un óxido de alquileo de 2 a 4 átomos de carbono del cual al menos un 15 % es óxido de propileno y de 0,01 a 5 mols %, sobre el óxido de alquileo, de un alcohol polihídrico alifático de menos de 7 átomos de carbono con 3 a 6 grupos hidroxilo, teniendo dicho producto de condensación un peso molecular de al menos 600; y (2) un exceso de poliisocianato orgánico con 2 a 3 grupos funcionales isocianato de más sobre los requeridos para reaccionar con los grupos terminales hidroxilos reaccionando la mezcla hasta que se forma un segundo polímero con una longitud de cadena sustancialmente mayor que la de dicho producto de condensación.

6. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano, caracterizado por mezclar (1) un primer polímero comprendiendo un producto de condensación de al menos 100 partes en peso de óxido de propileno y de 0,01 a 10 mols %, sobre el óxido de propileno, de pentaeritrol, teniendo dicho polímero un peso molecular de al menos 600; y (2) al menos una cantidad molar igual, respecto a la cantidad usada de dicho producto de condensación, de un diisocianato orgánico; reaccionando la mezcla hasta que se forma un segundo polímero con una longitud de cadena sustancialmente mayor que la de dicho primer polímero.

7. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano, caracterizado por mezclar (1) un producto de condensación de óxido de propileno y de 0,01 a 10 mols %, sobre el óxido de propileno, de trimetilol propano, teniendo dicho producto de condensación un peso molecular de al menos 600, y (2) de 0,01 a 10 mols %, sobre la cantidad usada de dicho producto de condensación, de un diiso-

321573³⁰



cianato orgánico; reaccionando la mezcla hasta que se forma un segundo polímero con una longitud de cadena sustancialmente mayor que la de dicho primer polímero.

5 8. - Procedimiento para la obtención de un producto de reacción poliuretano.

Esta memoria consta de catorce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

P. A.

30 DIC 1965