

364880

PATENTE DE INVENCION

BN 38 JPC.

*Memoria Descriptiva*

17 MAR 1953



sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN  
PREPOLIMERO DE POLIURETANO".

C 08

K

*Solicitante*

NAPHTACHIMIE, entidad francesa,  
residente en: 203, rue Du Fg.St-Honoré,  
75 - PARIS 8e, Francia.

5. La presente invención se refiere a prepolí-  
meros de poliuretano estables al almacenamiento, que  
comprenden agrupamientos isocianatos terminales, es-  
tando destinados estos prepolímeros a la fabricación  
de poliuretanos reticulados, tales como pinturas, bar-

17 MAR. 1968



nices, enlucidos, másticos, elastómeros.

Ya es bien conocido preparar prepolímeros de poliuretano de este tipo por reacción de compuestos polihidroxilados y un exceso, con relación a la cantidad estequiométrica, de poliisocianatos orgánicos.

5.

Los prepolímeros preparados según este método presentan, sin embargo, el inconveniente de evolucionar en el transcurso del almacenamiento. Esta evolución, que se traduce por una disminución del grado de agrupamientos isocianato libres y por un aumento de la viscosidad del producto, se debe a reacciones secundarias indeseables, tales como reacciones de formación de agrupamientos funcionales urea o alofanato.

10.

15.

Esta disminución progresiva del grado de funciones isocianato es molesta porque disminuye las posibilidades de reticulación de los prepolímeros con vistas a su reacción ulterior con compuestos que comprenden átomos de hidrógeno activos frente a los isocianatos. Además, el aumento de la viscosidad que acompaña a la disminución del grado de isocianato libre, hace a veces difícil la utilización de estos prepolímeros. Finalmente, esta evolución hace indispensable la medida exacta del grado de isocianato libre del prepólímero antes de su empleo, con el fin de obtener poliuretanos de buena calidad por adición de una cantidad correcta de agente de reticulación.

20.

25.

30.

Ya es conocido añadir a los prepolímeros de poliuretano que comprenden agrupamientos isocianatos terminales ciertas sales hidrolizables tales como, por ejemplo, cloruros de antimonio o de estaño, en cantidad



comprendida entre 0,08% y 5% con relación al peso total del prepolímero.

5. La adición de estos cloruros presenta la ventaja de catalizar la reacción de reticulación de estos prepolímeros por medio de compuestos que comprenden átomos de hidrógeno activos, pero no permite estabilizarlos eficazmente.

10. Igualmente es conocido, con el fin de evitar la formación de burbujas en las masas de poliuretanos, efectuar, antes de la reacción sobre el poliisocianato, una eliminación del agua contenida en el compuesto polihidroxilado adicionado eventualmente de cargas diferentes, por medio de cantidades bastante importantes, comprendidas generalmente entre 2,5 y 5% en peso de halogenuros de aluminio o de magnesio.

15. Este procedimiento comprende graves inconvenientes: por una parte, el ácido formado en cantidad correspondiente provoca la corrosión de las instalaciones, por otra parte, el hidróxido metálico igualmente formado provoca un desorden que impide prácticamente ciertas aplicaciones tales como los barnices; finalmente, la catálisis de la reacción de formación de poliuretanos, corrientemente efectuada por medio de productos aminados tales como la trietilendiamina o la N-metilmorfolina, es fuertemente perturbada por el exceso eventual de halogenuro introducido.

20. La solicitante ha encontrado ahora que es posible preparar prepolímeros de poliuretano muy estables al almacenamiento y que presentan un pequeñísimo grado de agrupamientos funcionales indeseables de tipo urea o
- 25.
- 30.



17 MAR. 1969

alofanato, utilizando para prepararles, un compuesto polihidroxilado previamente deshidratado y adicionado de pequeñísimas cantidades de halogenuros metálicos hidrolizables.

5. Además, los prepolímeros de poliuretano así obtenidos presentan la ventaja de ser pigmentados, lo que facilita su utilización, la homogeneización de sus mezclas con el agente de reticulación utilizado puede ser seguida muy fácilmente.
10. La presente invención tiene, pues, por objeto un procedimiento de preparación de un prepolímero de poliuretano que comprende agrupamientos isocianatos terminales, por reacción, a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, de un poliisocianato orgánico y
15. de un compuesto polihidroxilado que contiene menos del 0,1 % en peso de agua, adicionado de una cantidad de un halogenuro metálico hidrolizable que comprende entre 100 y 5000 partes por millón en peso.  
La invención tiene igualmente por objeto, a
20. título de productos industriales nuevos, los prepolímeros de poliuretano que corresponden a los obtenidos, según el procedimiento anteriormente citado y los poliuretanos reticulados obtenidos a partir de estos prepolímeros y compuestos que comprendan al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos.
25. Según la invención, es posible utilizar una gran variedad de compuestos polihidroxilados; en particular se pueden emplear polioles tales como alquilenglicoles, la glicerina, el trimetilolpropano, el pentaeritriol, el sorbitol o poliéteres - polioles obtenidos
- 30.



por reacción de óxido de etileno y/o de óxido de propileno y de estos polioles.

Los compuestos polihidroxilados deben ser deshidratados en primer lugar de tal forma que su contenido en agua sea inferior a 1.000 partes por millón en peso y, preferentemente, inferior a 500 partes por millón, pudiéndose efectuar esta deshidratación del compuesto polihidroxilado por simple calentamiento bajo vacío.

- 5.
10. Pueden utilizarse una gran variedad de halogenuros metálicos hidrolizables. En particular, se obtienen excelentes resultados utilizando el tricloruro de aluminio o el tetracloruro de titanio, pero es igualmente posible utilizar, por ejemplo, el tetracloruro de estaño, el tricloruro o el pentacloruro de antimonio.

- 15.
- La cantidad de halogenuro metálico hidrolizable utilizada es función del contenido en agua residual contenida en el compuesto polihidroxilado. Para obtener buenos resultados, se ha comprobado, por ejemplo, que la relación en peso de la cantidad de cloruro empleado a la de agua contenida en el compuesto polihidroxilado debe ser superior a 0,8 en el caso de utilización de tetracloruro de titanio. Esta relación debe ser superior a 2 en el caso del empleo de tricloruro de aluminio.

- 20.
25. La mezcla del compuesto polihidroxilado y del cloruro utilizado puede efectuarse fácilmente por simple agitación; en el caso del empleo de tricloruro de aluminio, es necesario triturar previamente éste en polvo suficientemente fino.

30. Puede utilizarse una gran variedad de poliisoc



17 MAR. 1969

5. cianatos orgánicos para preparar los prepolímeros según la invención, en particular poliisocianatos alifáticos tales como, por ejemplo, el hexametileno diisocianato o poliisocianatos aromáticos tales como el tolueno diisocianato y el difenilmetano diisocianato.

10. Los prepolímeros según la invención, pueden prepararse de una manera clásica por mezcla del poliisocianato orgánico y del compuesto polihidroxilado adicionado de la cantidad conveniente de halogenuro metálico.

La reacción puede efectuarse manteniendo la mezcla bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, durante una duración que puede ser del orden de varias horas.

15. Los prepolímeros así obtenidos son muy estables. Pueden conservarse al abrigo del aire durante varios meses e incluso años sin alteración de sus propiedades.

20. La reticulación de estos prepolímeros puede efectuarse por medio de diferentes compuestos que comprenden átomos de hidrógeno activos frente a los isocianatos, tales como, por ejemplo, el agua o la humedad del aire, un poliol, un poliéter-poliol, una poliamida.

25. De esta forma es posible obtener poliuretanos y/o poliuretanos poliureas en forma de pinturas, barnices, enlucidos, másticos, elastómeros, que presentan propiedades mecánicas notables y excelente resistencia a los agentes químicos.

30. La invención se ilustra en los ejemplos siguientes sin por ello limitarse en modo alguno.



EJEMPLO 1 -

5. Un poliéter-triol de peso molecular de, aproximadamente, 3.000, obtenido por reacción de óxido de propileno y glicerina, se deshidrata por calefacción, a una temperatura de, aproximadamente, 120°C, bajo una presión inferior a 20 mm de mercurio, durante una hora.
- Se refrigera a continuación este poliéter-poliol; su contenido en agua, medido por el método de Fischer, es de 270 partes por millón en peso (ppm).
10. Se introduce en este poliéter-poliol, rápidamente y bajo agitación, una cantidad de tetracloruro de titanio correspondiente a 350 ppm, y después de un minuto dos veces la cantidad estequiométrica de tolueno-diisocianato. Se calienta la mezcla y se la mantiene durante 3 horas a la temperatura de 70°C.
15. El prepolímero obtenido presenta un grado de isocianato igual a 3,55 % en peso y una viscosidad de 160 poises. Tras almacenamiento al abrigo del aire, durante un período de 5 meses, conserva íntegramente estas propiedades.
20. A título de comparación, se prepara, en un segundo ensayo, un prepolímero a partir de los mismos compuestos, tomados en las mismas proporciones, pero sin utilizar tetracloruro de titanio.
25. La mezcla reaccional se mantiene durante 7 horas a 70°C, se obtiene un producto con una riqueza del 4 % en peso de agrupamientos isocianato libres.
- La evolución del grado de NCO libre en función del tiempo se indica en la Tabla I.



17 MAR. 1969

TABLA I.

	Tiempo	1 día	2 días	5 días	12 días	26 días
5.	Grado de NCO libre	3,85%	3,65%	3,55%	3,35%	3,30%

10. En un tercer ensayo, se prepara, como en el ensayo nº 2, un prepolímero que comprende 4 % de agrupamientos NCO libres, al cual se añaden 350 partes por millón en peso de tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ).

Esta adición de  $TiCl_4$  no permite estabilizar el prepolímero cuya evolución en función del tiempo está indicada en la Tabla II.

15.

TABLA II.

	Tiempo	1 día	2 días	5 días	12 días
20.	Grado de NCO libre	3,40%	3,35 %	3,30 %	3,25 %

EJEMPLO 2 -

25. Un polipropilenglicol de peso molecular próximo a 2.000 se seca durante dos horas bajo un vacío inferior a 20 mm de mercurio y a una temperatura del orden de 80°C.

A continuación se refrigera a 30°C y se encuentra que contiene 110 ppm de agua por valoración, según el método de Fischer.

30.

Se introduce entonces en este polipropilen-



glicol, rápidamente y bajo viva agitación, 250 ppm de tricloruro de aluminio en solución molar en la presencia, después, un minuto más tarde, dos veces la cantidad estequiométrica de tolueno diisocianato.

5. Se lleva la mezcla a 50°C y se detiene el aporte exterior de calorías: la mezcla reaccional se mantiene entre 60 y 70°C durante dos horas, aproximadamente.

10. El prepolímero obtenido posee un grado de isocianato de 3,5 % que conserva a continuación.

EJEMPLO 3 -

15. Se somete trimetilolpropano a un secado azeotrópico con tolueno como disolvente. Después de haber eliminado la totalidad de este disolvente, se encuentra que el trimetilolpropano obtenido tiene un contenido en agua de 150 ppm en peso por valoración, según el método de Fischer.

20. Se efectúa la mezcla de dos partes en peso de acetato de etilo por una parte en peso de trimetilolpropano y se añade a esta mezcla 300 ppm en peso con relación al trimetilolpropano de tetracloruro de titanio, en forma de una solución molar en la esencia.

25. La solución obtenida se introduce progresivamente en dos veces la cantidad estequiométrica de tolueno diisocianato mantenido a 70°C. A partir del fin de la adición del triol, el prepolímero obtenido tiene un grado de isocianato del 14,8 % que conserva a continuación.

- N O T A -

30. 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 Francia, con fecha 18 de marzo de 1968, bajo el número PV.144.229, acogándose 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PREPOLIMERO DE POLIURETANO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de un prepolímero de poliuretano, que comprende agrupamientos isocianatos terminales, caracterizado porque se hace reaccionar a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, un poliisocianato orgánico y un compuesto polihidroxiado que contenga menos de 0,1 % en peso de agua, adicionado de una cantidad de halógeno metálico hidrosoluble que comprende entre 100 y 5.000 partes por millón en peso.
10. 20. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el halógeno metálico hidrosoluble es el tricloruro de aluminio y/o el tetracloruro de titanio.
15. 25. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación en peso de la cantidad de cloruro utilizada a la cantidad de agua conte
- 30.



nida en el compuesto polihidroxilado es superior a 0,8 en el caso de empleo de tetracloruro de titanio y a 2 en el caso del empleo de tricloruro de aluminio.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto polihidroxilado es un poliol o un poliéter poliol obtenido por reacción de óxido de etileno y/o óxido de propileno sobre un poliol.

10. 5ª.- Procedimiento para la preparación de un prepolímero de poliuretano; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

17 MAR. 1969

NAPHTACHIMIE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ  
S. B. Firmador E. Haza Tejada Peto