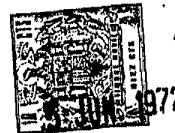


29475



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE Du 23734-SPAIN.

# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano solubles en disolventes.

===== 40 1349

*Solicitante*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1, Inglaterra.

=====

Int. Cl.:	C 08 G

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de elastómeros de poliuretano solubles en disolventes.

- De acuerdo con la invención se proporciona
5. un procedimiento para la preparación de elastómeros

401339

- 2 -



5. de poliuretano solubles en disolventes a partir de un polioliol polimérico sustancialmente lineal que tiene un peso molecular superior a 800, un diol que tiene un peso molecular de como máximo 250 y un diisocianato orgánico en una cantidad como máximo equivalente al polioliol polimérico y al diol conjuntamente, que comprende hacer reaccionar conjuntamente el diisocianato orgánico y el polioliol polimérico para formar un prepolímero terminado en isocianato, hacer reaccionar adicionalmente el prepolímero con un diol para formar un producto de poliuretano insoluble en disolventes y calentar entonces el producto de poliuretano insoluble en disolventes hasta obtener un producto soluble en disolventes.

15. Aunque el producto de poliuretano insoluble en disolventes puede convertirse en un producto soluble mediante la acción de calor solamente, es preferible trabajar mecánicamente el producto insoluble a una temperatura elevada hasta conseguir la solubilidad deseada.

20. Como ejemplos de polioles poliméricos que tienen un peso molecular superior a 800, pueden mencionarse los polietertioéteres y los poliacetales pero se prefiere el uso de un poliéster o de un poliéter. Estos polímeros deberán ser preferiblemente lineales pero pueden ser ligeramente ramificados y deberán ser líquidos o tener un punto de fusión no superior a 60°C.

25. Como ejemplos de poliéteres que pueden ser utilizados, pueden mencionarse los polímeros y copolímeros de óxidos cíclicos, por ejemplo, óxidos de 1 : 2 -alquileo, tales como óxido de etileno, epiclorhidrina, óxido de 1:2-propileno, óxido de 1 : 2-butileno y óxido de 2 : 3-butilo
- 30.



- no, oxiciclobutano y oxiciclobutanos sustituidos y tetrahidrofurano. Pueden mencionarse también los poliéteres tales como los preparados, por ejemplo, mediante la polimerización de un óxido de alquileo en presencia de
5. un catalizador básico y agua, glicol ó una monoamina primaria. Pueden emplearse mezclas de dichos poliéteres. Los poliéteres preferidos son los polímeros de politetrahidrofurano que tienen un peso molecular comprendido entre 1.000 y 2.500 y en especial los polipropilenglicoles
10. que tienen un peso molecular comprendido entre 1.000 y 2.500. Estos últimos poliéteres proporcionan un producto de poliuretano que, cuando se aplica a partir de una solución, posee un nivel de propiedades físicas y químicas no obtenidas anteriormente con esta clase de poliol.
15. Como ejemplos de poliéter-tioéteres que pueden ser utilizados, se mencionan los productos de la auto-condensación de tioglicoles, tales como tiodiglicol o de la condensación de tioglicoles con glicoles.
- Los poliéteres que pueden ser empleados, pueden
20. prepararse mediante técnicas convencionales a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y de alcoholes dihidricos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico y mezclas de los anteriores. Pueden
25. emplearse también pequeñas proporciones, de hasta 20 moles % de ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico. Los alcoholes dihidricos adecuados incluyen etilenglicol, 1 : 2-propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tetrametilenglicol, 1 : 2-, 1 : 3-, 2 : 3- y 1 : 4-butilenglicoles,
30. neopentilglicol, pentametilenglicol y hexametilen-

401339

- 4 -



- glicol y mezclas de los anteriores. Igualmente, pueden emplearse proporciones pequeñas de polioles que contienen más de dos grupos hidroxilo, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol. El índice de acidez del poliéster empleado deberá ser inferior a 6,0 y preferiblemente inferior a 3. Los poliésteres preferidos tienen puntos de fusión inferiores a 60°C y se derivan de glicoles que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y de ácidos dicarboxílicos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.
5. Son particularmente apropiados los poliésteres de peso molecular comprendido entre 1.000 y 2.500 derivados de dichos ácidos dicarboxílicos, en especial ácido adípico, y de un glicol o mezcla de glicoles. Los poliésteres obtenidos mediante la polimerización de lactonas cíclicas o mezclas de lactonas cíclicas, tal como caprolactona y sus derivados alquil-sustituidos, son también apropiados.
10. 15.

Como ejemplos de poliacetales que pueden emplearse se mencionan los productos de reacción de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído y butiraldehído, con alcoholes dihídricos tales como propilenglicol, butilenglicoles y dietilenglicol.

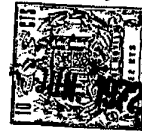
20.

Es preferible que el diisocianato orgánico usado en el nuevo proceso sea uno que tiene una estructura simétrica, por ejemplo, hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 1,4-fenileno-diisocianato y 1,5-naftileno-diisocianato. Particularmente adecuados son el hexametileno-1,6-diisocianato y el 4,4'-difenilmetano-diisocianato.

25.

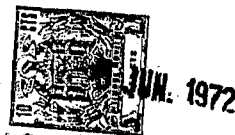
El diol que tiene un peso molecular de como máximo 200 empleado en la segunda etapa del nuevo procedimiento

30.



- to es con preferencia un diol que es capaz de reaccionar con un diisocianato orgánico como el único reactante, para formar un polímero cristalino de punto de fusión de 150°C como mínimo. Ejemplos preferidos de tales dioles son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(beta-hidroxietoxi)benceno y 1,6-ciclohexanodiol.
- 5.
- Pueden añadirse pequeñas cantidades de uno o más compuestos del tipo conocido por ser eficaz en la estabilización de polímeros contra la luz o contra la decoloración o degradación oxidativa o térmica, tales como compuestos fenólicos alquil-sustituidos. Si se desea, pueden añadirse cargas y pigmentos. Para reducir al mínimo la interferencia con la reacción formadora del polímero del isocianato, estos aditivos deberán estar secos.
- 10.
- La primera etapa del procedimiento entre el diisocianato orgánico y el poliol polimérico, para formar un prepolímero, se lleva a cabo preferiblemente bajo unas condiciones ligeramente ácidas, puesto que el producto de poliuretano insoluble en disolventes, obtenido al final de la segunda etapa, es decir, la reacción del prepolímero con el diol, se obtiene entonces en una forma más fácilmente elaborable por medios mecánicos. El grado necesario de acidez puede proporcionarse mediante la adición de un ácido mineral, un ácido orgánico o un compuesto que reaccione con formación de un ácido mineral o de un ácido orgánico, al poliol polimérico. Como ejemplos de compuestos acídicos o formadores de ácidos que pueden ser empleados, se mencionan el ácido adípico y el cloruro de benzoila. La cantidad de ácido presente deberá ser tal que sea equivalente a una cantidad de cloruro de hidrógeno correspondien
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

401339



- 6 -

- te hasta un 0,02 % en peso de diisocianato; el límite inferior de acidez varía con los diferentes polímeros : peso en cualquier caso puede determinarse fácilmente la cantidad suficiente mediante un simple experimento y,
5. si es necesario, puede añadirse suficiente ácido a la mezcla para llevar la acidez al nivel deseado. Cuando se añade un ácido orgánico, la constante de disociación ácida y la reactividad potencial con los isocianatos deberá tenerse en consideración y, si es necesario, puede utilizarse una cantidad apropiadamente más grande. De este modo, es normalmente apropiado añadir al compuesto polihidroxipolimérico un 0,1 % en peso, aproximadamente, de ácido adípico antes de su reacción con el diisocianato. El diisocianato orgánico puede contener por si mismo una
10. acidez suficiente para hacer innecesaria cualquier adición de un compuesto ácido. La acidez del diisocianato puede medirse mediante la adición de un peso determinado del diisocianato a un gran exceso de n-propanol, dejando reposar la mezcla a temperatura ordinaria durante unos 10 minutos para dejar reaccionar conjuntamente, de forma completa, el n-propanol y el diisocianato y valorando entonces con una solución standard de hidróxido potásico en alcohol.
- 15.
- 20.
25. La reacción entre el diisocianato y el poliálpolimérico se lleva a cabo a una temperatura no superior a 100°C, con preferencia entre 50 y 100°C. La segunda etapa del procedimiento, entre el terpolímero y el diol, se realiza mezclando el diol, a una temperatura de 10 a 150°C, con el prepolímero calentado a una temperatura de 60 a
30. 150°C y manteniendo la mezcla a una temperatura de 70 a

401339

- 7 -



JUN. 1972

- 170°C hasta que solidifique. Si es necesario, la reacción puede completarse mediante ulterior calentamiento del producto sólido, por ejemplo, a una temperatura de hasta 120°C, durante un periodo de hasta 40 horas, o durante periodos más largos a temperaturas inferiores.
5. La segunda etapa del procedimiento se efectúa preferiblemente de forma continua.
- Por ejemplo, el prepolímero y el diol, a una temperatura dentro de las gamas establecidas, pueden alimentarse independientemente a una cámara de mezclado calentada que contiene un dispositivo para mezclar los dos reactivos, y construida de tal modo que la mezcla líquida salga sobre o en el interior de un receptáculo calentado adicional tal como una cinta en movimiento que pasa sobre un plato calentado a la temperatura requerida. Una cinta particularmente adecuada está fabricada a partir de género de vidrio revestido con politetrafluoretileno, puesto que el producto de poliuretano sólido no se adhiere a dicha cinta. El plato deberá ser tal que proporcione una temperatura no superior a 170°C en la mezcla. Después de un corto tiempo, la mezcla solidifica y puede someterse a una etapa de calentamiento final en forma de una lámina o, si se desea, puede romperse en tiras o gránulos antes del calentamiento. Pueden añadirse con el diol, en caso necesario, catalizadores convencionales para las reacciones de isocianatos, tales como bases orgánicas e inorgánicas y compuestos organometálicos, para acelerar la velocidad de solidificación de la mezcla de reacción; pueden añadirse antioxidantes del tipo fenólico para reducir al mínimo la decoloración.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

401339

- 8 -



1972

Esta etapa final de curado se realiza preferiblemente en ausencia de oxígeno y de humedad, por ejemplo, en un recipiente cerrado, bajo un manto de nitrógeno o en un horno de vacío.

5. El producto de poliuretano sólido que se obtiene al final de la segunda etapa del proceso, es insoluble en los disolventes fuertes, por ejemplo, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida y dimetilformamida.

10. En la etapa final del proceso, el producto de poliuretano insoluble en disolventes, granulado si es necesario, se calienta y se trabaja mecánicamente, con preferencia a una temperatura elevada, hasta obtener el producto soluble en disolventes. La temperatura a la cual se realiza esta operación es generalmente de 180 a 220°C.
15. El trabajado mecánico puede realizarse sometiendo el producto de poliuretano a una operación de moldeo por inyección, siendo en este caso la temperatura preferida de 180 a 190°C, pasando el producto a través de un cilindro calentado por medio de un árbol roscado o axialmente rotacionable, en cuyo caso la temperatura es con preferencia de 200 a 210°C, o en general por cualquier medio mediante el cual el producto sólido se somete a la acción combinada de calor y fuerzas cortantes. A la temperatura preferida, la operación de trabajado se realiza durante
20. un tiempo de 1 a 60 minutos, con preferencia de 6 a 12 minutos. Después de esta etapa final del proceso, el producto resulta fácilmente soluble en los fuertes disolventes, tales como dimetilformamida.

30. Los productos de la presente invención son elastómeros termoplásticos y son valiosos como elastómeros de



JUN. 1972

revestimiento de una sola vez, en especial para textiles.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso.

5.

EJEMPLO 1

- Se deshidratan 237 partes de un polipropilenglicol que tiene un índice hidroxílico de 59,3 mg KOH/g, mediante agitación a 110°C a una presión de 100 mm de Hg hasta que el contenido en humedad es inferior al 0,015 %. El glicol seco se enfría entonces a 80°C bajo nitrógeno y se añade lentamente a una mezcla de 177 partes de difenilmetano-4,4'-diisocianato, 0,051 partes de 2,6-di-terc-bitil-p-cresol y 0,0255 partes de cloruro de benzoilo, a 50°C. La temperatura de la mezcla se ajusta a 80°C y se mantiene a este nivel durante 1 hora y media más, manteniéndose la presión a 100 mm de Hg. Se añaden 8 partes más de difenilmetano-4,4'-diisocianato con el fin de ajustar el contenido en isocianato del prepolímero a 12,11 %. El prepolímero se enfría entonces a 70°C bajo nitrógeno seco, a una presión de 100 mm de Hg. La presión se reajusta entonces a presión atmosférica con nitrógeno seco y el prepolímero se dosifica, empleando una bomba de engranajes, por vía de una unidad intercambiadora de calor que incrementa su temperatura a 104°C, a un cabezal de mezclado a una velocidad de 1,3509 partes por minuto. Se dosifica independientemente a dicho cabezal de mezclado, a una velocidad de 0,1806 partes por minuto, 1,4-butanodiol a 70°C, situado en un recipiente de alojamiento separado. El tiempo de residencia en el cabezal de mezclado es de 3 segundos aproximadamente y la mezcla deja dicho cabezal a 112°C

401339



y se descarga sobre una cinta de género de vidrio revestida con politetrafluoretileno. El producto permanece sobre la cinta durante 10 minutos aproximadamente y tras la descarga desde dicha cinta, el material sólido se gra-

5. nula y almacena en recipientes sellados durante varios días. Cuando se ensaya el producto con respecto a su solubilidad en dimetilformamida, mediante mezclado por tamboreo y mezclado de elevado rendimiento, el producto resulta ser insoluble, a pesar de que había estado presente
10. un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato.

El poliuretano insoluble se somete a un moldeo por inyección a 180 - 190°C, siendo de 3 minutos aproximadamente el tiempo de residencia en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección. El elastómero resultante resulta ser entonces fácilmente soluble en dimetilformamida y proporciona una solución que tiene una viscosidad de 20 poises a 25°C y un contenido en sólidos del 20 %.

- 15.
20. A partir de esta solución se fundieron películas que tenían las siguientes propiedades físicas, las cuales fueron comparadas con las propiedades físicas del elastómero después del moldeo por inyección, pero no fundido.

	Resistencia a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento a la rotura (%)	Estado permanente (%)	Módulo		
				100 %	300 %	500 %
Fundido	400	550	110	92	185	330
Moldeo por inyección	190	400	100	144	168	-

EJEMPLO 2

- Se deshidratan 237 partes de un polipropilenglicol que tiene un índice hidroxílico de 59,3 mg KOH/g mediante agitación a 110°C a una presión de 100 mm de Hg hasta que el contenido en humedad es inferior al 0,015 %. El glicol seco se enfría entonces a 80°C bajo nitrógeno y se añade lentamente a una mezcla de 177 partes de difenilmetano-4, 4'-diisocianato, 0,051 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cre-sol y 0,0255 partes de cloruro de benzilo, a 50°C. La temperatura de la mezcla se ajusta a 80°C y se mantiene a este nivel durante 1 hora y media mas, manteniéndose la presión a 100 mm de Hg. Se añaden 8 partes más de dife-nilmetano-4,4'-diisocianato con el fin de ajustar el con-tenido en isocianato del prepolímero a 12,11 %. El pre-polímero se enfría entonces a 70°C bajo nitrógeno seco a una presión de 100 mm de Hg. La presión se reajusta er-tonces a presión atmosférica con nitrógeno seco y el pre-polímero se dosifica, empleando una bomba de engranajes, por vía de una unidad intercambiadora de calor que incre-menta su temperatura a 104°C, a un cabezal de mezclado a una velocidad de 1,3509 partes por minuto. Se dosifica independientemente a dicho cabezal de mezclado, a una ve-locidad de 0,1766 partes por minuto, 1,4-butanodiol a 70°C, situado en un recipiente de alojamiento separado. El tiem-po de residencia en el cabezal de mezclado es de 3 segun-dos aproximadamente y la mezcla deja dicho cabezal a 112°C y se descarga sobre una cinta de género de vidrio reve-s-tida con politetrafluoretileno. El producto permanece sobre la cinta durante 10 minutos aproximadamente y tras la descarga desde dicha cinta, el material sólido se gra-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

401339

- 12 -



nula y almacena en recipientes sellados durante varios días. Cuando se ensaya el producto con respecto a su solubilidad en dimetilformamida, mediante mezclado por tamboreo y mezclado de elevado rendimiento, el producto resulta ser insoluble a pesar de que había estado presente un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato.

5.

10.

El poliuretano insoluble se somete a un moldeo por inyección a 180 - 190°C, siendo de 3 minutos aproximadamente el tiempo de residencia en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección. El elastómero resultante resulta ser entonces fácilmente soluble en dimetilformamida y proporciona una solución que tiene una viscosidad de 40 poises a 25°C y un contenido en sólidos del 20 %.

15.

A partir de esta solución se fundieron películas que tenían las siguientes propiedades físicas, las cuales fueron comparadas con las propiedades físicas del elastómero después del moldeo por inyección, pero no fundido.

	Resistencia a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento a la rotura (%)	Módulos	
			100 %	300 %
Fundido	360	450	85	210
Moldeo por inyección	190	440	144	168

### EJEMPLO 3

20.

Se deshidratan 200 partes de un polipropilenglicol que tiene un índice hidroxílico de 59,3 mg KOH/g mediante agitación a 110°C a una presión de 100 mm de Hg hasta que el contenido en humedad es inferior al 0,03 %.



- El glicol seco se enfría entonces a  $80^{\circ}\text{C}$  bajo nitrógeno y se añade lentamente a una mezcla de 101 partes de difenilmetano-4,4'-diisocianato, 0,03 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol y 0,015 partes de cloruro de benzoilo, a
5.  $50^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de la mezcla se ajusta a  $80^{\circ}\text{C}$  y se mantiene a este nivel durante 1 hora y media más, manteniéndose la presión a 100 mm de Hg. Se añaden 6,9 partes más de difenilmetano-4,4'-diisocianato con el fin de ajustar el contenido en isocianato del prepolímero a 8,73 %.
10. El prepolímero se enfría entonces a  $70^{\circ}\text{C}$  bajo nitrógeno seco a una presión de 100 mm de Hg. La presión se reajusta entonces a presión atmosférica con nitrógeno seco y el prepolímero se dosifica, empleando una bomba de engranajes, por vía de una unidad intercambiadora de calor que incrementa su temperatura a  $113^{\circ}\text{C}$ , a un cabezal de mezclado a una velocidad de 1,4846 partes por minuto. Se dosifica independientemente a dicho cabezal de mezclado, a una velocidad de 0,1399 partes por minuto, 1,4-butano-diol a  $70^{\circ}\text{C}$ , situado en un recipiente de alojamiento separado.
15. El tiempo de residencia en el cabezal de mezclado es de 3 segundos aproximadamente y la mezcla deja dicho cabezal a  $112^{\circ}\text{C}$  y se descarga sobre un cinta de género de vidrio revestida con politetrafluoretileno. El producto permanece sobre la cinta durante 10 minutos aproximadamente y tras la descarga desde dicha cinta, el material sólido se granula y almacena en recipientes sellados durante varios días. Cuando se ensaya el producto con respecto a su solubilidad en dimetilformamida, mediante mezclado por tamboreo y mezclado de elevado rendimiento, el producto resulta ser insoluble, a pesar de que había estado
- 20.
- 25.
- 30.

401339



- 14 -

presente un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato.

El poliuretano insoluble se somete a un moldeo por inyección a 160-170°C, siendo de 3 minutos aproximadamente el tiempo de residencia en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección. El elastómero resultante resulta ser entonces fácilmente soluble en dimetilformamida y proporciona una solución que tiene una viscosidad de 45 poises a 25°C y un contenido en sólidos del 30 %.

5.

10.

A partir de esta solución se fundieron películas que tenían las siguientes propiedades físicas, las cuales fueron comparadas con las propiedades físicas del elastómero después del moldeo por inyección, pero no fundido.

	Resistencia a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento a la rotura (%)	Módulos		
			100 %	300 %	500 %
Fundido	260	650	34	95	180
Moldeo por inyección	144	325	95	130	-

15.

#### EJEMPLO 4

Se deshidratan 258,5 partes de un polipropilenglicol que tiene un índice hidroxílico de 59,3 mg KOH/g mediante agitación a 110°C a una presión de 100 mm de Hg hasta que el contenido en humedad es inferior al 0,010 %.

20.

El glicol seco se enfría entonces a 80°C bajo nitrógeno y se añade lentamente a una mezcla de 195,5 partes de difenilmetano-4,4'-diisocianato, 0,0577 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol y 0,0288 partes de cloruro de benzoilo, a



JUN. 1972

- 50°C. La temperatura de la mezcla se ajusta a 80°C y se mantiene a este nivel durante 1 hora y media más, manteniéndose la presión a 100 mm de Hg. Se añaden 8 partes más de difenilmetano-4,4'-diisocianato con el fin de ajustar el contenido en isocianato del prepolímero a 12,11 %.
5. El prepolímero se enfría entonces a 70°C bajo nitrógeno seco a una presión de 100 mm de Hg. La presión se reajusta entonces a presión atmosférica con nitrógeno seco y el prepolímero se dosifica, empleando una bomba de engranajes, por vía de una unidad intercambiadora de calor que incrementa su temperatura a 97°C, a un cabezal de mezclado a una velocidad de 1,5382 partes por minuto. Se dosifica independientemente a dicho cabezal de mezclado, a una velocidad de 0,2037 partes por minuto, 1,4-butanodiol a
10. 70°C, situado en un recipiente de alojamiento separado. El tiempo de residencia en el cabezal de mezclado es de 3 segundos aproximadamente y la mezcla deja dicho cabezal a 106°C y se descarga sobre una cinta de género de vidrio revestida con politetrafluoretileno. El producto permanece
15. sobre la cinta durante 10 minutos aproximadamente y tras la descarga desde dicha cinta, el material sólido se granula y almacena en recipientes sellados durante varios días. Cuando se ensaya el producto con respecto a su solubilidad en dimetilformamida, mediante mezclado por tamboreo y mez-
20. clado de elevado rendimiento, el producto resulta ser insoluble, a pesar de que había estado presente un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato.
- 25.

- El poliuretano insoluble se extruye entonces a 210-215°C, siendo de 4 minutos aproximadamente el tiempo de residencia en el cilindro del extruder. El elastómero resul
- 30.

401339

- 16 -



ta ser entonces fácilmente soluble en dimetilformamida y proporciona una solución que tiene una viscosidad de 10 poises a 25<sup>o</sup> C y un contenido en sólidos del 20 %.

A partir de esta solución se fundieron películas

5. que tenían las siguientes propiedades físicas:

	Resistencia a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento a la rotura (%)	Estado permanente (%)	Módulos		
				100 %	300 %	500 %
Fundido	390	560	105	100	175	340

EJEMPLO 5

10. Se deshidratan 233 partes de un polipropilenglicol que tiene un índice hidroxílico de 59,3 mg KOH/g mediante agitación a 110<sup>o</sup>C a una presión de 100 mm de Hg hasta que el contenido en humedad es inferior al 0,015 %. El glicol seco se enfría entonces a 80<sup>o</sup>C bajo nitrógeno y se añade lentamente a una mezcla de 105 partes de difenilmetano-4,4'-diisocianato, 0,0308 partes de 2,6-di-terc-butil-p-creosol y 0,0154 partes de cloruro de benzoilo, a 50<sup>o</sup>C.

15. La temperatura de la mezcla se ajusta a 80<sup>o</sup>C y se mantiene a este nivel durante 1 hora y media más, manteniéndose la presión a 100 mm de Hg. Se añaden 22,75 partes más de difenilmetano-4,4'-diisocianato con el fin de ajustar el contenido en isocianato del prepolímero a 8,73 %. El prepolímero se enfría entonces a 70<sup>o</sup>C bajo nitrógeno seco a una presión de 100 mm de Hg. La presión se reajusta entonces a presión atmosférica con nitrógeno seco y el prepolímero se dosifica, empleando una bomba de engranajes, por vía de una unidad intercambiadora de calor que incrementa su tempera-

20.



- tura a  $118^{\circ}\text{C}$  a un cabezal de mezclado a una velocidad de 1,5235 partes por minuto. Se dosifica independientemente a dicho cabezal de mezclado, a una velocidad de 0,1454 partes por minuto, 1,4-butanodiol a  $70^{\circ}\text{C}$ , situado en un recipiente de alojamiento separado. El tiempo de residencia en el cabezal de mezclado es de 3 segundos aproximadamente y la mezcla deja dicho cabezal a  $140^{\circ}\text{C}$  y se descarga sobre una cinta de género de vidrio revestida con politetrafluoroetileno. El producto permanece sobre la cinta durante 10 minutos aproximadamente y tras la descarga desde dicha cinta, el material sólido se granula y almacena en recipientes sellados durante varios días. Cuando se ensaya el producto con respecto a su solubilidad en dimetilformamida, mediante mezclado por tamboreo y mezclado de elevado rendimiento, el producto resulta ser insoluble, a pesar de que había estado presente un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato.

- El poliuretano insoluble se extruye entonces a  $210-215^{\circ}\text{C}$ , siendo de 15 minutos aproximadamente el tiempo de residencia en el cilindro del extruder. El elastómero resultante resulta ser entonces fácilmente soluble en dimetilformamida y proporciona una solución que tiene una viscosidad de 5 poises a  $25^{\circ}\text{C}$  y un contenido en sólidos del 20 %.

- A partir de esta solución se fundieron películas que tenían las siguientes propiedades físicas, las cuales fueron comparadas con las propiedades físicas del elastómero después del moldeo por inyección, pero no fundido.

401339



1972

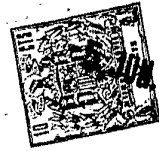
- 18 -

	Resistencia a la trac- ción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamien- to a la ro- tura (%)	Módulos		
			100 %	300 %	500 %
Fundido	230	670	20	90	150
Moldeo por inyección	145	570	80	110	147

- 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 Inglaterra, con fecha 30 de marzo de 1971, bajo el número 8160/71, 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 ELASTOMEROS DE POLIURETANO SOLUBLES EN DISOLVENTES; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano solubles en disolventes, a partir de un polioliol polimérico sustancialmente lineal que tiene un peso molecular superior a 800; un diol que tiene un peso molecular de como máximo 250 y un diisocianato orgánico en una cantidad como máximo equivalente al polioliol polimérico y al diol conjuntamente; caracterizado porque comprende hacer reaccionar conjuntamente el diisocianato or-



1972

gánico y el polioliol polimérico para formar un prepolímero terminado en isocianato; hacer reaccionar adicionalmente el prepolímero con el diol para formar un producto de poliuretano insoluble en disolventes; y calentar entonces el producto de poliuretano insoluble en disolventes hasta obtener un producto soluble en disolventes.

5. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de poliuretano insoluble en disolventes se trabaja mecánicamente durante la etapa de calentamiento.

10. 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polioliol polimérico es un polipropilenglicol que tiene un peso molecular comprendido entre 1.000 y 2.500.

15. 4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción entre el prepolímero y el diol se efectúa mezclando el diol, a una temperatura de 10 a 150°C, con el prepolímero calentado a una temperatura de 60 a 150°C, y manteniendo la mezcla a una temperatura de 70 a 170°C hasta que solidifica.

20. 5º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción entre el prepolímero y el diol se efectúa continuamente alimentando independientemente el prepolímero y el diol a una cámara de mezclado calentada, saliendo entonces la mezcla líquida sobre una cinta en movimiento que pasa por encima de un plato calentado para proporcionar una temperatura no superior a 170°C en la mezcla, por lo cual solidifica la mezcla.

25. 30.

401339



- 20 -

5. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción entre el prepolímero y el diol se completa calentando el producto sólido a una temperatura de hasta 120°C durante un periodo de hasta 40 horas.

10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de poliuretano insoluble en disolventes se convierte en un producto soluble en disolventes, calentando a una temperatura de 180 a 220°C durante 1 a 60 minutos.

15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el trabajado mecánico del producto de poliuretano insoluble en disolventes, calentado, se realiza sometiendo el producto a una operación de moldeo por inyección a una temperatura de 180 a 190°C.

20. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el trabajado mecánico del producto de poliuretano insoluble en disolventes, caliente, se realiza pasando el producto a través de un cilindro calentado por medio de un arbol de husillo o axialmente rotacionable, a una temperatura de 200 a 210°C.

25. 10ª.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano solubles en disolventes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 JUN. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmados L. Gaeta Ferrández