

404883

PATENTE DE INVENCION

Case No. 24.159.



F. e. 7-3-75

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

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE  
POLIURETANO.

*Solicitante* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne,  
Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con un pro-  
cedimiento para preparar un sistema curativo para prepo-  
límeros de poliuretano. Más particularmente, la presente  
invención se relaciona con un proceso para preparar un  
5. sistema curativo de diamina para prepolímeros de poli-



uretano que contienen grupos isocianato terminales.

- Los prepolímeros de poliuretano, que se obtienen haciendo reaccionar un exceso de diisocianato de toli-  
lileno con un diol polimérico, se emplean comunmente para  
5. preparar elastómeros de poliuretano moldeados cuando se cu  
ran o se prolongan sus cadenas con diaminas aromáticas or-  
gánicas. La diamina más comunmente empleada es 4,4'-meti-  
lenbis (o-cloroanilina) que, cuando se emplea para curar  
prepolímeros preparados a partir de isocianato de toli-  
lileno, provee elastómeros que tienen excelentes propiedades físi-  
10. cas. Sin embargo, la posible implicación de que esta diamina  
pueda ser cancerosa ha hecho deseable hallar un sustituo  
que imparta iguales o mejores propiedades físicas y que  
sea de poco costo y facilmente asequible.
15. La presente invención representa la culminación  
de una larga serie de investigaciones llevadas a cabo para  
hallar un sustituto de bajo costo, facilmente asequible.
- Se conoce bien en el arte que el diisocianato de  
2,4-tolileno contiene 2 grupos isocianato desigualmente  
20. reactivos y que los prepolímeros preparados a partir de  
una proporción mayor de este isómero tienen grupos isocia-  
nato terminalmente impedidos. Estos prepolímeros general-  
mente se prolongan en sus cadenas con diaminas que tienen  
2 grupos amino igualmente reactivos, ya que es muy impor-  
25. tante que la velocidad de la reacción de prolongación de  
cadena sea razonablemente rápida. Una diamina que tiene  
2 grupos amino desigualmente reactivos tiene generalmente  
una velocidad más lenta de reacción. Por lo tanto, la 4,4'-  
metilenbis (o-cloroanilina) ha sido el agente de curación  
30. preferido.



Por lo tanto, es un objeto primordial de la presente invención proveer un sustituto de bajo costo, fácilmente asequible, para la 4,4'-metilenbis (o-cloroanilina).

5. Otro objeto de la presente invención es proveer un nuevo y mejorado sistema curativo de diamina para prepolimeros de poliuretano.

10. Es aún otro objeto de la presente invención proveer un elastómero de poliuretano con mejoradas propiedades a baja temperatura, es decir, que tiene una baja temperatura de transición vítrea.

Finalmente, es un objeto de la presente invención proveer un procedimiento mejorado para prolongar las cadenas de prepolimeros de poliuretano que tienen grupos isocianato terminales.

15. Otros objetos y ventajas se señalarán en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes a través de la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención, siendo los objetos y ventajas realizados y logrados por medio de las composiciones y mejoras, particularmente estipuladas en las reivindicaciones adjuntas.
- 20.

25. Para lograr los objetos precedentes y de acuerdo con sus propósitos según se abarcan y describen ampliamente, la presente invención provee un sistema curativo de diamina para prepolimeros de poliuretano que tienen grupos isocianato terminales, que comprende 2,6-dicloro-p-fenilendiamina (DCP) y un catalizador para aumentar la velocidad de reacción de dicha diamina con el prepolímero.

30. Además, la presente invención también se relaciona con un elastómero de poliuretano mejorado preparado por



dicho sistema curativo.

La presente invención consiste en nuevas composiciones, métodos, procedimientos, etapas y mejoras aquí ilustradas y descritas.

5. Se comprenderá que tanto la descripción general precedente y la siguiente descripción detallada son ilustrativas y explicativas y no son limitativas de la invención.

10. La presente invención proporciona un sistema curativo de diamina que provee elastómeros que tienen una dureza total superior, una aumentada resistencia a la tracción, un módulo superior, una resistencia al desgarramiento muy mejorada, y una temperatura de transición vítrea sorprendentemente inferior ( $T_g$ ).

15. Si bien, para una claridad de la descripción, la presente invención puede describirse con referencia a su modalidad preferida, se comprenderá que los principios de la invención son aplicables a la descripción amplia de la invención dada a conocer precedentemente.

20. El compuesto 2,6-dicloro-p-fenilendiamina es un curativo conocido para prepolímeros de poliuretano. Sin embargo, no ha sido un buen curativo para prepolímeros hechos de diisocianato de 2,4-tolileno ya que su velocidad de reacción es muy lenta. Además, las propiedades físicas del elastómero así preparado, aún cuando está totalmente curado, son a lo sumo mediocres.

25. La presente invención reside primordialmente en el descubrimiento de que cuando 2,6-dicloro-p-fenilendiamina se combina con cantidades menores de un catalizador de poliuretano convencional, no solo es más rápida la  
30.



reacción, sino que inesperadamente se obtienen superiores propiedades físicas cuando se utiliza como un agente prolongador de cadenas para prepolímeros de poliuretano hechos de diisocianato de 2,4-tolileno o mezclas isómeras que contienen una proporción mayor de diisocianato de 2,4-tolileno.

Un aspecto de la presente invención que es completamente inesperado y sorprendente, es la temperatura de transición vítrea (Tg) inusualmente baja que los elastómeros de poliuretano resultantes exhiben cuando se curan con DCP. La temperatura de transición vítrea es aquella temperatura a la cual un elastómero cambia de un estado gomoso a uno quebradizo. Practicamente, una Tg baja es deseable ya que prolonga las propiedades útiles de los elastómeros a bajas temperaturas, y piezas producidas a partir del elastómero pueden utilizarse en aplicaciones donde son importantes las propiedades gomosas a baja temperatura.

De acuerdo con la presente invención, el sistema curativo es muy útil con prepolímeros de poliuretano preparados por la bien conocida reacción de un exceso estequiométrico de diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno o mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, en donde el 2,4-isómero constituye una proporción mayor de la mezcla, con un diol polimérico. Estos productos de reacción, como bien se sabe, contienen grupos isocianato terminalmente reactivos, y generalmente se les hace referencia en el arte como prepolímeros.

Útiles dioles poliméricos incluyen, como bien se sabe en el arte de poliuretano, poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres, poliacetales o similares. Estos poli-



oles contienen grupos hidroxilo terminales y tienen pesos moleculares en la gama de aproximadamente 500 a 5.000, preferiblemente aproximadamente 500 a 3.000.

- Dado que a temperaturas normales de curado, el
5. DCP reacciona con el prepolímero lentamente, se utiliza un poliuretano convencional para acelerar la reacción y para ayudar al desarrollo del grado óptimo de curado. Catalizadores útiles para aumentar la velocidad de reacción de DCP, incluyen a los ácidos mono- y dicarboxílicos y sus
10. sales metálicas, tales como ácido glutárico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido propiónico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, estearato estannoso, octoato estannoso, naftenato de cromo, naftenato de molibdeno y
15. similares. Son útiles también las aminas terciarias, tales como trietilendiamina, dimetildecilamina, N-etilmorfolina, y similares; y anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como anhídrido esteárico, anhídrido ftálico y similares. El catalizador deberá ser preferiblemente soluble en la
20. composición polímera o compatible con la misma, a las temperaturas de curado. Los catalizadores preferidos para la reacción, debido a su fácil asequibilidad y bajo costo, son los ácidos mono- y dicarboxílicos. Se utilizan normalmente en una cantidad de 0,1 % a 1 % en peso aproximadamente,
25. preferiblemente de 0,2 % a 0,5 % en peso aproximadamente.

- Dado que la reacción de prolongación de cadenas entre el prepolímero y la diamina se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 90 a 110°C aproximadamente, y dado que la 2,6-dicloro-p-fenilendiamina tiene un punto
30. de fusión de 122°C, la presencia de cristales de 2,6-di-

404883



5. cloro-p-fenilendiamina es a menudo hallada en la mezcla. Este problema se elimina eficazmente mediante la adición a la composición de aproximadamente 1 % a 10 %, en base al peso del prepolímero, de un agente solubilizante, por ejemplo, dimetiléter de tetraetilenglicol o fosfato de tricresilo. Una alternativa eficaz es el uso de mezclas eutécticas de bajo punto de fusión de DCP y otras diaminas.

10. Los siguientes ejemplos se proveen con fines ilustrativos y pueden incluir aspectos particulares de la invención. Sin embargo, los ejemplos no deben interpretarse como limitativos de la invención, siendo posibles muchas variaciones sin apartarse de la esencia o alcance de la misma.

EJEMPLO 1

15. Un prepolímero de poliuretano con base de poliéster, preparado utilizando una mezcla isómera 80:20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, y que tiene un contenido en isocianato de 3,2 %, se prolongó en su cadena con 95 % de la cantidad estequiométricamente requerida de 20. 2,6-dicloro-p-fenilendiamina como se indica en la Tabla I adjunta. Las composiciones se curaron en el molde durante 30 minutos a 100°C y se post-curaron durante 16 horas a 100°C en un horno de aire con aire forzado.

T a b l a 1

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
25. Prepolímero de Poliuretano	100	100	100
2,6-dicloro-p-fenilendiamina	6,41	6,41	6,41
Acido azelaico	---	0,3	---
Acido pimélico	---	---	0,2
30. Dimetiléter de tetraetilenglicol	2,0	2,0	2,0



	A	B	C
Vida de crisol, min. a 100°C	28	4	4
Tiempo de Gel, min. a 100°C	31	5	5 1/2
Dureza Shore A	76	90	90
5. Tracción, kg/cm <sup>2</sup>	308	593	523
Alargamiento, %	715	765	690
Módulo 100 %, kgs/cm <sup>2</sup>	28,1	64,9	63,2
300 %, kgs/cm <sup>2</sup>	43,9	102	98,6
Desgarramiento, Molde C, (kgs/cm lineal)	62,5	118	114
10. Desgarramiento, Corte, (kgs/cm lineal)	31,8	94,7	91,2

Los datos precedentes indican que la 2,6-dicloro-p-fenilendiamina en combinación con un catalizador de ácido dicarboxílico, provee un poliuretano curado que exhibe excelentes propiedades físicas, mientras que con la ausencia del catalizador, la 2,6-dicloro-p-fenilendiamina es lenta y da propiedades inferiores.

15.

EJEMPLO 2

En un experimento similar al Ejemplo 1, 100 partes de un prepolímero similar con un contenido en isocianato de 3,1 %, se prolongó en su cadena con 6,2 partes de 2,6-dicloro-p-fenilendiamina, 2,0 partes de dimetiléter de tetraetilenglicol, y 0,3 partes de ácido esteárico. Las propiedades se indican en la Tabla 2. La composición se curó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

20.

25.

T a b l a 2

Vida de crisol, min.	8
Tiempo de Gel, min.	10
Dureza Shore A	85
Tracción, kgs/cm <sup>2</sup>	576
30. Alargamiento, %	745



	Módulo 100 %, kgs/cm <sup>2</sup>	57,9
	300 %, kgs/cm <sup>2</sup>	96,7
	Desgarramiento, Molde C, (kgs/cm lineal)	103
5.	Desgarramiento, Corte, (kgs/cm lineal)	81,0

Los datos precedentes ilustran el uso de un catalizador de ácido monocarboxílico en combinación con 2,6-dicloro-p-fenilendiamina.

EJEMPLO 3

10. Un prepolímero de poliuretano (100 partes) preparado a partir de una mezcla 80:20 de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, con un contenido en NCO de 3,1 %, se prolongó en su cadena con (a) 2,6-dicloro-p-fenilendiamina y (b) metilénbis(o-clorocinilina), utilizando 95 % de las cantidades estequiométricamente requeridas. Las composiciones se curaron durante 30 minutos a 100°C seguido por 16 horas de post-curado a 100°C.

Composiciones

20.	<u>Partes en Peso</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
	Prepolímero	100
	2,6-DCP	6,21
	MOCA	9,33
25.	Acido azelaico	0,2
	Fosfato de tricresilo	4,0
	Vida de crisol, min. a 100°C	5
	Tiempo de Gel, min. a 100°C	6 1/2

Propiedades

30.	Dureza Shore A	85	82
-----	----------------	----	----



	Tracción, kgs./cm <sup>2</sup>	381	394
	Alargamiento, %	740	770
	Módulo 100 %, kgs/cm <sup>2</sup>	52,7	35,1
	300 %, kgs/cm <sup>2</sup>	843	562
5.	Corte, Desgarramiento, kgs/cm lineal		51,6
	Molde C Desgarramiento, kgs/cm lineal		87,4

Las muestras de elastómero A y B se sometieron a un análisis mecánico dinámico utilizando un Viscoelastómetro Vitron Dynamic (Toyo Measuring Instrument Co. Ltd., Tokio, Japón). Muestras moldeadas de aproximadamente 0,51 mm de espesor, 0,32 cm de ancho y una longitud apropiada. Insertada en el aparato, se aplica un esfuerzo de tracción sinusoidal a un extremo de la muestra y el ángulo de fase de la deformación con relación a la tensión se genera en el otro extremo. El módulo dinámico puede calcularse a través de  $\tan \delta$ , leerse directamente del instrumento, y de la amplitud de la tensión y deformación. El módulo elástico complejo  $E$  en  $\text{seguada/cm}^2$  se calcula utilizando la fórmula:

$$\sqrt{E} = 2,0 \times 10^9 \frac{L}{W \times t \times D \times A}$$

donde L es la longitud de la muestra, W el ancho, t el espesor; D es el valor del dial de fuerza dinámica cuando se mide  $\tan \delta$ , y A es una constante para el instrumento. A partir de  $\sqrt{E}$  se pueden calcular los valores E' y E". E' es el módulo elástico y E" el módulo inelástico o "perdido". Los diagramas de tanto E' y E" se hacen automáticamente cuando se hacen mediciones a una o dos frecuencias (ciclos por segundo) a través de una gama de temperatura de aproximadamente -100°C a 220°C. El máximo de la curva de modu-



lo de pérdida ( $E''$  max) está muy cerca a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$  °C a frecuencias muy bajas, 1-3 Hz.

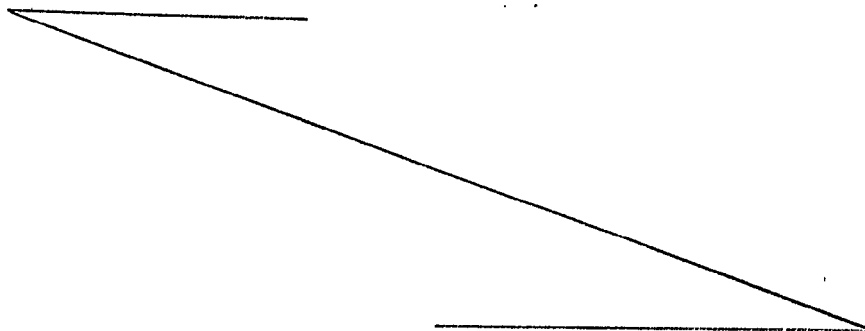
Quando se calcularon a partir del módulo de pérdida las composiciones A y B dieron  $T_g$ , °C ( $E''$ max) de

5. -29°C y -23°C, respectivamente. Esto representa una disminución significativa e inesperada en  $T_g$ .

EJEMPLO 4

En este experimento a cada 100 partes de un prepolímero de poliuretano con un contenido de NCO de 3,1 % se agregaron 6,2 partes (95 % de la cantidad estequiométrica) de 2,6-dicloro-p-fenilendiamina y 4 partes de fosfato de tricresilo. Se evaluaron varios catalizadores diferentes para su eficacia en promover la reacción de curado y se utilizaron en las cantidades indicadas más abajo. Para comparación se curó una muestra del polímero sin catalizar con una cantidad equivalente de metilénbis (o-clorocanilina). Todas las composiciones se curaron en un molde durante 30 minutos a 100°C, seguido por un post-curado de 16 horas a 100°C.

- 10.
- 15.
20. Los datos indican la eficacia de varios catalizadores en promover la reacción de curado de DCP (vida de cri sol y tiempo de gel más rápidos con MOCA), en desarrollar un elevado estado de cura y en mejorar la resistencia al desgarramiento del polímero.



404883

- 12 -

404883

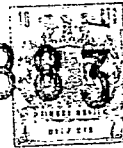
<u>Catalizador</u>	<u>% Catalizador</u>					<u>Cura por MOCA</u>
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	
Octoato Estannoso	0,5	---	---	---	---	---
Naftenato de Molibdeno	---	0,9	---	---	---	---
Trietilendiamina	---	---	0,4	---	---	---
Anhidrido Estearico	---	---	---	0,5	---	---
<u>Propiedades</u>						
Vida de orisol, min. a 100°C	7	4	2 1/2	7		11
Tiempo de Gel, min. a 100°C	8	5	3 1/2	9		14
Dureza Shore A	85	85	80	85		80
Traacción, kgs/cm <sup>2</sup>	650	376	351	496		534
Alargamiento, %	750	770	750	770		690
300 % módulo, kgs/cm <sup>2</sup>	84,3	76,0	70,3	80,8		80,1
Desgarramiento de Corte, kgs/cm lineal	103	98,5	95,7	102		67,1

404883

- 12 -

<u>Catalizador</u>	<u>% Catalizador</u>				<u>Cura</u>
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
Octoato Estannoso	0,5	---	---	---	
Naftenato de Molibdeno	---	0,9	---	---	
Trietilendiamina	---	---	0,4	---	
Anhidrido Estearico	---	---	---	0,5	
<u>Propiedades</u>					
Vida de crisol, min. a 100°C	7	4	2 1/2	7	
Tiempo de Gel, min. a 100°C	8	5	3 1/2	9	
Dureza Shore A	85	85	80	85	
Tracción, kgs/cm <sup>2</sup>	650	376	351	496	
Alargamiento, %	750	770	750	770	
300 % módulo, kgs/cm <sup>2</sup>	84,3	76,0	70,3	80,8	
Desgarramiento de Corte, kgs/cm lineal	103	98,5	95,7	102	

404883



Cura por MOCA

E  
---  
---  
---  
---

11

14

80

534

690

80,1

67,1

404883



N O T A

=====

- Desorita 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 Norteamérica con el No. de Ser. 163.082 de 15 de julio de 1971, acogándose 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 LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano, caracterizado porque comprende hacer reaccionar (a) un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato terminalmente reactivos, preparado por reacción de un diol polimérico con un exceso estequiométrico de diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno o una mezcla de diisocianatos de tolileno que contiene una proporción mayor del 2,4-isómero, con (b) de 80 a 110 % de la cantidad estequiométricamente requerida de 2,6-dicloro-p-fenilendiamina, y (c) de aproximadamente
  20. 0,1 a 1 parte por cien de prepolímero de un catalizador de poliuretano seleccionado del grupo consistente en ácidos mono- y dicarboxílicos, sales metálicas de ácidos mono- y dicarboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, y aminas terciarias.
  25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
  30. *Rg*



racterizado porque el ácido es ácido esteárico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es ácido azelaico.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agrega adicionalmente de 1 % a 10 % aproximadamente de un agente solubilizante.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agente solubilizante es el dimetiléter de tetraetilenglicol.

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

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

28 ENE. 1975

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. GÓMEZ ACEDO Y MUÑOZ  
D.º.º. Firmado: L. García Fernández