

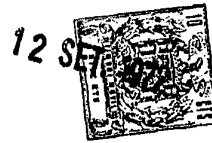
404932

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Di.24092(1) SPAIN.

405032

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



404932

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SOLUCION DE UN POLIURETANO QUE CONTIENE GRUPOS REACTIVOS CON ISOCIANATOS.

=====

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

=====

IMP. CIA. COBE
----------------

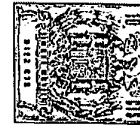
Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de poliuretanos. Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento para la producción en solución de poliuretanos que contienen grupos reactivos con isocianatos. Dichas soluciones son útiles

5.

404932

404932

- 2 -



en la formación de adhesivos, lacas, revestimientos y fibras.

5. Ya es bien conocido la producción de soluciones de elastómeros de poliuretano mediante reacción conjunta, en un disolvente inerte con respecto a los grupos isocianato, de una mezcla de un poliéster, poliésteramida o poliéter, terminados en hidroxilo, sustancialmente lineales, un diisocianato orgánico y simultáneamente o a continuación un agente extendedor de cadenas, en proporciones tales que el número total de grupos isocianato presentes sea sustancialmente equivalente al número total de grupos terminales reactivos con isocianatos proporcionados por el poliéster, poliésteramida o poliéter y los del agente extendedor de cadenas.

10. Con el fin de obtener un producto que sea estable y fácilmente manejable por el usuario, la reacción que conduce a la formación del uretano se detiene normalmente por la adición de un exceso de un compuesto reactivo con isocianatos en una etapa tal que el producto final, que no incrementa en viscosidad tras el almacenamiento, tenga una viscosidad de 1 a 1.500 poises a 25°C.

15. Debido a razones económicas, es preferible que la cantidad de disolvente presente sea mínima. Sin embargo, si solo está presente una pequeña cantidad de disolvente, la viscosidad de la solución será elevada a menos que el poliuretano sea de peso molecular muy bajo. El empleo de dichos poliuretanos de bajo peso molecular podría dar lugar a dificultades, ya que el poliuretano, cuando se emplea como revestimiento o adhesivo para géneros, penetraría en los géneros dando lugar a productos rígidos y duros.

20. La proporción de poliéster, poliésteramida o poli-

404932

404932

- 3 -



- éter empleados a diisocianato, es normalmente del orden de 1:1,15-8,0, en función del tipo de propiedades requeridas para el producto final. En general, cuanto más elevada sea la cantidad de diisocianato empleado mayor será la dureza de producto y menor será la flexibilidad del mismo. Sin embargo, cuando se utilizan cantidades más elevadas de diisocianato, el producto, después de separar el disolvente, se redi-suelve menos fácilmente de modo que en forma de un revesti-miento es más resistente a los disolventes. La proporción de extendedor de cadenas empleada es en general aproximadamente igual a la cantidad requerida para reaccionar con los grupos isocianato no requerida para la reacción con el poliéster, poliésteramida o poliéter.

- Se han realizado diversos intentos para aplicar en dichos procesos diisocianatos de los cuales se esperaría que dieran lugar a poliuretanos que fueron resistentes a la de-coloración tras su exposición a la luz. Ejemplos típicos de dichos diisocianatos son 1,6-hexametilendiisocianato, bis-(isocianatometil)benceno y bis(isocianatociclohexil)metano. Sin embargo, las soluciones de poliuretano obtenidas de estos productos sufren frecuentemente el inconveniente notable de que son altamente tixotrópicos. Esta propiedad hace que su aplicación sea difícil y en algunos casos imposible. Sin embargo, estas dificultades son evitadas si el diisocianato empleado es 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato. Las soluciones obtenidas a partir de este diisocianato no se decoloran tras su exposición a la luz y están libres de tixotropía.

- De este modo, se proporciona un procedimiento para la producción de una solución de un poliuretano que contiene

404932

404932

- 4 -



5. grupos reactivos con isocianatos, que comprende hacer reaccionar conjuntamente, en un disolvente inerte con respecto a los grupos isocianato, una mezcla de (a) una proporción molar de un poliéster, poliésteramida o poliéter, sustancialmente lineal, (b) de 1,15 a 8,0 proporciones molares de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato y (c) simultáneamente o a continuación una cantidad de un extendedor de cadenas sustancialmente equivalente a la cantidad de diisocianato en exceso a la necesaria para la reacción con el poliéster, poliésteramida o poliéter, hasta que la solución tiene una viscosidad de 1 a 1.500 poises a 25°C, tras lo cual se añade un exceso del compuesto orgánico reactivo con isocianatos.

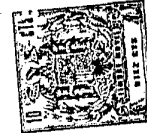
10. El 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato, se conoce también como diisocianato de isoforona y por conveniencia se utilizará esta última nomenclatura a lo largo de toda esta memoria.

15. Los poliésteres y poliésteramidas, terminados en hidroxilo, empleados en el proceso de la invención, deberán ser esencialmente lineales y pueden prepararse por métodos convencionales, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos, glicoles y, si es necesario, proporciones menores de diaminas o aminoalcoholes. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos succínico, glutárico, acídico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico y tereftálico, así como mezclas de estos ácidos. Los glicoles adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, dietilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, decametilenglicol y 2,2-dimetiltrimetilenglicol.
- 20.
- 25.
- 30.

404932

404932

- 5 -



- Las diaminas o aminoalcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, hexametilendiamina, etilendiamina, monoetanolamina, fenilendiaminas y bencidina. Pueden emplearse también pequeñas proporciones de alcoholes polihídricos, por ejemplo,
5. glicerol o trimetilolpropano, pero las grandes cantidades de tales compuestos conducen a un grado indeseable de ramificaciones en el producto. A su vez, la ramificación conduce a soluciones con unas propiedades elásticas marcadas. Con preferencia, los poliésteres y poliésteramidas deberán tener
10. un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g y un peso molecular comprendido entre 800 y 5.000, con preferencia entre 1.000 y 2.700. Si se desea, pueden emplearse mezclas de poliésteres y poliésteramidas.
- Como ejemplos de poliésteres que pueden ser empleados,
15. se mencionan los polímeros y copolímeros de óxidos cíclicos, por ejemplo, óxidos de 1,2-alquileno, tales como óxido de etileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno, oxíciclobutano y oxíciclobutanos sustituidos y tetrahidrofurano. Pueden mencionarse también los poliésteres obtenidos mediante la
20. polimerización de un óxido de alquileno, en presencia de un catalizador básico, y agua, glicol o una monoamina primaria. Si se desea, pueden emplearse mezclas de dichos poliésteres. Opcionalmente, dichos poliésteres o mezclas de los mismos pueden
25. contener proporciones menores de poliésteres polifuncionales. Ejemplos típicos de dichos poliésteres son los productos de reacción, catalizada con álcalis, de un óxido de alquileno y un compuesto polifuncional tal como glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina y etanolamina. Nuevamente,
30. y como anteriormente se ha descrito, la presencia de dichos

404932

404932



agentes ramificantes conduce a inconvenientes.

Como extendedores de cadenas pueden utilizarse agua, glicoles, hidroxiaminas o diaminas. Sin embargo, los extendedores de cadenas preferidos son los glicoles.

5. Como ejemplos de glicoles que pueden ser utilizados como extendedores de cadenas, se mencionan: etilenglicol, 1,4-, 1,3- y 2,3-butanodiolos, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, neopentilenglicol, propilenglicol y productos de reacción de bajo peso molecular de los glicoles anteriores con óxido de etileno y/u óxido de propileno, y como extendedores de cadenas de tipo amínico, se mencionan monoetanolamina, etilendiamina, hidrazina, p-fenilendiamina y 4,4'-diaminodieciclohexilmetano.
- 10.

15. Nuevamente, con el poliéster, poliésteramida o poliéter, es posible incluir una proporción menor de un extendedor de cadenas polifuncional, pero son atribuibles de nuevo las mismas desventajas. Como extendedores de cadenas polifuncionales, pueden mencionarse glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano y trietanolamina.

20. Cuando la reacción de los tres componentes se lleva a cabo simultáneamente, la cantidad de extendedor de cadenas será preferiblemente del orden de 85 a 120 % de la calculada para reaccionar con los grupos isocianato necesarios para la reacción con el poliéster, poliésteramida o poliéter. Cuando la reacción con el extendedor de cadenas, se realiza después de la reacción del diisocianato con el poliéster, poliésteramida o poliéter, la gama preferida de extendedor de cadenas es de nuevo de 85 a 120 %. En este último caso, la cantidad de extendedor de cadenas puede
- 25.
30. calcularse a partir de la carga inicial de los otros dos

404932

404932

- 7 -



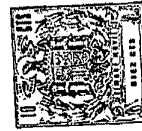
reactantes o alternativamente después de su reacción, el contenido en isocianato puede medirse y calcularse a partir de esta medida la cantidad de extendedor de cadenas. Una gama preferida es la de 95 a 105 %.

5. Como ejemplos de disolventes orgánicos, se mencionan los disolventes orgánicos que son inertes hacia los grupos isocianato e hidroxilo, siendo los disolventes preferidos, los ésteres, cetonas, hidrocarburos aromáticos, cloro-hidrocarburos y/o amidas. La cantidad de disolvente empleado es con preferencia suficiente para dar una solución que contiene de 10 a 80 % de poliuretano. Disolventes adecuados son metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, 4-metoxi-4-metilpentan-2-ona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de 2-etoxietilo, tolueno, xileno, tricloroetileno, cloruro de metileno, 1,1,1-tricloroetano, tetracloroetano, dimetilformamida y dimetilacetamida.
- 10.
- 15.

- La finalidad de añadir el compuesto reactivo con isocianatos, a una viscosidad predeterminada, consiste en hacer reaccionar rápidamente con los grupos isocianato libres y detener tan pronto como sea posible la extensión de cadenas y las reacciones de reticulación que tienen lugar en la solución y que causarían un aumento adicional de la viscosidad. Es preferible que el compuesto reactivo con isocianato sea polifuncional. En adición, se prefiere que este compuesto contenga un grupo que sea altamente reactivo con respecto al grupo isocianato y que el otro grupo o grupos reactivos con isocianato exhiban una reactividad inferior. De este modo, se obtiene un producto que está libre de grupos isocianato y que contiene grupos reactivos con isocianatos.
- 20.
- 25.
- 30.

404932

404932



polifuncionales, que pueden ser empleados, se mencionan las aminas alifáticas primarias o secundarias que contienen un grupo hidroxilo y también los alcoholes o-hidroxibencílicos, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, N-metiletanolamina, 2-amino-2-metilpropan-1-ol, isopropanolamina, 2-(2'-aminoetoxi)-etanol, saligenina y alcohol 2-hidroxil-3,5-dimetilbencílico.

5. La reacción puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre 25 y 130°C, con preferencia entre 40 y 100°C,
10. en presencia de un catalizador del tipo que acelera la reacción entre un grupo isocianato y un grupo hidroxilo. Como ejemplos de tales catalizadores, se mencionan los compuestos básicos orgánicos e inorgánicos y los compuestos orgánicos solubles de metales, por ejemplo, de metales de transición,
15. tales como acetilacetato de hierro y manganeso, y de estaño y antimonio, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano y octoato estannoso, compuestos de plomo tales como acetato de plomo, acetato de plomo básico y 2-etilhexoato de plomo. Como catalizadores básicos orgánicos son adecuadas las aminas terciarias, en particular 4-dimetilaminopiridina, trietilendiamina, dimetilbencilamina y dimetilciclohexilamina. Particularmente ventajosas son las mezclas de catalizadores metálicos y amínicos. El catalizador preferido es una mezcla de 4-N,N-dimetilaminopiridina y dilaurato de dibutilestano. La cantidad de catalizador empleado dependerá de su actividad, de la temperatura empleada y de la velocidad de reacción deseada, pero en general, será apropiado un peso comprendido entre 0,02 y 1,0 % en peso del poliéster, poliésteramida o poliéter. En el caso del catalizador preferido, se ha encontrado que una cantidad conveniente es la de 0,1 % en peso,
- 20.
- 25.
- 30.

405932

404932

- 9 -



basado en el peso de poliéster, poliésteramida o poliéter.

- En la realización del nuevo procedimiento, no es necesario separar completamente las impurezas reactivas con isocianatos del poliéster, poliésteramida o poliéter terminados en hidroxilo (denominado en esta memoria "polímero") y disolvente. La impureza principal es agua y pueden tolerarse cantidades de hasta 0,1 % aproximadamente del peso combinado del disolvente y polímero. La reacción puede seguirse fácilmente por comprobaciones regulares del contenido en isocianato y/o de la viscosidad de la mezcla de reacción; esto puede realizarse por cualquier método analítico convencional.
- Mientras se está efectuando la reacción, puede seguirse su curso mediante mediciones de la viscosidad, por ejemplo, midiendo las viscosidades de muestras tomadas del recipiente de reacción o midiendo la potencia necesaria para hacer girar al agitador del recipiente a una velocidad constante y, a medida que se alcanza la viscosidad requerida, se hacen de nuevo mediciones del contenido en isocianato con el fin de determinar la cantidad de compuesto polifuncional reactivo con isocianatos que se ha de añadir. Es preferible añadir un ligero exceso con respecto a la cantidad calculada que es necesaria para el grupo polifuncional más reactivo solo para reaccionar con los grupos isocianatos presentes en el producto de reacción. Bajo tales circunstancias, cuando el agente reactivo con isocianatos, polifuncional, posee un grupo amina, el producto final contendrá algunos grupos amina sin reaccionar. Puesto que se ha encontrado que la presencia de tales grupos puede conducir a una disminución de la viscosidad del producto tras un almacenamiento prolongado, es conveniente normalmente separarlos mediante la adi-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

404932

404932

- 10 -



ción de un compuesto, tal como oxalato de dietilo, que reaccione rápidamente con las aminas a la temperatura de reacción.

5. Cuando se utiliza un catalizador básico, es deseable la ulterior desactivación, por ejemplo, con un compuesto ácido, puesto que dichos catalizadores si se dejan en la mezcla de reacción pueden dar lugar a una vida de almacenamiento acortada en la etapa de aplicación.

10. Ejemplos de compuestos ácidos adecuados son los ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido salicílico y ácido tricloro acético y ácidos inorgánicos tales como ácido fosfórico, ácido clorhídrico y dióxido de azufre.

15. Debido a que el diisocianato de isoforona es un compuesto alifático, los grupos isocianato son mucho menos reactivos que los grupos isocianato de un diisocianato aromático típico, por ejemplo, toliendiisocianato. En adición, los dos grupos isocianato del diisocianato de isoforona tienen diferentes reactividades, siendo más reactivo el grupo 3-isocianatometilo que el grupo isocianato que está directamente unido al núcleo de ciclohexano. En las primeras etapas del procedimiento de la invención es, por lo tanto, el grupo 3-isocianatometilo el que esencialmente reacciona con el poliéster, poliésteramida o poliéter terminado en hidroxilo. Los grupos isocianato restantes tienen a continuación un grado muy bajo de reactividad hacia el agua, alcohol dihidrico o mezcla de agua y alcohol dihidrico, cuando se utilizan dichos extendedores de cadenas, incluso en presencia de un catalizador. Con el fin de incrementar la velocidad de reacción es conveniente apartar del proceso una parte del disolvente total que ha de utilizarse y realizar la
- 20.
- 25.
- 30.

404932

404932

- 11 -



reacción hasta obtener la viscosidad necesaria, tras lo cual se añade el resto del disolvente de forma continua o en porciones a una velocidad tal que la viscosidad de la mezcla de reacción permanezca prácticamente constante a continuación.

5. El contenido en isocianato de la mezcla puede medirse en intervalos apropiados hacia el final de la adición del disolvente. Las soluciones de poliuretano preparadas de acuerdo con el proceso de esta invención, son valiosas para la preparación de adhesivos, lacas, revestimientos y fibras.
10. Las soluciones que tienen una viscosidad de 300 poises o superior y un contenido en sólidos del 40 % o inferior, son de especial valor para la fabricación de revestimientos flexibles. Los sustratos para estos revestimientos, incluyen: textiles de punto, tejidos o afieltrados de materiales naturales, artificiales o sintéticos, caucho, papel, madera, cuero, metales, cristal, plásticos tales como cloruro de polivinilo y materiales de poliuretano tales como espumas flexibles y rígidas.
15. Las soluciones que tienen una viscosidad inferior a 300 poises y un contenido en sólidos del 40 % o superior, son convenientes cuando se utilizan como adhesivos en la laminación de materiales laminares. Ejemplos de dichos materiales son los textiles de punto, tejidos o afieltrados, espumas flexibles preparadas a partir de cloruro de polivinilo o poliuretano, y películas plásticas. Al utilizar una solución adhesiva según la invención, puede realizarse una unión entre estos materiales mediante técnicas convencionales de laminación, teniendo una excelente solidez al calor, al lavado y a los disolventes. Sin embargo, dichas
20. soluciones pueden convertirse a soluciones más adecuadas
- 25.
- 30.

404932

404932



para las aplicaciones de revestimientos, mediante la adición de una silicona reactiva con isocianato, tal y como se describe en nuestra Solicitud copendiente No. 8.942/71. Para la aplicación a estos sustratos, las soluciones pueden

5. emplearse sin adición de un agente de curado pero en los casos en donde la relación de grupos isocianato/grupos reactivos con isocianatos, del poliéster, poliésteramida o poliéter, es de 4 ó inferior, es preferible que dichas soluciones se mezclen con poliisocianatos orgánicos que pueden contener dos o más grupos isocianato y aplicarse a los sustratos mediante cualquier método convencional. Los revestimientos así obtenidos se curan a temperaturas adecuadas que pueden oscilar entre la temperatura ambiente y 180°C. Los poliisocianatos orgánicos que pueden ser empleados para el curado,
10. incluyen los diisocianatos, por ejemplo, diisocianatos alifáticos, tales como hexametildisocianato, los diisocianatos aromáticos tales como toluen-2,4-diisocianato, toluen-2,6-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, m- y p-fenilendiisocianato, clorofenil-2,4-diisocianato, naftil-1,5-diisocianato, naftil-1,4-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, difeniléter-diisocianatos, y los diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona, dicitclohexilmetano-diisocianato y metilciclohexildiisocianato, así como mezclas de estos diisocianatos, y también los isocianatos que contienen más de dos grupos isocianato por molécula.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplos típicos de estos últimos son los productos de reacción de un exceso de un diisocianato orgánico con un alcohol trihídrico o una mezcla de alcoholes dihídricos

30.

404932

404932



y trihídricos y polímeros de isocianurato que contienen grupos isocianato de diisocianatos y poliisocianatos, así como los triisocianatos aromáticos, tales como 2,4,4'-trisisocianatodifeniléter y 2,4,6-trisisocianatotolueno.

5. Las soluciones de poliuretano preparadas a partir de diisocianato de isoforona, tienen la ventaja sobre soluciones similares derivadas de muchos otros poliisocianatos, de que los productos obtenidos a partir de las mismas poseen una excelente retención del color, exhibiendo poca tendencia al amarilleamiento cuando se exponen a la luz. Esta ventaja es particularmente notable cuando se compara con las propiedades de retención del color de los productos derivados de soluciones de poliuretano basadas en poliisocianatos aromáticos.
- 10.
15. Con el fin de obtener el grado más elevado de propiedades de retención del color de las soluciones preparadas según la presente invención, es preferible que el poliisocianato que se utiliza para curar las soluciones sea un poliisocianato alifático. Una particular preferencia reside en el producto de reacción de un exceso de un diisocianato alifático y un triol o mezcla diol/triol.
20. La proporción de poliisocianato empleado para el curado, es convenientemente de 8 a 25 % en peso, aproximadamente, del contenido en sólidos de la solución de poliuretano, pero si se desea pueden emplearse cantidades fuera de esta gama. Cuando se utilizan diisocianatos o poliisocianatos, las temperaturas de curado deberán estar comprendidas preferiblemente entre la temperatura ambiente y 100°C. Pueden utilizarse también generadores de isocianatos, tales como aductos de poliisocianatos con fenoles, en cuyo caso
- 25.
- 30.

404932

404932

- 14 -



son necesarias temperaturas de curado comprendidas entre 70 y 180°C.

5. Las soluciones de poliuretano pueden convertirse también, con preferencia después de la adición de más poliisocianato, en filamentos elastoméricos mediante métodos convencionales de hilatura en húmedo o en seco. El disolvente orgánico inerte puede, por ejemplo, ser separado mediante hilatura en un disolvente que sea miscible con el disolvente orgánico inerte pero que no sea un disolvente para el polímero, o pasando una corriente de gas caliente, tal como aire, sobre el filamento después de la hilatura.

10. La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se diga lo contrario.

15. EJEMPLO 1

- Una mezcla de 250 partes de una poliésteramida (preparada como se describe más abajo), 32 partes de acetato de etilo seco, 37,8 partes de diisocianato de isoforona y 0,25 partes de 4-dimetilaminopiridina, se agita a 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno seco. Después de 8 horas, el contenido en isocianato de la mezcla es de 1,0 % y se añaden 45 partes de acetato de etilo y 2,51 partes de 1,4-butanodiol. Se continúa el calentamiento a 80°C y cuando la viscosidad de la solución ha incrementado a 500 poises aproximadamente, se facilita la agitación mediante la adición de acetato de etilo a una velocidad suficiente para mantener esta viscosidad.

25. Después de 80 horas, cuando el contenido en isocianato de la solución ha descendido a 0,1 %, se añaden 1,26

30.

404932

404932

- 15 -



- partes de isopropanolamina y, después de 1 hora más, se añaden también 1,13 partes de ácido salicílico y 1,67 partes de oxalato de dietilo. El calentamiento se continúa durante otra hora y se añade entonces suficiente acetato de etilo para dar una solución que tiene un contenido en sólidos del 45 % y una viscosidad de 51 poises a 25°C.

5. El poliésteramida empleado en este ejemplo puede obtenerse calentando una mezcla de 4.330 partes de ácido adípico, 1.820 partes de etilenglicol, 177 partes de dietilenglicol y 113 partes de monoetanolamina, a 240°C, bajo reflujo, hasta que el producto tiene un índice de acidez de 2,0 a 3,0 mg KOH/g y un peso molecular de 1.850.

10. A una porción de la solución de poliuretano preparada como anteriormente se ha descrito, se añade un poliisocianato (preparado como más abajo se describe) en una cantidad igual al 20 % del contenido en sólidos de la solución. La solución resultante se cuele y se deja curar para formar una película de 0,2 mm de espesor, que tiene las siguientes propiedades:

20.	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	370
	Alargamiento a la rotura (%)	605
	Deformación permanente (%)	10
	Módulo (100 %)	13,0
	(300 %)	38,0
	(500 %)	205,0
25.	Fracción soluble en metiletilcetona	12,4
	Vida de vapor de agua (horas)	36

El poliisocianato usado para curar la solución de poliuretano como anteriormente se ha descrito, se obtiene en la forma siguiente:

30. Se agitan 1.345 partes de una mezcla de 80 % de

404932

404932



2,4- y 20 % de 2,6-tolilendiisocianato y 487 partes de acetato de etilo, calentándose a 76-78°C bajo una atmósfera inerte, y a continuación se añade una mezcla de 158 partes de glicerol y 146 partes de dietilenglicol, durante 2 horas y 3/4, manteniendo la temperatura dentro de la gama indicada por enfriamiento o calentamiento según sea necesario. La mezcla se calienta a 76-78°C durante 75 minutos más, enfriándose entonces. El producto tiene un contenido en isocianato del 14 % aproximadamente.

10. Las propiedades de retención del color de la película son superiores a las de una película similar en la cual la solución de poliuretano ha sido preparada empleando toliendiisocianato en lugar de diisocianato de isoforona.

EJEMPLO 2

15. Se prepara una película curada empleando la solución de poliuretano obtenida en el ejemplo 1, siendo el agente de curado un poliisocianato de biuret derivado de hexametilendiisocianato (preparado como se describe más abajo). Las propiedades de retención del color de la película son superiores a las de la película obtenida en el ejemplo 1, en la cual el agente de curado es un poliisocianato derivado de tolilendiisocianato.

20. El poliisocianato de biuret empleado en este ejemplo se prepara como sigue: se hacen reaccionar 18 partes de agua con 504 partes de hexameten-1,6-diisocianato, disuelto en 336 partes de acetato de 2-etoxietilo/xileno (1:1) durante 3-4 horas, a 60-80°C.

25. El producto tiene un contenido en isocianato del 16,5 % aproximadamente.

405932

404932

- 17 -



EJEMPLOS 3 - 5

Se emplea el siguiente procedimiento general para preparar las soluciones elastómeras.

5. Una mezcla de poliéster, poliésteramida o poliéster, acetato de etilo, diisocianato de isoforona, catalizador y agente ramificador de cadenas, se agita a 80°C en una atmósfera de nitrógeno seco. Después de 8 horas, se mide el contenido en isocianato de la mezcla y se añade una cantidad de 1,4-butanodiol equivalente al 95 % de la cantidad requerida para reaccionar con todos los grupos isocianato residuales.
10. El calentamiento a 80°C se continúa hasta que la viscosidad se encuentra en el nivel deseado, en cuyo momento se añade más acetato de etilo a una velocidad suficiente para mantener esta viscosidad.
15. Una vez alcanzado el contenido en sólidos requerido se vuelve a medir el contenido en isocianato, se añade una cantidad de isopropanolamina o etanolamina en exceso a la necesaria para reaccionar con los grupos isocianato residuales y se hace reaccionar a 80°C durante 1 hora. A continuación, se añaden ácido salicílico y oxalato de dietilo y se hace reaccionar a 80°C durante 1 hora. Los detalles se resumen en la siguiente Tabla; los valores dados para cada reactante son partes en peso
- 20.

T a b l a 1

Ejemplo No.	3	4	5
Cera de poliésteramida A	500	-	5
Cera de poliésteramida B	-	400	-
Politetrahydrofurano	-	-	250

404932

404932



T a b l a 1 (Continuación)

Ejemplo No.	3	4	5
Acetato de etilo	64	57	76
Diisocianato de isoforona	75,5	110	55
4-dimetilaminopiridina	-	-	0,12
Trietilendiamina	0,5	0,4	-
Trimetilolpropano	-	-	5,75
1,4-butanodiol	7,07	9,84	5,15
Acetato de etilo adicional	260	473	300
Isopropanolamina	-	1,99	3,38
Etanolamina	1,40	-	-
Acido salicílico	2,46	1,97	0,29
Oxalato de dietilo	2,85	3,16	2,12
Viscosidad a 25°C (poises)	191	235	312
Contenido en sólidos (%)	57	50	45

La cera de poliésteramida A se prepara como se describe en el tercer párrafo del ejemplo 1.

5. La cera de poliésteramida B se prepara condensando una mezcla de 199,87 partes de 1,6-hexanodiol, 211,75 partes de ácido adípico y 7,87 partes de etanolamina, a 230°C, hasta que el producto tiene un índice de acidez inferior a 1 mg KOH/g y un peso molecular de 1.000 aproximadamente.

10. El politetrahidrofurano empleado tiene un peso molecular de 2.000.

15. Se mezclan porciones de los elastómeros de poliuretano de la Tabla 1 con los poliisocianatos A ó B indicados más abajo, en una cantidad igual al 20 % de contenido en sólidos de la solución de elastómero. Las soluciones resultantes son coladas permitiéndose el curado de las mismas para formar una película de 0,2 mm de espesor aproximadamen-

404932

404932

- 19 -



te.

Todas las películas curadas son tenaces y elásticas una vez completado el curado. Las propiedades físicas típicas de las películas se resumen en la siguiente Tabla 2.

5.

T a b l a 2

Poliuretano de	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 4
A	-	✓	-
B	✓*	-	✓*
Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	360	310	330
Alargamiento a la rotura (%)	510	495	680
Deformación permanente (%)	60	20	30
Módulo (kg/cm <sup>2</sup> ) a un alargamiento del 100 %	35	12	50
a un alargamiento del 300 %	95	45	80
Fracción soluble en metiletilcetona (%)	21	15,6	24
Vida de vapor de agua (hrs)	36	36	-

\* 0,3 % de dilaurato de dibutilestano sobre elastómero sólido añadido

10. El poliisocianato A se obtiene por reacción de 1.000 partes de 1,6-hexametilendiisocianato con 134 partes de trimetilolpropano a 60°C, durante 2 horas, antes de pasar a través de un evaporador de película delgada para separar el 1,6-hexametilendiisocianato sin reaccionar. El residuo se disuelve en acetato de etilo para formar una solución cuyo contenido en sólidos es del 75 % aproximadamente y su contenido en isocianato del 12 % aproximadamente.

15. El poliisocianato B se obtiene por reacción de

404032  
404932



5. 310 partes de diisocianato de isoforona con 44 partes de trimetilolpropano y 21 partes de dietilenglicol, en presencia de 281 partes de xileno y 0,16 partes de dilaurato de dibutilestano a 70-75°C durante 2 horas. El poliisocianato B producto tiene un contenido en sólidos del 65 % y un contenido en isocianato del 9,8 %.

EJEMPLOS 6 - 9

Se emplea el siguiente procedimiento general para preparar las soluciones elastómeras:

10. Se calientan el poliéster, poliésteramida o poliéter y el diisocianato de isoforona y se agita en una atmósfera inerte a 80°C, durante 2 horas, en presencia de 0,1 % de cloruro de benzilo (basado en el diisocianato). El prepolímero así formado se disuelve en el disolvente requerido para formar una solución al 85 % a la cual se añade una cantidad de 1,4-butanodiol equivalente al 95 % del contenido en isocianato medido de la solución seguido por la adición del catalizador. La mezcla se filtra entonces a 80°C hasta que la viscosidad se encuentra en el nivel deseado en cuyo nivel se mantiene mediante la adición continua de disolvente hasta obtener el contenido en sólidos necesario. Una vez alcanzado el contenido en sólidos necesario se sigue el procedimiento A ó B. El procedimiento A implica la adición de un exceso de metanol que se hace reaccionar durante 4-5 horas a 60°C. El procedimiento B implica la adición de un exceso de etanolamina o isopropanolamina (y ácido salicílico cuando se utiliza un catalizador amínico) seguido, una hora más tarde, por la adición de oxalato de dietilo, tras lo cual se continúa la agitación a 80°C durante una hora. Los resultados se resumen en la Tabla 3,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

404932

404932



siendo los valores dados para cada reactante partes en peso.

T a b l a 3

Ejemplo No.	6	7	8	9
Adipato de polietileno (peso molecular 1000)	500	-	-	-
Adipato de poli-1,6-hexametileno (peso molecular 2000)	-	1000	-	-
Polipropilenglicol (peso molecular 2000)	-	-	1000	-
Politetrahidrofurano (peso molecular 2000)	-	-	-	500
Diisocianato de isoforona	222	222	666	444
Cloruro de benzoilo	0,22	0,22	0,66	0,44
Dimetilformamida	705	1175	3500	1920
Tolueno	705	-	-	-
Metiletilcetona	-	1175	-	-
1,4-butanodiol	42,5	43	213	87
Octoato estannoso	-	-	1,0	0,5
4-Dimetilaminopiridina	1,0	1,0	-	-
Metanol	-	-	2,61	1,33
Etanolamina	2,22	-	-	-
Isopropanolamina	-	4,32	-	-
Acido salicílico	1,16	1,16	-	-
Oxalato de dietilo	6,6	6,6	-	-
Viscosidad a 25°C (poises)	180	190	250	230
Sólidos (%)	35	35	36	35,5

- Las películas coladas a partir de las soluciones anteriores son tenaces y elásticas y tienen excelentes propiedades de retención del color, especialmente en comparación con las películas obtenidas a partir de soluciones de poliuretano en las cuales se utiliza tolilendiisocianato o bis(4-isocianatofenil)metano en lugar de diisocianato de isoforona. Las propiedades de resistencia a los disolventes
- 5.
- 10.

404032

404932



de los productos de los ejemplos 6 y 7 pueden mejorar mediante la preparación de películas como se describe en los ejemplos 1-5.

N O T A  
=====

5. Descrita 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 Inglaterra con el nº 33.456/71 de 16 de julio de 1971, acogiéndose 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
10. solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SOLUCION DE UN POLIURETANO QUE CONTIENE GRUPOS REACTIVOS CON ISOCIANATOS; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Procedimiento para la obtención de una solución de un poliuretano que contiene grupos reactivos con isocianatos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar conjuntamente, en un disolvente inerte con respecto a los grupos isocianato, una mezcla de (a) una proporción molar de un poliéster, poliésteramida o poliéter, sustancialmente lineal, (b) de 1,15 a 8,0 proporciones molares de
25. 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato y (c) simultaneamente o a continuación una cantidad de un extendedor de cadenas, practicamente equivalente a la cantidad de diisocianato en exceso a la necesaria para la reacción con el poliéster, poliésteramida o poliéter, hasta
- 30.

404932

404932



que la solución tiene una viscosidad de 1 a 1.500 poises a 25°C; y añadir a continuación un exceso de compuesto orgánico reactivo con isocianatos.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el extendedor de cadenas es un glicol.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad de extendedor de cadenas es del orden de 85 a 120 % de la cantidad calculada para reaccionar con los grupos isocianato no requeridos para la reacción con el poliéster, poliésteramida o poliéter.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto reactivo con isocianatos añadido para terminar la reacción, es polifuncional.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto reactivo con isocianatos contiene un grupo que es altamente reactivo hacia el grupo isocianato y otro grupo o grupos que tienen una reactividad inferior.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto reactivo con isocianatos se añade en un ligero exceso sobre la cantidad calculada para que el grupo más reactivo reaccione solo con los grupos isocianato presentes en el producto de reacción.
30. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 100°C en presencia de un catalizador para la reacción entre los grupos isocianato e hidroxilo.
35. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-

*Handwritten signature or initials.*

404932

404932

- 24 -



racterizado porque el catalizador es una mezcla de 4-N,N-dimetilaminopiridina y dilaurato de dibutilestaño.

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque parte del disolvente total que se utiliza se mantiene fuera del proceso hasta que la viscosidad requerida de la solución ha sido alcanzada, en cuyo momento se añade la porción restante de disolvente, de forma continua o en porciones, a una velocidad tal que la viscosidad de la mezcla de reacción permanece sustancialmente constante.

10. 10.- Procedimiento para la obtención de una solución de un poliuretano que contiene grupos reactivos con isocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 SET. 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET  
P. p. Firmado: L. Gasta Fernández