



407339

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: Le A 13 994-Sp.

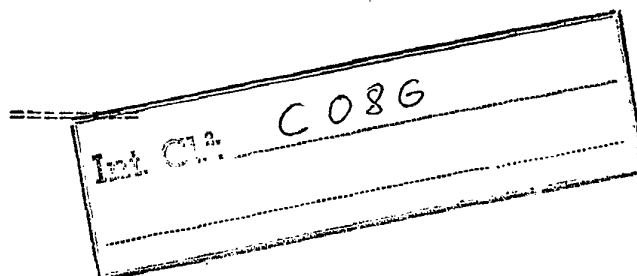
## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de poliuretanos  
de alto peso molecular.

=====

*Solicitante* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-  
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alema-  
na.



Los poliuretanos de alto peso molecular, solu-  
bles en disolventes orgánicos, tienen importancia in-  
dustrial desde hace tiempo, especialmente para la ob-  
tención de masas de recubrimiento y adhesivos de dos  
5. componentes (vease Taschenbuch "Bayer-Kunststoffe, 3ª

407339

- 2 -



edición 1963, pág. 132 y s. y pág. 422 y s.).

- La obtención de tales hidroxipoliuretanos se describe por ejemplo en las patentes alemanas 962 552 y 1 012 456 y se efectúa adicionando a compuestos lineales, que contienen grupos hidroxilo, de peso molecular inferior a 5000, por ejemplo
5. poliésteres de ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, etc. y etilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, polipropilenglicoles, butanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, etc. ó poliéteres, por ejemplo, a base de óxido etilénico, óxido propilénico y óxido butilénico, a 80-90°C un diisocianato, por ejemplo, toluilendisocianato, p-fenilendisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato, hexametilendisocianato, etc. en una
10. proporción NCO/OH = 1, preferentemente 0,92 - 0,99, la mezcla de reacción se agita brevemente hasta homogenizar y se calienta ulteriormente en un recipiente, para completar la reacción,
15. durante 10 horas a 120°C. Se obtienen productos de alto peso molecular, parecidos al caucho, cuyos pesos moleculares medios (promedio en peso) asciende, según la proporción NCO/OH, a 30.000 - 250.000, preferentemente 50.000 - 150.000.
- 20.

- Ya se conoce desde hace tiempo, por ejemplo, por la patente alemana 962 552, que la reacción efectuada en fusión, en la forma descrita, de isocianatos con compuestos que llevan átomos de hidrógeno reactivos muestra un desarrollo de
25. reacción heterogeneo, de difícil control y solo de difícil reproducción (vease Otto Bayer: "Das Diisocianat Polyadditionsverfahren" ("El procedimiento de poliadición de diisocianato") en Kunststoffhandbuch, tomo VII, pág. 20, Editorial Richard Vieweg y August Höchtlen, Carl Hauser-Verlag München, 1966, así como en Houben-Weyl, tomo 14, 2ª parte, pág. 72-73). Se
- 30.



5. recomienda como ventajoso, para un desarrollo llano de la reacción de poliuretano según esta literatura, el emplear simultáneamente disolventes inertes, orgánicos, especialmente hidrocarburos, tales como benceno, xileno, clorobenceno y o-diclorobenceno, mencionándose, como ejemplo, la reacción de butanodiol-1,4 con hexametildisocianato en clorobenceno a un polvo de poliuretano que funde a 184°C elaborable por inyección, con un peso molecular medio hasta 15.000.

10. No han faltado ensayos para hacer reaccionar de esta manera polioles de alto peso molecular, tales como poliésteres y poliéteres, con diisocianatos, no habiéndose logrado hasta ahora, alcanzar los mismos pesos moleculares como al trabajar según el procedimiento de fusión. Así se obtienen, por ejemplo, según la patente US 3 223 672, por reacción de 15. cantidades equimolares de un poliéster lineal, que contiene grupos hidroxilo, alifático (peso molecular 1500 - 3000), con un diisocianato aromático en disolventes aromáticos hirviendo tal como benceno, tolueno o xileno, poliuretanos con un peso molecular medio de 10 000 - 15 000, lo que corresponde a una 20. viscosidad en solución de 400 - 3000 Centipoises a temperatura ambiente para las soluciones ajustadas a un 10 - 30 % en peso con un disolvente polar, preferentemente metiletilcetona. Estas soluciones se recomiendan como adhesivos; para recubrimientos de textiles de alta calidad no resultan sin embargo 25. adecuadas debido a su reducido peso molecular y la reducida viscosidad en solución.

30. La publicación de la solicitud de patente alemana 1 301 124 describe la obtención de poliuretanos por reacción de a) 1 mol de un poliéster (peso molecular 1200 - 5000) con grupos hidroxilo en posición final, b) 2 a 4 moles de un diol

407339

- 4 -



5. con grupos hidroxilo primarios, c) en caso dado de un máximo de 0,5 moles de un triol con grupos hidroxilo primarios y/o secundarios con diisocianatos alifáticos en una proporción de NCO/OH de 1, con empleo de disolventes aromáticos clorados, en caso dado inertes con relación a los grupos isocianato, con un punto de ebullición entre 120 - 200°C, por ejemplo, clorobenceno ó o-diclorobenceno. Los poliuretanos obtenidos son, sin embargo, insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno, ciclohexano, benceno, tolueno, acetona, metiletilcetona, éter, dioxano, tetrahidrofurano, piridina, dimetilformamida y dimetilsulfóxido y, por lo tanto, una vez retirado el disolvente aromático clorado solo se pueden elaborar termoplásticamente.

15. Según el actual estado de la técnica hasta ahora solo se logra una constitución reproducible de poliuretanos lineales en solución, con pesos moleculares superiores a 100 000, mediante reacción de prepolímeros que contienen isocianato con prolongadores de cadena propensos a la reacción, por ejemplo, diaminas o dihidrazinas. Tales polímeros, que se describen en numerosos lugares de la literatura, tienen sin embargo debido a las configuraciones de urea incorporadas, un cuadro de propiedades totalmente distinto, limitándose en especial su solubilidad, en la mayoría de los casos, a los disolventes fuertemente polares y costosos, tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido.

20. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que también se pueden obtener poliuretanos de peso molecular muy alto (pesos moleculares medios hasta superiores a 250 000), solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, que aún contienen

25.

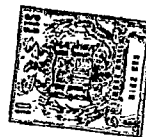
30.



- grupos hidroxilo, en presencia de disolventes en una reacción llana, por reacción de compuestos dihidroxílicos lineales con diisocianatos en una proporción NCO/OH = 1, preferentemente 0,95 - 1,0, sin el empleo simultaneo de prolongadores de cadena, si en un procedimiento de tres etapas a) se realiza la formación de poliuretano en un disolvente apolar, a una temperatura de reacción lo mas alta posible en la que la formación del poliuretano sea relativamente favorecida con relación a reacciones secundarias indeseables, b) el preparado se enfría antes de que se disocie térmicamente, asi como por un tratamiento térmico ulterior a temperatura baja se estabiliza hasta estar libre de isocianato y c) a continuación, por eliminación del disolvente débilmente polar empleado como medio de reacción, se obtiene el material sólido de poliuretano.
- 5.
- 10.
15. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento de tres etapas para la obtención de poliuretanos de alto peso molecular, solubles en disolventes orgánicos, conteniendo aún grupos hidroxilo libres, a partir de compuestos dihidroxi, preferentemente de poliésteres con peso molecular medio de 500 - 5000, y diisocianatos con una proporción NCO/OH = 1, caracterizado porque a), en una primera etapa de reacción, los componentes de partida se hacen reaccionar, preferentemente en ausencia de catalizadores, a una temperatura de reacción específica entre 100°C y 160°C, preferentemente entre 115°C y 140°C, en presencia de 30 - 80 partes en peso, preferentemente 50 - 60 partes en peso, de un disolvente apolar o debilmente polar, siendo la suma de la cantidad de disolvente empleada y la cantidad de componentes de partida igual a 100 partes en peso, hasta alcanzarse un máximo de viscosidad, b) a continuación, en una segunda etapa de
- 20.
- 25.
- 30.

407339

- 6 -



reacción, a 60 - 100°C, preferentemente a 70 - 90°C, se calienta durante 12 a 72 horas hasta que ya no se pueda demostrar mas isocianato libre y c) en una tercera etapa de reacción, el disolvente se elimina bajo presión más reducida y temperatura mas elevada en forma en si conocida.

5.

Como compuestos dihidroxílicos entran aquí en consideración los compuestos en si conocidos con un peso molecular de 500 - 5000, por ejemplo, los poliésteres lineales, poliéteres o polilactonas con dos grupos hidroxilo libres usuales.

10.

Se da preferencia a los poliésteres con un peso molecular medio de 500 - 5000, preferentemente 800 - 2500, por ejemplo, de ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecandicarboxílico o ácido ftálico con etilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, polipropilenglicoles, butanodiol, hexanodiol o neopentilglicol, así como en caso dado mezclas de tales poliésteres con dioles de bajo peso molecular, por ejemplo, etilenglicol, butanodiol-1,4 ó hexanodiol-1,6.

15.

Otros compuestos dihidroxílicos que entran en consideración son, por ejemplo, los que se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, *Poliurethane*, de Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, 1966, pág. 45 - 74.

20.

Como diisocianatos entran en consideración todos los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos, tales como, por ejemplo, toluilendisocianato, p-fenilendisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, hexametilendisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato, así como los productos de adición lineales que contienen dos grupos isocianato, de diisocianatos con compuestos que contienen dos átomos de hidrógeno reactivos. Como diisocianatos entran además en consideración aquellos que se

25.

30.



describen, por ejemplo, en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 - 136 (1949).

- Disolvente adecuados son los disolventes apolares o ligeramente polares con un valor  $E_T$  35 (para la definición del valor  $E_T$  como medida para la polaridad del disolvente vease Fortschr. chem. Forsch. Tomo 11/1, pág. 1 - 73) por ejemplo, tolueno ( $E_T = 33,9$ ), xileno ( $E_T = 33,2$ ) ó ciclohexano ( $E_T = 31,2$ ), benceno ( $E_T = 34,5$ ), diisopropiléter ( $E_T = 34,0$ ), di-n-butiléter ( $E_T = 33,4$ ), sulfuro de carbono ( $E_T = 32,6$ ), tetracloruro de carbono ( $E_T = 32,5$ ), n-hexano (ligroina) ( $E_T = 30,9$ ), preferentemente sin embargo tolueno. La reacción se efectúa bajo empleo de 30 a 80 partes en peso, preferentemente de 50 a 60 partes en peso de disolvente por cada 70 a 20 partes en peso, preferentemente por cada 50 a 40 partes en peso de los componentes de partida, debiendo el disolvente disolver los componentes de partida y el correspondiente producto de poliadición al menos, de manera que, bajo las condiciones de reacción, esté siempre presente una fase homogénea.
- La reacción se efectúa en dos etapas de temperatura que se denominan "fase de la constitución de la cadena" (a) y "fase de estabilización" (b). En la "fase de constitución de la cadena" (a) se efectúa, a una temperatura de reacción específica entre 100 y 160°C (presión de servicio al emplear al mismo tiempo tolueno hasta 2,5 atmósferas de sobrepresión), preferentemente a 115 a 140°C, la constitución de cadenas de poliuretano principalmente lineales por poliadición de compuesto dihidroxílico con diisocianato. La temperatura de reacción específica es una magnitud a determinar en una preparación de ensayo para cada combinación de diol-diisocianato. Como temperatura de reacción específica se denomina la tempera-

407339

- 8 -



- tura bajo la cual, con una proporción de NCO/OH dada previamente, se mantiene la máxima viscosidad, correspondiente al máximo peso molecular, con la menor parte de ramificaciones de alofanato (Ejemplos 9 y 10). Como las temperaturas de reacción específicas se encuentran principalmente por encima del punto de ebullición del disolvente empleado se efectúan las reacciones en reactores diseñados para la correspondiente sobrepresión. Un empleo de catalizadores no es en principio necesario para el procedimiento reivindicado, de lo que se desprenden ventajas especiales para la duración y la ulterior elaboración de los poliuretanos obtenidos de esta manera. Naturalmente se pueden emplear en casos especiales catalizadores adecuados para acortar el tiempo de reacción. Catalizadores adecuados son, ante todo, los compuestos de hierro-(III), por ejemplo, cloruro de hierro-(III), acetilacetonato de hierro, hierro pentacarbonilo, acetoacetato de hierro, ciclopentanocarboxilato de hierro, además compuestos de constitución análoga de los metales níquel, cobalto, cinc, plomo, aluminio, manganeso, magnesio. No son adecuados los catalizadores básicos, por ejemplo, las aminas terciarias, ya que con ellos se favorecen reacciones secundarias.

- Debido a la destacada influencia de la temperatura sobre la reacción de poliuretano (ejemplos 9 y 10) es muy esencial que la temperatura de reacción específica se logre lo más repentinamente posible sin largos periodos de calentamiento y que, bajo una mezcla constante del preparado durante todo el periodo de reacción, se mantenga muy exacto, preferentemente en  $\pm 1^\circ$ . Ventajosamente se presenta la solución del diol o de la mezcla de diol a la temperatura de reacción en un reactor con temperatura regulable y el diisocianato se ali



- menta, bajo buena mezcla, mediante una bomba dosificadora, debiendo ascender la duración de la dosificación del isocianato como máximo a 10 %, preferentemente a un 5 % del tiempo de reacción. La reacción de constitución de la cadena se puede seguir sin dificultad alguna mediante control continuo de la viscosidad y estará terminada tan pronto como la viscosidad del preparado deje de elevarse. Esto es el caso, según la combinación de diol-diisocianato, después de unas 2 a 20 horas, principalmente, sin embargo, después de 5 a 12 horas, pudiéndose demostrar en general aún un 0,02 % - 0,07 % de isocianato libre en la mezcla de reacción. Como una permanencia demasiado prolongada a la temperatura de reacción implica una disociación térmica parcial (apreciable por la disminución de la viscosidad), se enfría el preparado entonces inmediatamente entre 60 y 100°C, preferentemente entre 70 y 90°C y en la ulterior "fase de estabilización" (b) se somete a esta temperatura bajo continuación constante de la mezcla, a un tratamiento térmico ulterior. Después de 12 a 72 horas, preferentemente 12 a 24 horas de tratamiento ulterior ya no se puede demostrar ningún isocianato libre en el preparado. Durante la fase de estabilización se pueden adicionar, en caso dado, también disolventes polares, tales como por ejemplo, acetato de etilo, acetona, metiletilcetona etc., lo que puede ser a veces especialmente ventajoso en preparados de alta viscosidad.
- Para la aplicación industrial se puede ajustar la solución de poliuretano, o bien la mezcla de poliuretano/disolvente obtenida, de alto peso molecular, libre de isocianato, conteniendo aún grupos hidroxilo en posición final, preferentemente entre el 40 y el 50 %, en principio directamente mediante adición de disolventes usuales, preferentemente polares,

407339

- 10 -



- por ejemplo, tricloroetileno, acetona, acetato de etilo, metiletilcetona o metilglicolacetato, al contenido en material sólido y/o valor de viscosidad deseado. Sin embargo, las soluciones que contienen tolueno han demostrado, contrariamente
5. a las indicaciones que figuran en la patente US 3 223 672, frecuentemente no ser estables a la viscosidad. Como consecuencia de una tendencia a la gelificación implicada por el tolueno se aprecia, después de un largo almacenamiento, un claro aumento de la viscosidad (ejemplo 12), un efecto que
10. sin embargo, con las viscosidades bajas presentes en las patentes US 3 223 672 no aparece en forma muy pronunciada. Por el contrario, los materiales sólidos de poliuretano se destacan, después de eliminar el tolueno necesario como medio de reacción a continuación de la fase de estabilización, por una
15. excelente constancia de su viscosidad en solución. Por esta razón es fundamentalmente ventajoso obtener del preparado de reacción primeramente el material sólido de poliuretano que entonces, según diferentes recetas, se puede disolver en los disolventes o mezclas de disolventes orgánicos usuales.
20. La obtención del material sólido de poliuretano se efectúa en la etapa de reacción (c) preferentemente con ayuda de un tornillo sin-fin evaporador de vacío, evaporándose el disolvente a través de una longitud del tornillo sin-fin evaporador con una temperatura de calentamiento aumentada gradualmente de 100°C a 145°C y un vacío de 1 a 100 Torr, preferente
25. mente 20 a 30 Torr, y después de condensar, así como en caso necesario rectificar, se recicla a la reacción. El número de revoluciones del tornillo sin-fin y el paso de material se ajustan entre sí de manera que el material sólido de poliuretano, con un tiempo de residencia de 0,5 a 10 minutos en el
- 30.



- tornillo sin-fin evaporador, por el calor de la fricción se calienta en breve tiempo a 160 a 180°C. Sorprendentemente este breve tratamiento ulterior termoplástico del material sólido de poliuretano en el tornillo sin-fin evaporador produce
5. una mejora adicional de los valores mecánicos, especialmente de la estabilidad a la hidrólisis de las estructuras laminares reticuladas obtenidas de estos poliuretanos (ejemplos 13 y 14). Por granulación en el cabezal con entalcamiento en húmedo simultaneo y ulterior secado en un lecho fluidificado se
10. obtiene, con un rápido calentamiento del material sólido que abandona el tornillo sin-fin evaporador bajo condiciones similares a una extrusión, un granulado de poliuretano en forma lenticular que es pegajoso. Se da preferencia a una realización continua de todas las etapas del procedimiento.
15. El procedimiento según la presente invención conduce, con una reproductibilidad mejorada en escala industrial, a poliuretanos lineales químicamente especialmente unitarios que se disuelven, en la mayoría de los disolventes orgánicos, libres de gelificación y cuerpos esponjados y que son excelente
20. mente adecuados para la obtención de recubrimientos textiles de alta calidad a base de dos componentes, así como para la obtención de adhesivos a base de poliuretano.
- Los ejemplos siguientes sirven para explicar con mas detalle el procedimiento descrito.
25. Ejemplo 1
- En un reactor, diseñado para una sobrepresión de 6 atmósferas, se mezcla una solución de 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol-1,6, con un índice hidroxilo 135,3 y un índice ácido 0,8, en 605 partes en peso de
30. tolueno a temperatura ambiente, conforme a una proporción

407339

- 12 -



5. NCO/OH de 0,995, con 105 partes en peso de toluilendiisocianato. El preparado se agita intensamente durante 10 minutos para su homogeneización, después se lleva, en el plazo de 15 minutos, a la temperatura de reacción de 130°C y bajo constante mezcla y control de la viscosidad se mantiene a esta temperatura. Después de 7 horas ha alcanzado la viscosidad su máximo, con un resto en NCO de un 0,03 %. El preparado se enfría a 80°C y, bajo continua agitación, se mantiene durante 12 horas a esta temperatura. A continuación ya no se puede detectar mas isocianato libre. Con temperaturas de calentamiento entre 100 y 145°C y un vacío de 30 Torr se elimina el tolueno en un tornillo sin-fin evaporador; el material sólido de poliuretano se calienta a una velocidad del tornillo sin-fin de 50 revoluciones por minuto y un tiempo de residencia de 4 minutos, en breve tiempo, a 160°C. El poliuretano que sale del tornillo sin-fin evaporador, bajo condiciones similares a una extrusionadora, se granula en el cabezal bajo espolvoreo con agua de talco fría y se seca en un lecho fluidificado. Se obtiene un granulado lentiforme cuya solución al 30 % en peso en acetato de etilo tiene una viscosidad de 56.000 cP a 20°C. La viscosidad de la solución no varía después de un largo almacenamiento del granulado. Con ayuda del método de luz dispersada se halla un peso molecular medio (promedio en peso) de 120.000.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Ejemplo 2
- Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol-1,6 (Índice de hidroxilo 136,7, índice de ácido 0,7) en 606,5 partes en peso de tolueno con 106,5 partes en peso de toluilendiisocianato, conforme a una propor
- 30.

POOR  
QUALITY



5. ción NCO/OH de 1. El poliéster contiene como catalizador 15 ppm de acetilacetato de hierro. Después de un tiempo de reacción de 5 horas a 130°C se alcanza el máximo de viscosidad con un resto en NCO de un 0,035 %. El preparado se trata ulteriormente durante 12 horas a 80°C.

10. La solución diluida con acetato de etilo a un contenido de un 30 % en peso de material sólido posee una viscosidad de 198.000 cP a 20°C. La viscosidad de una solución al 30 % en peso del material sólido obtenido, después de evaporar el tolueno según el ejemplo 1, en acetato de etilo, asciende a 130.700 cP a 20°C. Se determina un peso molecular medio (promedio en peso) de 220.000.

#### Ejemplo 3

15. A una solución, calentada previamente a 130°C, de 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol-1,6 (índice hidroxilo 136,9, índice ácido 0,8) en 651 partes en peso de tolueno se dosifican, en el plazo de 30 minutos, bajo buena agitación, 151 partes en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato fundido, conforme a una proporción NCO/OH de 20. 0,986. Después de un tiempo de reacción de 6 horas a 130°C ya no aumenta la viscosidad, apreciándose un resto en NCO de un 0,025 %. Después de tratar ulteriormente durante 12 horas a 80°C ya no se aprecia nada de isocianato libre.

25. La viscosidad de una solución al 30 % del material sólido, obtenido después de evaporar el tolueno en un tornillo sin-fin evaporador, en acetato de etilo, asciende a 100.500 cP, a 20°C, lo que corresponde a un peso molecular medio de 190.000.

#### Ejemplo 4

30. Se repite el preparado del ejemplo 3 en las mismas con

407339

- 14 -



diciones, con una proporción NCO/OH de 0,984. Se obtiene, después de evaporar el tolueno, según el ejemplo 1, un material sólido cuya solución al 30 % en acetato de etilo tiene una viscosidad de 60.300 cP a 20<sup>o</sup> C, lo que corresponde a un peso molecular medio de 130.000.

5.

#### Ejemplo 5

Se disuelven 250 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (índice hidroxilo 45,0; índice ácido 0,9) así como 250 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y etilenglicol (índice hidroxilo 54,7; índice ácido 0,9) en 540 partes en peso de tolueno y se calienta a 140<sup>o</sup> C (1,2 atmósferas). Bajo intensa mezcla se dosifican, en el plazo de 15 minutos, 39,5 partes en peso de toluilendiisocianato, correspondientes a una proporción NCO/OH de 1, y se mantiene durante 17 horas a 140<sup>o</sup> C, después de lo cual ya no se aprecia ningún aumento más de la viscosidad (Resto NCO 0,045 %). El preparado está, después de un tratamiento ulterior de 36 horas a 80<sup>o</sup> C, libre de isocianato.

10.

15.

20.

Después de eliminar el tolueno en un tornillo sin-fin evaporador, análogo al ejemplo 1, asciende la viscosidad de una solución al 30 % del material sólido obtenido en acetato de etilo a 61.500 cP a 20<sup>o</sup> C, lo que corresponde a un peso molecular medio de 131.000.

#### Ejemplo 6

Se calientan previamente 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y etilenglicol (índice hidroxilo 57,1; índice ácido 0,9) en 635 partes en peso de tolueno a 140<sup>o</sup> C. Mediante una bomba de dosificación se introducen 45,0 partes en peso de toluilendiisocianato, correspondiente a una proporción NCO/OH de 1, bajo intensa agitación y el preparado se mantiene,

25.

30.



5. bajo continua agitación, hasta alcanzar el máximo de viscosidad, durante 18 horas a 140°C. El preparado, conteniendo aún un resto de 0,05 % de NCO, se trata ulteriormente durante 48 horas a 80°C hasta estar libre de NCO. La viscosidad del material sólido obtenido después de evaporar el tolueno asciende, a 20°C, como solución al 30 % en peso en acetato de etilo a 91700 cP, y como solución al 15 % en metiletilcetona, a 520 cP. Se determina un peso molecular medio de 164.000.

Ejemplo 7

10. A una solución de 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butanodiol-1,4 (índice hidroxilo 52,3; índice ácido 0,8) en 815 partes en peso de tolueno se agregan a 115°C, bajo intensa agitación, en el plazo de 15 minutos, 41,4 partes en peso de tolulendiisocianato, correspondiente a una proporción NCO/OH de 1, se deja reaccionar bajo continua agitación durante 17 horas a 115°C y el preparado se trata a continuación durante 24 horas a 80°C. Después de esto ya no se puede demostrar ningún isocianato libre. El preparado muestra, después de diluir con acetato de etilo a un 30% en peso de contenido de material sólido, una viscosidad de 333.500 cP a 20°C. Una solución al 15 % en peso del material sólido, obtenido de modo análogo al del ejemplo 1, después de evaporar el tolueno, tiene una viscosidad de 1,510 cP a 20°C. El peso molecular medio asciende a 270.000.

25. Ejemplo 8

30. Se disuelven 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butanodiol-1,4 (índice hidroxilo 50,2; índice ácido 0,8) y 8,0 partes en peso de butandiol-1,4 en 882 partes en peso de tolueno y, bajo intensa agitación, se mezcla a 120°C, en el plazo de 20 minutos, con 79,04 partes en peso

407339

- 16 -



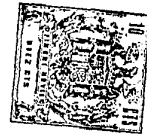
5. de difenilmetan-4,4'-diisocianato fundido, correspondiente a una proporción NCO/OH de 0,998. Después de reaccionar durante 12 horas bajo continua mezcla a 120°C no se puede apreciar ya ningún aumento más de la viscosidad. El preparado se sigue tratando ulteriormente durante 18 horas a 80°C hasta estar libre de isocianato. La solución al 15 % del material sólido obtenido, después de evaporar el tolueno, en metiletilcetona muestra una viscosidad de 1.460 cP a 20°C, correspondiente a un peso molecular medio de 245.000.

10. Ejemplo 9

15. En cuatro preparados paralelos se disuelven, en cada caso, 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol-1,6 (índice hidroxilo 135,4; índice ácido 0,7) en 900 partes en peso de tolueno, a temperatura de reacción se mezcla con 105 partes en peso de toluendidiisocianato, correspondiente a una proporción NCO/OH de 0,995, y hasta lograr el máximo de viscosidad se hace reaccionar bajo agitación continua a a) 100°C, b) 115°C, c) 130°C, d) 145°C. Las viscosidades obtenidas después de diluir los preparados

20. tratados ulteriormente a 80°C con acetato de etilo a un contenido en material sólido de un 30 % en peso reflejan la influencia de la temperatura sobre el desarrollo de la reacción

Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Resto de NCO	Tratamiento ulterior a 80°C hasta estar libre de NCO	Viscosidad de la solución ajustada con acetato de etilo a un 30% de material sólido
a) 100°C	11 horas	0,035 %	12 horas	4.840 cP (20°C)
b) 115°C	9 horas	0,038 %	12 horas	8.760 cP (20°C)
c) 130°C	8 horas	0,031 %	12 horas	38.100 cP (20°C)
d) 145°C	7 horas	0,034 %	12 horas	19.950 cP (20°C)

Ejemplo 10

De modo análogo al del ejemplo 9 se disuelven en cuatro preparados paralelos, en cada caso, 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butanodiol-1,4 (índice hidroxilo 52,3; índice ácido 0,8) en 815 partes en peso de tolueno, a la temperatura de reacción se mezcla con 41,1 partes en peso de tolulendisocianato (correspondiente a una proporción NCO+OH de 1) se hace reaccionar a a) 100°C, b) 115°C, c) 130°C, d) 145°C y a continuación se trata ulteriormente a 80°C. Las viscosidades de una solución al 15 % en peso de los materiales sólidos obtenidos después de evaporar el tolueno, en metiletilcetona, muestran a su vez la clara dependencia de la temperatura del desarrollo de la reacción.

Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Resto de NCO	Tratamiento ulterior a 80°C hasta estar libre de NCO	Viscosidad de la solución ajustada con metiletilcetona al 15% de material sólido
a) 100°C	20 horas	0,037	24 horas	775 cP (20°C)
b) 115°C	17 horas	0,045	24 horas	1.510 cP (20°C)
c) 130°C	15 horas	0,046	24 horas	755 cP (20°C)
d) 145°C	12 horas	0,053	24 horas	65 cP (20°C)

Ejemplo 11

En cuatro preparados paralelos se disuelven, en cada caso, 500 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol-1,6 (índice hidroxilo 134,9; índice ácido 0,9) en 605 partes en peso de a) tolueno, b) dioxano, c) ciclohexano, d) diisopropiléter, se agita a una temperatura ambiente con 105,2 partes en peso de tolulendisocianato correspondiente a una proporción de NCO/OH de 1, en el plazo de 15 minutos se calienta a 130°C y, bajo ulterior agitación continua, se hace reaccionar en cada caso, durante 12 horas a 130°C. A conti-



5. nuación se tratan ulteriormente todos los preparados durante 24 horas a 80°C. Las viscosidades de una solución al 30 % en peso de los materiales sólidos obtenidos después de retirar el correspondiente disolvente, en acetato de etilo, así como los pesos moleculares medios determinados por el método de luz difundida muestran claramente la influencia de la polaridad de los disolventes en el desarrollo de la reacción:

Medio de reacción	Viscosidad de una solución de material sólido al 30 % en acetato de etilo	Peso molecular medio	Polaridad $E_T$ del disolvente a 25°C en Kcal/mol
a) Tolueno	104.000 cP (20°C)	144.000	33,9
b) dioxano	2.500 cP (20°C)	12.000	36,0
c) ciclohexano	119.000 cP (20°C)	174.000	31,2
d) diisopropiléter	35.400 cP (20°C)	91.000	34,0

15. Ejemplo 12

20. Bajo las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 8, se hacen reaccionar 400 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butanodiol-1,4 (índice hidroxilo 51,5; índice ácido 0,7) y 8,0 partes en peso de butanodiol-1,4 con 79,05 partes en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato en 882 partes en peso de tolueno, correspondiente a una proporción de NCO/OH de 0,985 a 120°C. Después de alcanzar el máximo de viscosidad se hacen del preparado dos mitades. La primera mitad se diluye, sin tratamiento térmico ulterior, por una parte con metiletilcetona a un 15 % de material sólido (I,1), por otra parte se libera del tolueno con ayuda de un tornillo sin-fin evaporador de cuatro árboles (I,2). La segunda mitad se trata ulteriormente durante 25 horas a 80°C y después se diluye en igual forma por una parte con metiletilcetona a un contenido de un 15 % de material sólido (II,1) y

25.

30.



5. por otra parte se libera del tolueno (II,2). Una comparación de las viscosidades de las soluciones muestra claramente la influencia estabilizadora del tratamiento térmico ulterior sobre el material sólido de poliuretano (II,2), mientras las soluciones que contienen tolueno (I,1 y II,1) contrario a lo indicado en la patente US 3 223 672, muestran un claro aumento de la viscosidad durante el almacenamiento:

10.	Solución al 15 %, conteniendo tolueno, en metiletilcetona	
	I,1 (sin tratar)	II,1 (reaccionado ulteriormente a 80°C)
$\eta$ (inmediatamente)	1.335 cP (20°C)	2.090 cP (20°C)
$\eta$ (10 días)	2.420 cP (20°C)	3.515 cP (20°C)

15.	Solución al 15 % del material sólido en metiletilcetona	
	I,2 (sin tratar)	II,2 (reaccionado ulteriormente a 80°C)
$\eta$ (inmediatamente)	855 cP (20°C)	1.110 cP (20°C)
$\eta$ (10 días)	1.815 cP (20°C)	1.160 cP (20°C)

20. Ejemplo 13
- A una solución de poliuretano toluénico, obtenida como en el ejemplo 2 y diluida con acetato de etilo a un contenido de un 30 % en peso de material sólido (viscosidad: 198.000 cP<sub>20</sub>) se agregan, como reticulador, un 5 % en peso de una solución al 75 % de un trisocianato, obtenido de trimetilolpropano y toluilendisocianato, en acetato de etilo y la mezcla de reacción, bien agitada, se vierte sobre una placa de vidrio. Después de evaporar el disolvente se obtiene una película, insoluble en disolventes orgánicos, de las siguientes propiedades mecánicas:
- 25.

407339 - 20 -



Dureza Shore A	Resistencia a la tracción (kp/cm <sup>2</sup> )/alargamiento a la rotura		
	sin envejecer	110 h Fa deómetro	12 días-70°C-95% humedad rel.
73	295/500	74/400	160/700

5.

Ejemplo 14

La solución de poliuretano obtenida en el ejemplo 2 se libera del tolueno para la obtención del material sólido, en un tornillo sin-fin evaporador bajo un vacío de 30 Torr y una temperatura de servicio que aumenta a través del trayecto del tornillo sin-fin de 100 a 145°C con lo que el material sólido de poliuretano, con un tiempo de residencia medio de 5 minutos, bajo un breve calentamiento a 170°C, sale bajo condiciones similares a una extrusora.

10.

15.

Una solución al 30 % en peso del material sólido de poliuretano obtenido de esta manera en acetato de etilo (Viscosidad: 130.700 cP<sub>20</sub>) se mezcla con un 5 % en peso de la solución al 75 % de un triisocianato obtenido a partir de trimetilolpropano y toluilendisocianato y se vierte sobre una placa de vidrio. Después de evaporar el disolvente se obtiene una película reticulada, insoluble en disolventes orgánicos que, en comparación con la del ejemplo 14, muestra propiedades mecánicas claramente mejoradas:

20.

Dureza Shore A	Resistencia a la tracción (kp/cm <sup>2</sup> )/alargamiento a la rotura		
	sin envejecer	110 h Fa deómetro	12 días-70°C-95% humedad rel.
75	315/520	100/400	260/715

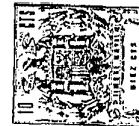
25.

- N O T A -

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así

pey



- 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
5. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 6 de octubre de 1971, bajo el número P 21 49 836.2, 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
10. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS DE ALTO PESO MOLECULAR; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos de alto peso molecular, solubles en disolventes orgánicos, conteniendo grupos hidroxilo libres, a partir de compuestos dihidroxílicos, preferentemente de poliésteres con un peso molecular medio de 500 a 5000, y diisocianatos con una proporción de NCO/OH = 1, caracterizado porque a) en una primera
20. etapa de reacción, los componentes de partida se hacen reaccionar, preferentemente en ausencia de catalizadores, a una temperatura de reacción específica entre 100°C y 160°C, preferentemente entre 115 y 140°C, en presencia de 30 a 80 partes en peso, preferentemente 50 a 60 partes en peso, de un disolvente apolar o débilmente polar, siendo la suma de la cantidad
25. de disolvente empleada y la cantidad de componentes de partida igual a 100 partes en peso, hasta alcanzarse un máximo de viscosidad, b) a continuación, en una segunda etapa de reacción, entre 60 y 100°C, preferentemente entre 70 y 90°C, se calienta durante 12 a 72 horas hasta que ya no se pueda demostrar
30. isocianato libre y c), en una tercera etapa de reacción, el di

Rg

407339

- 22 -



solvente se retira bajo presión más reducida y a temperatura más elevada.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente se elimina con ayuda de un tornillo sin-fin evaporador bajo un vacío de 1 a 100 Torr, preferentemente 20 a 30 Torr, aumentándose la temperatura de calentamiento a través de la longitud del tornillo sin-fin escalonadamente de 100°C a 145°C y la velocidad del tornillo sin-fin y la carga del producto se ajustan entre si de manera
10. que el material sólido de poliuretano, con un tiempo de residencia de 0,5 a 10 minutos en el tornillo sin-fin evaporador, por el calor de la fricción se caliente brevemente a 160°C a 180°C y de esta manera sufra un tratamiento ulterior específico que mejore su cuadro de propiedades mecánicas.
15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 2ª, caracterizado porque el disolvente es tolueno.
20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el material sólido de poliuretano, que abandona el tornillo sin-fin evaporador bajo condiciones similares a una extrusión, se granula bajo entalcamiento húmedo y a continuación se seca en un lecho fluidificado.
25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el disolvente evaporado se condensa y se recicla al proceso de reacción.
- 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque todas las etapas de reacción se desarrollan en forma continua.
- B*

407339 - 23 -



7ª.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos de alto peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

- 5 OCT. 1972

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

I. GOMEZ ACEBO Y MOJER

Pr. R. Elizalde L. García Fernández

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "I. Gomez Acebo y Mojer".

Handwritten initials "Rz" in the bottom left corner of the page.