

410563

21 FEB



P.- 53.102

France nº 1.498.292

F. C. 27-2-75

Int. Cl.º: CO8L

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

sociedad anónima francesa

establecida en 25, Boulevard de l'Amiral Bruix, Pa
rís, Francia.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL
DE CARACTER TERMOPLASTICO"
(Clase Internacional CO8g)

16.2.73

- 1 -

410563



5 La presente invención se refiere a elastómeros de poliuretano-poliurea de carácter termoplástico, es decir que son susceptibles de ser transformados en artículos acabados por los medios generalmente utilizados para la utilización de los materiales termoplásticos. La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la preparación de tales elastómeros.

10 Se sabe que, en general, los elastómeros de poliuretano-poliurea son materias plásticas que poseen las características de las materias termoendurecibles. Cuando se someten estas materias plásticas, que poseen una estructura macromolecular ramificada o de cadenas lineales unidas por numerosos puentes de hidrógeno, a los efectos conjugados del calor y de la presión, como por ejemplo es el caso durante el trabajo de las materias termoplásticas, dichas materias son más o menos degradadas o su estructura resulta modificada de tal manera que sus propiedades mecánicas finales son deficientes o muy inferiores a las que poseían antes del tratamiento.

15 20 Es sabido, por otra parte, que para la realización de ciertas piezas o la fabricación en serie de piezas pequeñas, no es deseable, por razones prácticas y económicas, e incluso es a veces imposible, operar por simple colada de composiciones de elastómeros de poliuretano-poliurea. Tales problemas técnicos son, por el contrario, fáciles



les de resolver si se dispone inicialmente de materiales termoplásticos.

5 Se han propuesto ya en la técnica anterior elás-
tomeros de poliuretano que pueden ser utilizados por mol-
deo a presión, por extrusión, o por inyección. Se han uti-
lizado ya así elastómeros lineales, en general de módulo
bajo, que podían ser inyectados a ciertas temperaturas re-
lativamente elevadas. Se han obtenido igualmente materia-
10 les pseudotermoplásticos interrumpiendo la reacción de
alargamiento de las cadenas o de reticulación por enfria-
miento brusco; sin embargo, la reacción de acabado de la
reticulación, si bien lentamente, proseguía durante el
almacenamiento. Además, sobrecalentamientos ocasionados
por el tratamiento en ciertos puntos conducían a produc-
15 tos más o menos constantes en calidad. Otros materiales
pseudotermoplásticos requieren la aplicación de la tempe-
ratura para el acabado de una reacción incompleta.

Los productos anteriores del género precitado,
aún siendo inyectables, por ejemplo, eran relativamente
20 poco estables al almacenamiento, o requerían precauciones
muy grandes. Eran de calidad más o menos constante y pre-
sentaban propiedades mecánicas menos elevadas que el elas-
tómero termoendurecible correspondiente. Por otra parte,
una vez que tales productos habían sido utilizados como ma-
25 teriales termoplásticos, perdían completamente o en parte

410563

27 FEB 1973



esta cualidad. Los desechos de tales productos no podían, por consiguiente, volver a ser utilizados.

5 La presente invención remedia los inconvenientes de los productos anteriormente conocidos a base de elastómeros de poliuretano-poliurea y que presentan un cierto carácter termoplástico.

10 El procedimiento de la invención para la obtención de un material de carácter termoplástico a partir de un elastómero lineal de poliuretano-poliurea consiste fundamentalmente en poner en contacto dicho elastómero durante o después de su preparación, o al menos uno de los constituyentes de dicho elastómero, con al menos un compuesto que posee la propiedad de debilitar por vía química los enlaces de hidrógeno existentes entre las moléculas de dicho elastómero. Un tal compuesto se designará en la presente descripción por la expresión "debilitador de enlaces de hidrógeno".

15 En el sentido de la presente invención, un debilitador de enlaces de hidrógeno comprende esencialmente al menos un disolvente polar aprótico, y, eventualmente, otros agentes secundarios de debilitación que serán definidos a continuación.

20 La clase de los disolventes polares apróticos utilizables según la invención ha sido ilustrada, por ejemplo, por A.J. Parker en "Quarterly Reviews" (1962), 16, páginas

16.2.73



163-187. Se podrán utilizar, particularmente: dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dióxido de tetrahidrotiofeno, acetonitrilo, tetrahidrofurano, nitrobenzeno, carbonato de propileno o mezclas de tales disolventes.

5

Según la invención, se pueden utilizar cantidades de disolvente polar aprótido comprendidas entre 0,5% y 40% en peso con respecto al peso del elastómero lineal de poliuretano-poliurea.

10

En ciertos casos se podrán utilizar, además de estos disolventes, sales minerales tales como cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, sulfocianuro de litio, cloruros de sodio, de magnesio, de calcio, de estroncio, de zinc, o bromuros de calcio, de bario, etc.

15

Será posible igualmente disolver en un disolvente polar una urea sustituida o no, un fenol, un ácido tal como el ácido dicloroacético, etc., o cualquier otro debilitador conocido de los enlaces de hidrógeno. Los compuestos últimamente citados y las sales minerales enumeradas más arriba constituyen agentes secundarios de debilitación.

20

Gracias a la debilitación química, producida por la invención, sobre los enlaces de hidrógeno que existen entre las moléculas del elastómero lineal de poliuretano-poliurea, por medio de pequeñas cantidades de disolvente

25

410563



polar aprótido asociado a veces a ciertas sales alcalinas o alcalino-térreas o a otros debilitadores, se rebaja la temperatura de reblandecimiento del elastómero hasta una temperatura que no destruye la estructura molecular del elastómero, lo cual permite someterlo fácilmente a las tensiones soportadas habitualmente por las materias termoplásticas y obtener eventualmente, después de la eliminación más o menos completa del agente debilitador de los enlaces de hidrógeno, un elastómero equivalente al elastómero termoadurecible correspondiente, pero obtenido por colada.

El procedimiento de la invención proporciona, por consiguiente, una composición en la cual no existe ya prácticamente ningún grupo funcional químico que no haya reaccionado. Una tal composición puede ser almacenada, por lo tanto, sin excesivas precauciones. Dicha composición es estable a la temperatura ordinaria y presenta una calidad sensiblemente constante. Para las necesidades de la invención se podrá utilizar una composición conocida cualquiera pero lineal de poliuretano-poliurea, tanto si ésta es poliéter o poliéster, como si los grupos urea son el resultado de la acción del agua o de una diamina sobre el isocianato, o tanto si existen grupos generadores de enlaces de hidrógeno resultantes de la reacción de un amino-alcohol, de una hidrazina o de una hidrazina sobre el isocianato, como si no existen aquéllos.

410563

21



Tales composiciones para elastómeros de poliuretano-poliurea son bien conocidas en la técnica anterior. Es posible, asimismo, incorporarlas diversos aditivos conocidos, tales como cargas, pigmentos, colorantes o plastificantes.

5

Es posible regular la temperatura de reblandecimiento del material de carácter termoplástico obtenido haciendo variar la cantidad de debilitador de los enlaces de hidrógeno introducida en el elastómero lineal de poliuretano-poliurea.

10

De la misma manera, es posible conservar en el material obtenido su carácter termoplástico dejándolo en contacto con el debilitador de los enlaces de hidrógeno, o bien es posible igualmente eliminar este carácter termoplástico suprimiendo el debilitador de los enlaces de hidrógeno después del tratamiento mecánico.

15

Conviene observar también que los desechos del material debidos a los tratamientos mecánicos se pueden recuperar por disolución en un disolvente debilitador de los enlaces de hidrógeno.

20

De un modo general, según la invención, se puede poner en contacto el debilitador de los enlaces de hidrógeno con el elastómero de poliuretano-poliurea en una etapa cualquiera de la preparación de éste último. En la práctica, el disolvente polar aprótico se puede añadir, por

25

16.2.73

410563



consiguiente, a cualquiera de los constituyentes de la composición de poliuretano. Es posible, en particular, dispersar en el disolvente polar aprótico uno de los constituyentes, tal como la diamina. Esta última puede utilizarse, sin embargo, como es sabido, en estado fundido, o bien disuelta o dispersada en otro plastificante o disolvente no aprótico. En este último caso, el debilitador de los enlaces de hidrógeno se introduce por otra vía en la composición de poliuretano.

5

Se debe mencionar igualmente que, según otro modo de realización de la invención, el disolvente polar aprótico se puede poner en contacto con el elastómero de poliuretano-poliurea cuando la preparación de éste último está completamente terminada.

10

La invención puede, por consiguiente, utilizarse con muchas variantes según las necesidades. Se darán más adelante algunos ejemplos de realización prácticos.

15

Conforme a la invención, se puede hacer reaccionar una composición de poliuretano, tal como un prepolímero que posea funciones NCO en exceso --o un dialcohol en presencia de un diisocianato en cantidad tal que, después de la reacción, subsista todavía un exceso de funciones NCO-- en presencia de un disolvente polar aprótico que contenga o no otro debilitador de los enlaces de hidrógeno, con una diamina cualquiera, y/o un amino-alcohol y/o una

20

25

16.2.73



hidrazina y/o una hidrazida o sus mezclas, en estado fundi
do, o sobresaturado, en el disolvente polar aprótico en pre
sencia o no de ciertos coadyuvantes tales como agentes ten
soactivos, bien sea en estado líquido, o en estado de pol-
vo fino dispersado en el disolvente polar aprótico o en un
plastificante, o en estado de solución en un disolvente
cualquiera. La reacción puede llevarse a cabo entre 0° y
140°, pero en todos los casos a una temperatura inferior
al punto de ebullición del disolvente polar aprótico selec
cionado, en presencia o no de los catalizadores habituales
de los poliuretanos. La mezcla puede vaciarse sobre una pla
ca de extracción del molde o en un recipiente, aplicarse
por recubrimiento en forma de capa sobre un soporte cual
quiera, inyectarse o proyectarse y dejarse después hasta
endurecimiento definitivo, es decir hasta que la reacción
de alargamiento de las cadenas haya terminado. Este tiempo
varía desde un minuto a varios días según la temperatura,
los catalizadores y los reactivos utilizados. Sin embargo,
es posible acelerar ventajosamente la reacción de tal ma
nera que el endurecimiento se lleve a cabo en unas horas.

El producto semejante al caucho así obtenido pue
de luego granularse o molerse. Se puede conservar indefini
damente si se almacena en recipientes cerrados, dado que
el disolvente utilizado se escoge por lo general con un
punto de ebullición elevado y no puede evaporarse con el

410563

21F



tiempo. El material de carácter termoplástico obtenido es utilizable para el calandrado, la extrusión, la inyección, la formación a vacío de hojas después del calandrado, el gofrado de estas hojas, etc.

5 Estos tratamientos se efectuarán a una temperatura que dependerá de la cantidad de debilitador de los enlaces de hidrógeno utilizada. El material se puede mezclar igualmente con ciertas materias termoplásticas de las que aquél puede mejorar la estabilidad a la temperatura y cier
10 tas propiedades mecánicas como es el caso, entre otras, con el poli(cloruro de vinilo).

 Si se desea transformar el producto final en un producto menos sensible al calor, bastará con hacer desaparecer más o menos el agente debilitador de los enlaces
15 de hidrógeno por calentamiento en la estufa o remojado por inmersión en un baño de disolvente, etc. Un tal elastómero lineal de poliuretano-poliurea podrá disolverse en cual
 quiera de las etapas de estas operaciones en un agente debilitador de los enlaces de hidrógeno cualquiera, tal como
20 los disolvente polares apróticos o las soluciones salinas concentradas. Conforme a la invención, se obtienen igualmente elastómeros de carácter termoplástico disolviendo un
 elastómero lineal de poliuretano-poliurea del cual hayan reaccionado todos los grupos funcionales en el debilitador
25 de los enlaces de hidrógeno y eliminando éste en parte,

410563 21 FEB



hasta obtener el estado termoplástico que se desea.

Si, antes del endurecimiento de la mezcla anteriormente descrita de la composición constituida por poliuretano, el o los agentes alargadores de cadenas y el disolvente polar aprótico, se evapora la composición, se la proyecta, se la inyecta o se la aplica por recubrimiento en forma de capa sobre un soporte de tal modo que se obtiene después del endurecimiento una película delgada, una hoja, un bloque o un objeto cualquiera, se podrá deformar el artículo obtenido, gofrarlo, conformarlo a vacío, etc., a una temperatura dada, que depende de la cantidad de disolvente polar aprótico utilizada. Es evidente que si se evapora el disolvente polar aprótico por calentamiento en la estufa o por un medio cualquiera de extracción tal como el remojado por inmersión en un baño de disolvente, el elastómero perderá sus cualidades termoplásticas a una temperatura normal de utilización y, a medida que se elimine el disolvente, las propiedades mecánicas del elastómero se aproximarán a las del elastómero de poliuretano-poliurea tradicional.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla en manera alguna.

Ejemplo 1.- 100 g de un polímero PEI resultante de la reacción de un polioxipropilenglicol de peso molecular 1000 y

16.2.73

410563

21 FEB 1973



5 toluendidisocianato con una proporción $\frac{NCO}{OH} = 2,15$, se han mezclado a vacío y a 20°C con 28,5 g de una solución sobresaturada que contiene 100 g de 3-3'-dicloro-4-4'-diaminodifenilmetano y 26,8 g de dimetilsulfóxido. Se ha dispuesto de 30 minutos aproximadamente para colar la mezcla en moldes, o para aplicarla por recubrimiento en forma de capa sobre tejido, madera, cuero, o metal, o bien para inyectarla en moldes cerrados, etc.

10 Dos horas después, se ha podido extraer del molde, gofrar, conformar a vacío las películas, deformar los objetos, transferirlos a un molde y transformarlos a temperaturas del orden de 130-160° según las presiones aplicadas.

15 Ejemplo 2.- Se han utilizado las mismas cantidades de prepolímero PEI, de diamina y de disolvente polar aprótico que en el ejemplo 1. En este caso, sin embargo, el disolvente polar aprótico se había mezclado con el prepolímero y la diamina se había añadido a esta solución en estado fundido. Se han obtenido los mismos resultados, pero el endurecimiento se ha producido al cabo de 10 minutos.

20 Ejemplo 3.- El elastómero obtenido en el ejemplo 1 ó en el ejemplo 2 se ha molido y granulado. Se ha calentado y se ha obtenido una hoja transparente al cabo de

16.2.73



4 minutos a 175-180°. Esta hoja presentaba buenas propiedades mecánicas que en particular eran superiores a las del elastómero antes del calandrado, como lo demuestran los resultados que siguen (tabla I).

5

TABLA I

Elastómero	Antes del calandrado	Después del calandrado
10 Carga de rotura, kg/cm^2	98	110
Alargamiento, %	350	335
Módulo 100% (kg/cm^2)	32	39
Dureza Shore A	67	86
Recuperación elástica 3 mm %.	98	98
15 Desgarramiento, kg/cm	49	55

Ejemplo 4.— El elastómero calandrado obtenido en el ejemplo 3 presentaba caracteres termoplásticos. Se ha sometido un tal elastómero a un calentamiento en estufa prolongado con vistas a observar la supresión correspondiente de las propiedades termoplásticas. Estos resultados se recogen en la tabla que sigue (tabla II).

20

25

410563



TABLA II

	Tiempo y temperatura de curado	Después del calandrado	Después de 4 horas a 140°
5	Carga de rotura, kg/cm ²	110	160
	Alargamiento, %	335	300
	Módulo 100% (kg/cm ²)	39	65
	Dureza Shore A	86	90
	Recuperación elástica 3 mm %	98	97
10	Desgarramiento, kg/cm	55	90

Como lo indica la tabla II, los valores obtenidos después de 4 horas de curado a 140° se aproximan a los del elastómero que no contiene agente debilitador de los enlaces de hidrógeno; la mayor parte del disolvente ha sido, por tanto, eliminada como resultado del curado.

Se comprueba igualmente que, si se granulan las placas obtenidas antes y después del curado de 4 horas a 140°, las primeras pueden inyectarse a 180° bajo una presión de 5 kg, mientras que las segundas no pueden serlo ni siquiera a 200° bajo la misma presión.

Ejemplo 5.— Con ayuda de las composiciones del ejemplo 1 ó 2 se han producido por inyección tacones de calzado y objetos diversos. Los desechos han podido ser




recuperados e inyectados al menos tres veces a la misma temperatura y a la misma presión. Los residuos procedentes de la inyección han sido disueltos también en tetrahidrofurano a razón de 20 g de elastómero por cada 100 g de disolvente. El disolvente se ha evaporado enseguida hasta que el elastómero no contenga más que 5% del mismo, aproximadamente. El elastómero obtenido ha podido ser inyectado de nuevo. Se han podido recuperar así los desechos de los elastómeros lineales de poliuretano-poliurea.

10 Ejemplo 6.- Una proyección de elastómero se ha efectuado en las condiciones y con las composiciones descritas en el ejemplo 7 de la patente francesa número 1.427.722 de fecha 28 de octubre de 1964. No obstante, a esta composición se habían añadido, previamente al prepó-
15 límero y antes de la proyección, 4 g de dimetilformamida por cada 100 g de prepolímero PE III.

20 La película se ha proyectado sobre un molde de caucho-silicona que reproduce el relieve de un cuero verdadero. La hoja obtenida ha podido ser conformada a vacío a 145°.

25 Ejemplo 7.- Se han vertido 22 g de diclorobencidina en estado fundido en 100 g del prepolímero PEI definido en el ejemplo 1. Se han añadido enseguida 5 g de tetrahidrofurano y se ha enfriado rápidamente la mezcla a 20°. Se ha podido aplicar con rascador sobre un tejido y

410563 21  1973

5 un cuero. Después del endurecimiento durante 2 horas a 20° ó 30 minutos a 60°, ha sido posible gofrar la superficie brillante y lisa con ayuda de un rodillo de gofrado llevado a 160° o de un relieve metálico llevado a esta temperatura.

Reivindicaciones

10

15 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1º.- Un procedimiento para la obtención de un material de carácter termoplástico a partir de un elastómero lineal de poliuretano-poliurea, que consiste fundamentalmente en poner en contacto dicho elastómero durante o después de su preparación, o al menos uno de los constituyentes de dicho elastómero con al menos un compuesto que
25 posee la propiedad de debilitar por vía química los enla-

16.2.73

- 16 -

ME



ces de hidrógeno existentes entre las moléculas de dicho elastómero.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como debilitador de los enlaces de hidrógeno, se utiliza esencialmente al menos un disolvente polar aprótico, tal como, principalmente, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dióxido de tetrahidrotiofeno, acetonitrilo, tetrahydrofurano, nitrobenzeno, carbonato de propileno o mezclas de estos disolventes.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan cantidades de disolvente polar aprótico comprendidas entre 0,5% y 40% en peso con relación al peso de elastómero lineal de poliuretano-poliurea.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque conjuntamente con el disolvente polar aprótico se utilizan sales minerales tales como cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, sulfocianuro de litio, cloruros de sodio, de magnesio, de calcio, de estroncio, de zinc o los bromuros de calcio, de bario, etc.

20 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como debilitadores de enlaces de hidrógeno se utiliza una solución en un disolvente polar

MGE

410563



1973

aprotido de una urea eventualmente sustituida, de un fenol, de ácido dicloroacético entre otros.

5 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se regula la temperatura de reblandecimiento del material termoplástico obtenido haciendo variar la cantidad del debilitador de enlaces de hidrógeno introducida en el elastómero lineal de poliuretano-poliurea.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se pone en contacto al debilitador de los enlaces de hidrógeno con el elastómero de poliuretano-poliurea en una etapa cualquiera de la preparación de este último.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se disuelve o se dispersa, una diamina que participe en la composición de poliuretano-poliurea, en un disolvente polar aprótico.

20 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se disuelve el elastómero lineal de poliuretano-poliurea, después de la conclusión de su preparación en un disolvente polar aprótico que se elimina luego parcialmente hasta la obtención de un grado determinado de estado termoplástico.

25 10ª.- Un procedimiento para la obtención de un material de carácter termoplástico.

16.2.73

- 18 -

ME

410563

21



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

21 FEB. 1973

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburu
Per Foder

16.2.73m

A.R.A.

- 19 -