

410566



410566

P.- 53.164

France P.V.

72/11953

F.c. 18-11-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

Int. Cl.: C08G/C09L, C08J

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

sociedad anónima francesa

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

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIURETANO-POLIUREA"

(Clase Internacional C08g)

28.5.75

- 1 -

410566



La presente solicitud se refiere a un inven-
te relacionado con el objeto de la patente española
nº 318.976 y más especialmente a una composición de
poliuretano-poliurea destinada principalmente para uti-
lizarse por proyección sobre un soporte.

Se ha descrito en la patente española Nº 318.976
principal una composición de poliéter-poliuretano-poliu-
rea obtenida poniendo en contacto un prepolímero de
poliéter-poliuretano, preparado previamente por reacción
de poliéteres-poliols y poliisocianatos en exceso, de
forma que la relación NCO/OH esté comprendida entre
1,5 y 3 y preferentemente sea al menos igual a 2, con
una diamina aromática en solución en un disolvente, sien-
do las proporciones de prepolímero de poliéter-poliuretano
y la diamina puesta en contacto, tales que la relación
NH₂/OH sea superior a 0,5 y preferentemente esté compren-
dida entre 0,5 y 2, y la relación NCO/OH+NH₂ esté com-
prendida entre aproximadamente 0,95 y 1,6. Tal compe-
sición puede principalmente ser aplicada por proyección,
proporcionando una película o un revestimiento cuyo es-
pesor puede variar desde algunas décimas de milímetro a
algunos centímetros.

Aunque las propiedades mecánicas de las pelí-
culas así obtenidas, variables entre muy amplios límites
y adaptables a las utilizaciones previstas, sean en gene

410566



ral juzgadas satisfactorias, ha resultado necesario, en ciertos casos, mejorarlas para hacerlas más compatibles con las propiedades del soporte a las cuales son destinadas y para aumentar sus cualidades.

5 Se sabe, de una manera general, que se pueden mejorar las propiedades mecánicas de los poliuretanos, obtenidos por reacción entre un poliisocianato y un poliéter-poliol, sustituyendo este último por un poliéter-poliol o ciertos poliésteres-poliol.

10 Por desgracia, principalmente para la preparación de composiciones de poliuretano-poliurea aplicables por proyección, los poliésteres-poliol no son utilizables, porque los prepolímeros a los que conducen por reacción con un poliisocianato son casi siempre sólidos, incluso a temperaturas de 40°C; a temperaturas más elevadas, hasta 80-100°C, están en estado líquido, pero su viscosidad muy elevada hacen extremadamente difícil su pulverización y prácticamente imposible su mezcla íntima con una solución de diamina incluso pulverizada.

20 Para evitar estos inconvenientes, ya se ha propuesto disolver el prepolímero de poliéter-poliuretano en un disolvente, con el fin de obtener una solución de viscosidad bastante baja, tal que su pulverización no presente más dificultades. La cantidad de

25

410566



disolvente a emplear es importante; se añade en el disolvente introducido al mismo tiempo que la diamina. Estas grandes cantidades de disolvente provocan graves defectos. En primer lugar, durante el secado, la película de poliuretano-poliurea experimenta una contracción, ocasionando en el caso de la pulverización sobre un soporte flexible (cuero, papel, género textil...) una deformación completamente inaceptable de este soporte. Cuando la pulverización se hace sobre un molde de material sintético, por ejemplo caucho de silicona, el disolvente provoca un desgaste rápido del molde. Por último, después de la pulverización, es preciso dejar al disolvente tiempo para evaporarse lo que origina una disminución sensible de la cadencia de producción.

La utilización de los poliésteres, para la preparación de películas de poliuretano-poliurea presenta otro inconveniente, más fundamental, que es su mal envejecimiento en atmósfera húmeda, las funciones ésteres resisten mal las reacciones de hidrólisis. Esta deficiencia hace perder el interés para el empleo de estos materiales, por ejemplo en la industria del calzado donde los complejos de poliuretano-cuero o poliuretano-género textil (tejido o no tejido) podrían aportar un progreso técnico notable.

La presente solicitud tiene por objeto una

410566



composición de poliuretano-poliurea, que permite mejorar las propiedades mecánicas de los revestimientos realizados con composiciones obtenidas a partir de poliéteres-policoles y que evita los inconvenientes encontrados cuando estos revestimientos están realizados con composiciones obtenidas a partir de poliéteres-policoles. Tiene igualmente por objeto un revestimiento de poliuretano-poliurea que presenta simultáneamente secuencias de poliéter y poliéster, fácil de realizar por la técnica de pulverización, empleando cantidades limitadas de disolvente y que presentan una buena resistencia al envejecimiento en atmósfera húmeda.

El invento tiene por objeto una composición de poliuretano-poliurea, destinada principalmente a ser aplicada por proyección y obtenida poniendo en contacto un prepólímero líquido, preparado previamente por reacción de uno o varios policoles y un poliisocianato en exceso, de forma que la proporción NCO/OH esté comprendida entre 1,5 y 3, con una diamina en solución en un disolvente, siendo las proporciones del prepólímero y la diamina puestos en contacto, tales que la proporción NH_2/OH sea superior a 0,5 y la proporción $NCO/OH+NH_2$ esté comprendida entre aproximadamente 0,95 y 1,6, caracterizada porque dicho prepólímero líquido contiene simultáneamente cadenas de poliéteres y cadenas de poliésteres y even-

410566



tualmente un disolvente.

Más particularmente, el presente invento tiene
per objeto una composición de poliuretano-poliurea ob-
tenida poniendo en contacto, con una diamina aromática
5 en un disolvente, un prepólímero de poliéter-poliureta-
no preparado previamente por reacción de poliéteres-policio-
les y poliisocianatos en exceso, de forma que la propor-
ción NCO/OH esté comprendida entre aproximadamente 1,5
y 3, siendo las proporciones del prepólímero y la diamina
10 tales que la proporción NH_2/OH sea superior a 0,5 y
la proporción $\text{NCO}/\text{OH}+\text{NH}_2$ esté comprendida entre alrede-
dor de 0,95 y 1,6, estando caracterizada dicha compesi-
ción porque el prepólímero líquido se prepara previamen-
te empleando al menos un poliol cuyo peso molecular está
15 comprendido entre 300 y 6000, conteniendo dicho prepolí-
mero simultáneamente cadenas de poliésteres y cadenas de
poliéteres y eventualmente un disolvente, mientras que
la diamina se elige entre las diaminas aromáticas, las
diaminas cicloalifáticas, las diaminas alifáticas, y sus
20 mezclas entre ellas o con diaminas aromáticas.

El invento consiste pues, en una composición
de poliuretano-poliurea obtenida poniendo en contacto,
con una diamina en solución en un disolvente, un prepo-
límico líquido preparado previamente por reacción de
25 uno o varios polioles, cuyos pesos moleculares están

410566



17

comprendidos entre 300 y 6000, con un poliisocianato en exceso, conteniendo dicho prepolímero líquido simultáneamente cadenas de poliésteres y de poliéteres y eventualmente un disolvente, y estando la proporción NCO/OH correspondiente a la preparación del prepolímero, como las proporciones NH_2/OH y $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ correspondientes a la preparación del revestimiento, en los límites fijados en la patente española Nº 318.976.

Se observará que entre las diaminas que pueden ser elegidas conforme al invento, además de las diaminas aromáticas mencionadas en la patente española Nº 318.976, tales como bencidina, diclorobencidina, metilendianilina, 3-3'-dicloro-4-4'-diaminodifenilmetano, o-anisidina, 3-3'-dimetil-4-4'-diaminodifenilmetano, fenilendiaminas, etc., convienen igualmente las diaminas cicloalifáticas, tales como las precedentes cuyo núcleo aromático haya sido hidrogenado, y las diaminas alifáticas y sus mezclas. También se pueden utilizar las dihidrazidas y sus derivados, de preferencia mezcladas con las diaminas precedentes. Por el contrario, los amino-alcoholes conducen más a menudo a resultados decepcionantes, en razón a la gran diferencia de reactividad entre el grupo NH_2 y el grupo OH. La composición de la presente solicitud permite pues una elección mucho más amplia de las diaminas.

410566



Los disolventes para la disolución de la diamina son los mismos que los indicados en la patente N^o 318.976: cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilsecbutilcetona, ciclohexanona, ésteres tales como los acetatos de metilo, etilo, butilo, metilglicol o etilglicol, hidrocarburos clorados tales como el cloruro de metileno y el dicloroetano.

Para la preparación del prepolímero líquido, se utilizará ventajosamente un poliéster-poliéter-poliol, es decir un compuesto que lleva al menos dos funciones hidroxilos y que contiene a la vez cadenas de poliéter y de poliéster. Se podrán utilizar los copolímeros que resultan de una transesterificación entre un poliéster y un poliéter, descritos por ejemplo en la patente francesa n^o 69 32 383. Esta patente se introduce a título de referencia en la presente memoria. Por último, son también convenientes los productos resultantes de la condensación de un óxido de alcoholeno tal como el óxido de etileno, o el óxido de propileno, con un poliéster-poliol.

El prepolímero líquido puede resultar de la reacción con un poliisocianato de la mezcla de un poliéter-poliol y un poliéster-poliol. Puede ser también una mezcla líquida de un prepolímero obtenido con un poliéter-poliol y de un prepolímero obtenido con un poliéster-poliol.

410566



Como poliéteres-polióles, se utilizarán compuestos que tienen al menos dos funciones OH, tales como los polioxialcohilenglicoles, en los cuales el grupo alcohol es un grupo etilo, propilo o butilo o bien los productos de adición de los óxidos de etileno y/o propileno y/o butileno sobre polióles que tienen al menos dos funciones hidroxilo, tales como los glicoles, el trimetilolpropano, la glicerina, el hexanotriol, la pentaeritrita.

Como poliésteres-polióles se utilizarán los compuestos resultantes de la esterificación de poliácidos carboxílicos con polióles. Por poliácidos carboxílicos, se entienden poliácidos tales como los ácidos succínico, glutárico, adípico, ftálico, tereftálico, isoftálico, sebácico, pimélico, etc. Los polióles típicos son los glicoles tales como el etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol o poliéteres-polióles tales como los mencionados anteriormente.

También se utilizarán ventajosamente los poliésteres lactónicos conocidos por su gran tendencia a la hidrólisis y obtenidos por condensación de una o varias lactonas (cuyo ciclo contiene al menos 6 átomos de carbono) con un iniciador polifuncional que presenta varios puntos susceptibles de reaccionar aptos para provocar la abertura del ciclo lactónico. En particular,

410566



se podrán elegir los copolímeros de lactona y de adipato de etilenglicol que son líquidos a temperatura ordinaria. Estos productos están descritos por ejemplo en la patente francesa nº 69 28 147.

5 Los poliisocianatos empleados para la preparación de los prepolímeros son aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos. Se utilizan preferentemente los diisocianatos corrientes disponibles industrialmente, tales como teluendiisocianato, mezcla de sus isómeros, difenilmetano-diisocianato, dicitclohexilmetano-diisocianato,
10 isoforona-diisocianato, etc.

Era completamente inesperado encontrar que la utilización de una mezcla de prepolímeros preparados por una parte mediante reacción de un poliéter-poliol con
15 un poliisocianato, por otra parte por reacción de un poliéster-poliol con un poliisocianato, o un prepolímero único preparado por reacción de una mezcla de un poliéter-poliol y un poliéster-poliol con un poliisocianato, o un prepolímero único preparado por reacción de un poliol
20 que contiene simultáneamente cadenas de poliésteres y de poliéteres con un poliisocianato, conservaría las ventajas de cada uno de estos materiales utilizados solos, sin incorporar los inconvenientes de ellos.

En el caso en que se utiliza una mezcla de des
25 prepolímeros, uno preparado a partir de un poliéter-poliol,

410566



y el otro a partir de un poliéster-poliol o cuando el prepolímero se prepara directamente a partir de una mezcla de poliéter-poliol y poliéster-poliol, es preferible llegar a un líquido homogéneo que, durante su empleo por pulverización, no se separe en dos fases. Se puede tolerar una no miscibilidad débil a condición de realizar una pulverización bastante fina, y alimentar el pulverizador con una mezcla que no decanta y que conserva una composición constante. Para asegurar la homogeneidad de la mezcla de los prepolímeros, es decir, la miscibilidad completa o prácticamente completa de dos prepolímeros, se puede elevar su temperatura por calentamiento hasta una temperatura de como máximo 120-130°C. También se puede introducir una cantidad limitada de disolvente y combinar la adición de un disolvente y la elevación de la temperatura. Las cantidades relativas del prepolímero a base de poliéter-poliol y del prepolímero a base de poliéster-poliol, o las cantidades relativas de poliéter-poliol y poliéster-poliol empleadas son evidentemente variables en amplios límites. Estas cantidades se determinan en función de la naturaleza de estos compuestos, las propiedades mecánicas deseadas, su miscibilidad recíproca, etc. De una manera general, se puede decir que la proporción ponderal del poliéter-poliol al poliéster-poliol debe

410566



estar comprendida entre $1/9$ y $9/1$.

5 Cuando se utiliza una mezcla de prepolímeros o un prepolímero único, es imperativo que el líquido responda a las condiciones exigidas por la pulverización, es decir, que su viscosidad no sea demasiado elevada y esté comprendida entre 4000 y 20.000 cps a 25°C. Para viscosidades más elevadas, es necesario añadir un disolvente, pero éste será siempre introducido en cantidades limitadas, para no volver a encontrar las dificultades señaladas anteriormente. En general, el peso de disolvente referido al peso de prepolímero será inferior a aproximadamente el 30%.

15 Los disolventes convenientes pueden ser idénticos o diferentes de los utilizados para disolver la amina; deben ser químicamente inertes respecto al prepolímero y en particular deben ser anhidros.

20 La viscosidad del prepolímero, en el momento de llegar al conducto de pulverización, estará comprendida entre 100 y 1000 cps. Se podrán sobrepasar estos valores y alcanzar 2000 cps con ciertas pistolas aerógrafas que permiten grandes caudales y que utilizan una presión de aire de pulverización que llega hasta 6 kg/cm^2 o más. Estas viscosidades se obtienen por recalentamiento del prepolímero o por adición del disolvente o simultáneamente por los dos modos.

410566



Las aplicaciones de las composiciones según la presente solicitud son las mismas que las descritas en la patente española Nº 318.976.

5 Los ejemplos siguientes están destinados a mostrar la mejora de las propiedades mecánicas de un revestimiento, que resulta del empleo de una mezcla de poliéter-poliol-poliéster-poliol, en sustitución de un poliéter-poliol. No tienen ningún carácter limitativo.

10 En todos los ejemplos citados a continuación se ha utilizado, a título de diamina, una solución al 40% en peso de metilendianilina en metiletilcetona.

15 La máquina empleada posee dos recipientes, uno para el prepolímero y el otro para la diamina en solución en el disolvente. Cada recipiente está unido a una pistola de proyección con interposición de una bomba de engranaje que sirve para preporcionar los componentes. El lado del prepolímero puede ser mantenido a una temperatura de 20 a 120°C tanto en el recipiente como en las tuberías que van a la pistola.

20 La pistola de mezcla externa por pulverización permite una proyección regular sobre un molde (película de polietileno o caucho de silicona).

En todos los ejemplos descritos, la proporción $NCO/OH+NH_2 = 1,05$

Prepolímeros

	A	A+B	
	<u>Poliéter</u>	<u>Poliéter+poliéster</u>	
5	Carga de ruptura(kg/cm ²)	32	79
	Alargamiento (%)	160	480
	Recuperación elástica		
	3 mm %	100	98
	Desgarre (kg/cm)	22	33

10

Ensayo 3

300 g A	}	componente
100 g B		mantenido a
20 g metiletilcetona		70°C

15

Ensayo 4

300 g A	}	componente
100 g B		mantenido a
140 g metiletilcetona		24°C

20

Las propiedades mecánicas son idénticas para los ensayos 3 y 4.

410566



Prepolímeros

	A	3A+1B	
	<u>Poliéter</u>	<u>Poliéter+poliéster</u>	
5	Carga de ruptura (kg/cm ²)	32	48
	Alargamiento (%)	160	290
	Recuperación elástica 3 mm %	100	100
	Desgarre (kg/cm)	22	26

10 EJEMPLO II

Se ha utilizado el prepolímero PE III descrito en la patente N^o 318.976.

15 El prepolímero PE III ha sido preparado a partir de una mezcla de 5,528 kg de un polipropilenglicol de peso molecular medio 2000, designado por la abreviatura P 2010 y 472 g de polipropilenglicol de peso molecular medio 400 designado por la abreviatura P 410. Esta mezcla deshidratada ha sido llevada a 80^o+20^oC. Se ha añadido con buena agitación y mantenido esta temperatura 1,920 kg de to-
20 luendiisocianato (TDI). Se ha calentado a continuación a 95^oC durante 2 horas.

El prepolímero PE III posee 1,75 función NCO/kg. A 100 partes del prepolímero PE III se añaden 50 partes de un prepolímero obtenido por cocción durante 3h a 80^oC
25 de 1000 g de un policaprolactona-diol de peso molecular

410566



2000 y 232 g de toluendiisocianato.

Ocho días después de la proyección se miden las propiedades mecánicas de las películas obtenidas:

5 Prepolímeros

	PE III	PE III + prepolímero a base de policaprolactona
Carga de ruptura (kg/cm ²)	300	345
Alargamiento (%)	375	520
Desgarre (kg/cm)	135	105

EJEMPLO III

15 Se prepara un prepolímero a partir de 1000 g de un triol obtenido por oxiprepilación de trimetilolpropano de peso molecular 2500, 300 g de un policaprolactona-diol de peso molecular 840 (la mezcla de estos polioles es homogénea a 30°C) y 335 g de toluendiisocianato.

20 Después de tres horas de cocción a 85°C, se mide el contenido en isocianato que es de 1,15 función NCO/kg. El prepolímero es homogéneo a 30°C.

Este prepolímero ha servido para la proyección en las condiciones habituales definidas anteriormente.

25 Para obtener una mezcla íntima con la diamina

410566



en un medio disolvente, ha sido necesario aumentar la temperatura del prepolímero a la llegada a la pistola a 105°C. Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas por proyección son excelentes.

5

EJEMPLO IV

Se prepara un prepolímero calentando durante tres horas a 80°C, 1000 g de un poliadipato de etilenglicol de peso molecular 2000, 100 g de un diol obtenido por oxipropilación del etilenglicol de peso molecular 400 y 261 g de toluendiisocianato. El prepolímero homogéneo a 60°C presenta 1,1 función NCO/kg.

A 100 g del prepolímero, se añaden 10 g de dimetilformamida.

Se efectúa la proyección en las condiciones habituales pero calentando el prepolímero a 90°C. Las películas obtenidas por proyección tienen excelentes propiedades mecánicas después de la cocción de 30 mm a 80°C.

Se obtienen resultados equivalentes si, en los ejemplos que preceden, se sustituye la metilendianilina por otra diamina alifática o cicloalifática, eventualmente mezclada con una diamina aromática.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 5 de Abril de 1.972, bajo el número 72/11953, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del

410566

81 MAY 1975



vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento de fabricación de poliuretano-poliurea, destinado principalmente a ser aplicado por proyección, caracterizado porque se hace reaccionar un prepolímero líquido, que contiene eventualmente un disolvente, preparado previamente por reacción de un compuesto que lleva al menos dos funciones OH y que contiene en su molécula a la vez cadenas de poliéteres y cadenas de poliésteres, y de un poliisocianato en exceso de tal manera que la relación NCO/CH esté comprendida entre 1,5 y 3 aproximadamente, con una diamina en solución en un disolvente, siendo tales las proporciones del prepolímero

25

M/C

28.5.75

31 MAYO 1975

410566

y de la diamina que se hacen reaccionar que la relación NH_2/OH sea superior a 0,5 y la relación $NCO/OH + NH_2$ esté comprendida entre 0,95 y 1,6 aproximadamente.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la diamina es una diamina aromática, una diamina cicloalifática, una diamina alifática y sus mezclas.

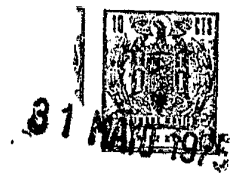
10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el o los polioles que reaccionan con el poliisocianato durante la preparación del prepolímero tienen un peso molecular comprendido entre 300 y 6000.

15 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el prepolímero resulta de la reacción de un poliisocianato y una mezcla de un poliéter.

20 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el prepolímero es una mezcla líquida de un prepolímero resultante de la reacción de un poliéter-poliol y un poliisocianato y de un prepolímero resultante de la reacción de un poliéster-poliol y un poliisocianato.

25 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el poliéster-poliol es un compuesto que resulta de la esterifi-

MGE



410566

cación de poliácidos carboxílicos con polioles o un poliéster lactónico.

5 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la proporción ponderal del poliéter-poliol al poliéster-poliol está comprendida entre aproximadamente 1/9 y 9/1.

10 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el prepolímero contiene un disolvente cuyo peso, referido al peso del polímero, es inferior a aproximadamente el 30%.

9ª.- Procedimiento de fabricación de poliuretano-poliurea.

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

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

MADRID, 31 MAYO 1975

P.A.

Alberio de Elizaguru
Por Poder.
[Signature]

m/c

28.5.75
CGD.