

422407



PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 14 800-Sp.

FC 29-10-75

Int. No. 2086	422407
---------------	--------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS
DE POLIURETANO.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

=====

Los materiales sintéticos elásticos a
base de poliisocianatos, compuestos polihidroxíli-
cos y, en caso dado agentes prolongadores de cade-
na, ya son conocidos. Tales materiales sintéticos
se describen con todo detalle en Kunststoff Hand-

5

422407

-2-



buch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl Hanser-Verlag. Muchos de estos elastómeros de poliuretano se pueden llevar a su forma definitiva mediante una conformación ulterior. Por ejemplo se pueden fabricar piezas conformadas por moldeo por inyección ó por extrusión.

Otros métodos para la fabricación de piezas conformadas son la colada de los componentes de reacción en moldes ó el prensado de elastómeros de poliuretano laminables. Para la fabricación continua de placas, láminas, tubos flexibles, envoltentes de cables y perfiles entra sin embargo en consideración, en primer lugar, la extrusión de elastómeros de poliuretano termoplásticos. Tales elastómeros de poliuretano termoplásticos se obtienen haciendo reaccionar poliésteres ó polieterdioles y glicoles, por ejemplo, butandiol-1,4, con cantidades aproximadamente estequiométricas de diisocianatos. Esta reacción se ha de efectuar manteniendo condiciones de reacción exactas. Dispositivos para la realización de la reacción se describen, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.147.772. Para ello, se introducen los participantes en la reacción, bien mezclados y exactamente dosificados, en un baño de líquido previamente calentado y en éste se hacen reaccionar, a continuación se purifica, se granula y sólo después de estas etapas de procedimiento se puede realizar la extrusión a las piezas conformadas terminadas.

Según la patente americana 2.750.018, se alimentan los componentes de reacción, el poliéster, butandiol y poliisocianato, a través de bombas dosificadoras, a un cabezal mezclador. Desde este cabezal mezclador se pasan los componentes a reaccionar sobre una cinta de transporte de polite-

422407



-3-

5 trafluoretileno y se conduce a través de un horno que se ha calentado a temperaturas de 100°C. Después de varios minutos, se corta el material en tiras y a continuación se trata térmicamente durante otras 24 horas bajo una atmósfera de nitrógeno a 100°C. Sólo después de este tiempo se puede efectuar una elaboración en máquinas de moldeo por inyección ó de extrusión.

10 Según la publicación de la solicitud de patente alemana 1.106.969, se obtienen elastómeros de poliuretano termoplásticos agitando durante un minuto los componentes de - partida poliéster, butandiol-1,4 e isocianato, estequiométricamente dosificados, haciéndolos reaccionar y después vertiéndolos en depósitos mas grandes, estos recipientes se cierran y se calientan durante 3,5 horas, en un horno, a 140°C. Después de enfriar, se granula y a continuación se elabora -
15 por prensado por extrusión. Según la publicación de la solicitud de patente alemana 1.165.852 se pueden obtener también elastómeros de poliuretano, termoplásticamente conformables, mezclando los componentes de reacción a temperaturas entre -
20 60 y 135°C y vertiendo la mezcla de reacción para su solidificación sobre chapas calentadas, untadas con agentes separadores. La masa de reacción se reparte a tiempo para facilitar el soldado de la base. Las masas de poliuretano termoplásticas almacenables, así obtenidas, se han de desmenuzar
25 por cortado, recortado y molturación y finalmente ser sometidas a una elaboración conformadora mediante colada por inyección, extrusionado ó prensado.

30 Los procedimientos tradicionales de esta clase son, en resumidas cuentas, una elaboración de los granulados de poliuretano. Los granulados para ello necesarios se han de -

422407



-4-

fabricar en unos procesos complicados.

Todos los ensayos para la obtención de elastómeros de poliuretano industrialmente de alta calidad por reacción y extrusión simultánea en máquinas de tornillo sin-fin, directamente de los componentes de partida, es decir, sin pasar a través de los granulados, no han tenido éxito hasta ahora. Así, por ejemplo, DOS 2.059.570 describe un procedimiento continuo de una sola etapa para la obtención de poliuretanos termoplásticos según el cual

a) en una primera zona se mezclan un diisocianato, un diol polímero, un prolongador de cadena difuncional y un catalizador,

b) la mezcla de reacción se conduce a través de una segunda zona en la que se mezcla bajo los efectos de grandes fuerzas de cizallamiento y

c) la mezcla de reacción se pasa finalmente, en forma continua, a una zona de conformación en la que se conforma mediante prensado por extrusión.

La característica especial de este procedimiento consiste en que la temperatura de la mezcla de reacción, en su paso a través de las distintas zonas, se regula de manera que su viscosidad se mantenga prácticamente constante en las zonas dentro de un margen de unos 1.000 a 10.000 Poises.

Como se ha demostrado, según DOS 2.059.570, no se pueden obtener productos homogéneos libres de nudosidades y grumos. Sorprendentemente se ha descubierto que la formación de tales heterogeneidades molestas se puede evitar si la mezcla de los componentes de reacción se someten a los efectos de un elevado gradiente de velocidad mediante elementos amasadores de mezcla intensa, ya en una fase de reacción en la

422407

-5-



cual la viscosidad aún es baja, esto es, cuando se encuentra entre unos 200 y 700 Poises. Las zonas de amasamiento en las fases ulteriores de la reacción son, por el contrario, de importancia secundaria.

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano mediante reacción de diisocianatos, compuestos polihidroxílicos de peso molecular 800 a 3.500 y glicoles con un peso molecular de hasta 300, en caso dado empleando al mismo tiempo trioles con un peso molecular de hasta 500, en presencia de lubricantes, en máquinas de tornillo sin-fin de dos árboles, autolimpiadoras, con árboles sin-fin girando en igual sentido, a temperaturas entre 90 y 260°C y con un margen de viscosidad, durante la reacción en la máquina de tornillos sin-fin, de unos 0,1 a 3000 Poises, que se caracteriza porque para lograr un producto final homogéneo, libre de nudos, la fase de reacción crítica, en la que la mezcla de reacción muestra fuerte pegajosidad y una viscosidad en la zona entre unos 200 y 700 Poises, pasa por una zona de tornillo sin-fin con elementos amasadores de mezclado intenso a una frecuencia de amasado de hasta unos 15 Hertz con un gradiente de velocidad en la holgura radial, entre la cresta y la pared de la carcasa, de mas de 2.000 l/seg.

10

15

20

Al mantener las condiciones de procedimiento de la presente invención, se logra conducir la reacción de manera que se obtenga una masa homogénea que también esté libre de partículas grumosas (partículas de gel, nudos) tal y como se obtiene siempre, sin las medidas de la presente invención, en la síntesis de elastómeros de poliuretano en máquinas de tornillo sin-fin. Por el calentamiento que se presenta en la

25

30

422407

-6-



reacción exotérmica y el calor de fricción producido en la -
máquina de tornillo sin-fin, el elastómero de poliuretano, -
que se forma, se mantiene en estado termoplástico de manera
que es fácilmente posible una conformación simultánea del -
5 producto de reacción a la salida de la máquina. La colada de
los componentes de reacción sobre chapas y similares, la des-
menuzación y la alimentación adicional de calor en la ulte-
rior conformación ya no son necesarios en el nuevo procedi-
miento.

10 Como materiales de partida para la realización del
procedimiento de la presente invención entran en considera-
ción compuestos de polihidroxilo de peso molecular 800 a -
3.500 de la clase conocida, por ejemplo, los poliésteres que
llevan grupos hidroxilo en sí conocidos, los poliéteres, po-
15 litioéteres, poliesteramidas, poliacetales ó policarbonatos
en sí ya conocidos.

Como polieterpolioles son especialmente adecuados,
por ejemplo, los productos de adición de óxidos etilénicos u
óxidos propilénicos a moléculas iniciadoras, tales como agua,
20 glicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, glicerina, trimeti-
lolpropano ó aminas, tales como NH_3 , etilendiamina. Además,
son adecuados los butilenglicolpoliéteres, así como los poli-
éteres mixtos que, además de los mencionados componentes, -
contienen incorporados otros restos de glicol, tales como, -
25 por ejemplo, restos de polietilenglicol. Con preferencia se
emplean dihidroxipoliéteres. Pero también se pueden incorpo-
rar mezclas de dihidroxipoliéteres con poliéteres polifuncio-
nales.

30 Como poliéster de hidroxilo, que llevan preferente-
mente grupos hidroxilo primarios, entran en consideración, -

422407



-7-

5 por ejemplo, los poliésteres tal y como se pueden obtener de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácidos ciclohexandicarboxílicos ó ácido tereftálico y dioles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol ó 1,6-hexandiol. Preferentemente se emplean poliésteres con dos grupos hidroxilo, pero también se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención las mezclas de poliésteres bifuncionales con poliésteres polifuncionales. Los policarbonatos alifáticos que llevan grupos hidroxilo en la posición final son asimismo adecuados para el procedimiento de la presente invención. Aquí sean mencionados especialmente el 1,4-butandiolpolicarbonato y el 1,6-hexandiolpolicarbonato, tal y como se obtienen, por ejemplo, por reacción de estos glicoles con difenilcarbonato. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear también mezclas de los compuestos polihidroxílicos - arriba mencionados arbitrarios, por ejemplo, mezclas de policarbonatos con poliésteres ó mezclas de poliéteres, policarbonatos y poliacetales.

20 Según la presente invención entran en consideración, como diisocianatos, aquellos de clase convencional, - por ejemplo, 2,4-toluilendiisocianato y/ó sus mezclas con 2,6-toluilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas con 2,4-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilpropano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilo ó 1,5-diisocianatonaftaleno.

30 Preferentemente se emplean como diisocianatos los productos de adición previa que llevan grupos isocianato ob-

tenidos de diisocianatos monómeros y compuestos polihidroxílicos de peso molecular 800 a 3.500.

5 Como ejemplos de glicoles de bajo peso molecular, con un peso molecular de hasta 300, sean mencionados etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, hidroquinon-bis-hidroxietiléter, dietilenglicol y trietilenglicol.

Estos agentes prolongadores de cadena muestran preferentemente grupos OH primarios.

10 En caso dado se pueden emplear al mismo tiempo trioles, tales como trimetilolpropano, glicerina ó hexantriol (1,2,6), que por regla general tienen pesos moleculares de hasta 500.

15 En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean, por regla general, proporciones estequiométricas entre los grupos NCO y los grupos OH existentes. Por lo general, la proporción NCO : OH se encontrará entre 0,97 y 1,10. Ligeras variaciones de esta proporción son naturalmente posibles.

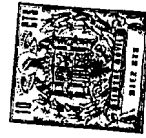
20 El procedimiento de la presente invención se efectúa en presencia de lubricantes, que reducen la adhesión de la mezcla de reacción en los tornillos sin-fin y en las paredes en la extrusionadora de varios tornillos sin-fin. Aquí se trata de los conocidos agentes lubricantes y de separación.

25 Así, se pueden emplear, para el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, los derivados naturales y sintéticos de ácidos grasos. Son especialmente adecuadas las amidas de ácidos $C_8 - C_{20}$ monocarboxílicos, tales como dodecilamida, decilamida, oleilamida ó estearilamida en can-

30

422407

-9-



5 tidades de aproximadamente un 0,3 a 5 %. Asimismo son muy a-
decuadas las diamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos
con mas de 9 átomos de carbono y las diaminas aromáticas ó -
alifáticas, tales como, por ejemplo, fenilen-bis-palmitilami-
da ó etilen-bis-estearilamida. Como ulteriores ejemplos sean
mencionados también los ésteres de ácidos grasos, preferente-
mente con mas de 10 átomos de carbono, tal como palmitato de
metilo ó estearato de butilo, así como los glicéridos de á-
cidos carboxílicos con mas de 8 átomos de carbono. También -
10 se pueden emplear las ceras de polietileno y las ceras sinté-
ticas, las ceras de Montana y sus mezclas. Preferentemente,
como lubricante en el procedimiento de la presente invención
se emplea un 0,3 a 5 % en peso (referido al material sólido
de poliuretano) de derivados de ácidos grasos con mas de 12
15 átomos de carbono, por ejemplo, los ésteres ó amidas de es-
tos ácidos grasos.

20 La reacción de estos productos de partida se puede
efectuar en la forma tradicional según el procedimiento de -
una sola etapa ó de dos etapas, en caso dado también en pre-
sencia de activadores, en sí conocidos, tales como compues-
tos de estaño ó aminas.

25 Según el procedimiento de una sola etapa se mez-
clan todos los participantes de la reacción y se hace reac-
cionar en la extrusionadora de varios árboles de tornillo -
sin-fin, mientras, según el procedimiento de dos etapas, pri-
meramente y a partir de los isocianatos monómeros y del com-
puesto polihidroxílico de peso molecular 800 a 3.500, se for-
ma un producto de preadición que lleva grupos isocianato, -
que entonces sigue reaccionando con el prolongador de cadena.
30 El procedimiento de dos etapas se emplea con preferencia en

422407

-10-



el procedimiento de la presente invención. Una forma de ejecución especial del procedimiento consiste en efectuar la reacción en presencia de disolventes orgánicos inertes, por ejemplo, en presencia de ésteres, éteres, cetonas, hidrocarburos ó hidrocarburos halogenados. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los ésteres de butilo del ácido acético, la metiletiletetona, el clorobenceno, la decalina y la acetona.

Los participantes en la reacción se pueden dosificar en la forma conocida, por ejemplo, a través de bombas de engranajes ó de émbolo y, en caso dado, también pueden estar mezclados previamente.

Los participantes en la reacción se introducen individualmente, ó previamente mezclados, en una máquina de tornillo sin-fin de varios árboles que en sí es conocida y usual en el mercado. Son adecuadas, por ejemplo, las máquinas de tornillo sin-fin de dos árboles, autolimpiadoras, con árboles de tornillo sin-fin girando en igual sentido (1, véase fig. 1) y calentamiento por zonas ó bien enfriamiento de la carcasa (2 - 6), por ejemplo, a través de un transmisor de calor líquido. Cuando los mencionados participantes en la reacción se hacen reaccionar en máquinas de tornillo sin-fin de un solo árbol, ó también de varios árboles, sin las medidas de la presente invención y en forma continua, entonces la fusión expulsada contiene siempre partículas gelatinosas, llamadas a continuación nudos. Estas faltas de homogeneidad se explica por una adhesión y permanencia mas larga de partículas de la mezcla de reacción muy pegajosa, formadas durante la fase de reacción crítica en la zona de viscosidad entre 200 y 700 Poises, en los árboles sin-fin y en las paredes de la carcasa (también en las construcciones de varios -

422407

-11-



árboles con tornillos sin-fin peinadores dentro de las holgu
ras necesarias en la máquina). Estas partículas de distinta
clase a la masa principal con respecto al tiempo de permanen
cia y reacción, y por ello también en sus propiedades, son -
5 entonces soltadas y quedan incorporadas en el elastómero.

Para evitar esta formación de nudos, en el procedi
miento de la presente invención, se somete la fusión de vis
cosidad relativamente baja, que aún no se encuentra en la fa
se de reacción crítica arriba definida (viscosidad entre unos
10 200 y 700 Poises), a un gradiente de velocidad alto (mas de
2.000 l/seg. en la holgura entre la cresta del tornillo sin-
fin y la pared de la carcasa) y al mismo tiempo se solicita
por los elementos amasadores rítmicamente con frecuencias de
hasta aproximadamente 15 Hertz.

15 Mediante estas medidas se mezcla radialmente la -
sustancia tan intensamente que la reacción se desarrolla ho
mogéneamente y se evita la adhesión de la sustancia en los -
árboles de tornillo sin-fin y en las paredes de la carcasa.
Tiene preferencia que la reacción se desarrolle en máquinas
20 de tornillo sin-fin de dos árboles, autolimpiadoras, con tor
nillos sin-fin girando en el mismo sentido, a temperaturas -
entre 90 y 260°C y las holguras radiales aquí usuales, según
el tamaño de los tornillos sin-fin, de 0,1 a 0,6 mm., con ve
locidades de giro de los tornillos sin-fin de mas de 150 r.p.
25 m. Así, por ejemplo, en una máquina de tornillos sin-fin de
dos árboles con 53 mm. de diámetro exterior del tornillo y -
una holgura radial de 0,2 mm., la velocidad empleada con éxi
to asciende a 300 r.p.m. con un gradiente de velocidad máxi
30 mo en el producto cizallado de 4.170 l/seg. entre el diáme
tro exterior del tornillo sin-fin y la carcasa, esto es, en

422407

-12-



la holgura radial. Elementos amasadores adecuados son los -
descritos por ejemplo en DBP 813.154 y DBP 940.109, y los -
discos de distinta geometría, prismáticos, representados en
sección en las figuras 2 - 6 que se rozan entre sí hasta una
5 pequeña holgura en todas las posiciones necesaria en la má-
quina y en cooperación con los enmuescamientos de la carcasa
(18, 19) ejercen altas fuerzas de cizallamiento y de fricción
sobre el material a mezclar. Varios de tales discos amasado-
res, dispuestos en cada caso desplazados sobre el eje en di-
10 rección periférica, dan una zona de amasamiento (7, 8, 9 en
la fig. 1).

Como una zona de amasamiento de éstas por regla ge-
neral representa para la sustancia que pasa axialmente en -
forma continua por la carcasa del tornillo sin-fin, un impe-
15 dimento en su flujo, se habrá de conectar -como se muestra
en la figura 1- una zona de impulsión por tórnillo sin-fin -
autolimpiadora, acumuladora de presión (10, 11, 12) cuya geo-
metría se describe, por ejemplo, en DBP 862.668. El estado -
de reacción crítico especialmente pegajoso, y por lo tanto -
20 originador en los procedimientos conocidos de la formación -
de nudos, se encuentra aquí en la primera zona de amasamien-
to (7) donde bajo las condiciones de mezcla mencionadas se -
evita la formación de los nudos.

La mezcla relativamente líquida de los componentes
25 de reacción (viscosidad según los componentes de partida de
aproximadamente 0,1 a 1, preferentemente 0,5 Poises) así co-
mo el producto altamente viscoso de la reacción mas progr
esada (viscosidad final de hasta 3.000, preferentemente de has-
ta 1.600 Poises) se pueden manipular por el contrario en las
30 zonas de transporte por tornillo sin-fin (10 ó bien 11, 12,

422407

-13-



13) sin perjudicar la calidad. Sin embargo, mediante una conducción adecuada de la temperatura en las zonas de la carcasa (2, 3) y en caso dado mediante adición de activadores aceleradores de la reacción, se ha de localizar el estado de reacción crítico en la zona de amasamiento. Se da preferencia a que el transporte de la sustancia a través de la zona de amasamiento, que se encuentre en la zona del comienzo de la reacción, sea producida por una zona de paso de rosca de tornillo sin-fin dispuesta delante.

Según la presente invención se han acreditado también discos amasadores desplazados en forma de escalera helicoidal, similares a pasos de rosca según la fig. 7. Además del efecto mezclador radial deseado, tienen también un efecto transportador en dirección axial, de manera que la zona de paso de rosca de tornillo sin-fin (10) y la zona de amasamiento (7) en la figura 1 se pueden sustituir por una zona de amasamiento transportadora según la figura 7.

Según otra forma de ejecución preferente de la invención, el transporte de la sustancia de reacción a través de la zona de amasamiento, que se encuentra en este caso ya al principio de la máquina, se produce por una presión previa de líquido ejercida por las bombas de dosificación de los componentes de reacción. El líquido se bombea para ello en la máquina cerrada.

También existe aquí siempre la alternativa de mezclar previamente los componentes, bien delante del tornillo sin-fin en un cabezal mezclador ó en una tobera mezcladora, ó alimentarlos independientemente en uno ó varios lugares en la máquina de tornillo sin-fin y reunirlos solamente en la máquina de tornillo sin-fin durante el intenso efecto mezcla

422407

-14-



dor.

Las ulteriores zonas de amasamiento (8) y (9), representadas en la figura 1 al lado de la primera zona de amasamiento importante, que evita la formación de nudos (7), -
5 sirven para la homogeinización del material terminado de reaccionar. Las zonas de amasamiento (8) y (9) son, sin embargo, de reducida importancia (así por ejemplo, también al suprimir la zona (9) se obtuvieron productos homogéneos libres de nudos); éstas son importantes cuando al poliuretano se le -
10 han de mezclar otros aditivos. Las zonas de amasamiento (7, 8, 9) descritas mas arriba en sus propiedades, trabajan con especial intensidad cuando las zonas de paso de rosca ó bien de amasamiento (14, 15, 16) estrechas, de impulsión hacia atrás, dispuestas a continuación con relación al flujo del ma-
15 terial, se mantienen siempre llenas de sustancia. Estos últimos elementos, que actuan aquí como impedimento para el flujo, son sobrepasados entonces por la corriente de material dictada en la forma descrita (por pasos de rosca de tornillo sin-fin, elementos amasadores transportadores ó presión previa de líquido).

20 Como mas arriba se he explicado, para evitar la formación de nudos durante la fase de reacción crítica, esto es, en la zona de viscosidad de unos 200 a 700 Poises, se -
precisan discos amasadores, pequeñas holguras de los tornillos sin-fin y altas velocidades del tornillo sin-fin, es de
25 cir, altos gradientes de velocidad. La misma velocidad alta origina sin embargo en la fusión altamente viscosa, terminando de reaccionar al final de la máquina, pero también ya en la zona de transporte del tornillo sin-fin (13) un considera-
30 ble calentamiento del producto por la fricción interna. A -

422407

-15-



5 mas tardar en la zona de la carcasa (6) se ha de refrigerar
para evitar un sobrecalentamiento de la sustancia. Otra medi
da para ello es el aumento de la holgura de los tornillos -
sin-fin en esta zona que, como ya se ha mencionado, delante,
en la zona del estado de reacción crítico, es decir, de los
10 estados de materia pegajosos, han de ser, desde el punto de
vista de la construcción, lo mas pequeñas posible. En las má
quinas grandes es adecuado, para evitar sobrecalentamientos
del producto terminado, combinar una máquina de tornillos -
sin-fin de dos árboles, de trabajo a alto número de revolucio
nes, con elementos amasadores para la reacción homogénea has
ta el estado que ya no es crítico, con un tornillo sin-fin -
de un sólo eje, de marcha lenta, y por lo tanto generador de
poco calor de fricción, conectado directamente a continua
15 ción, para el resto de la reacción y la expulsión de la fu
sión ya terminada a una herramienta conformadora. Por lo tan
to es ventajoso si la reacción de los componentes se efectúa
en una máquina de tornillo sin-fin de dos árboles con unas -
holguras radiales en la sección de reacción lo mas pequeñas
20 posibles, mientras en la sección de extrusión se disponen ma
yores holguras radiales entre los tornillos sin-fin y la car
casa, ó bien si la reacción de los componentes hasta la ob
tención de un producto libre de nudos se efectúa en una máqui
na de tornillos sin-fin, autolimpiadora, de dos árboles, de
25 marcha a alta velocidad, con elementos amasadores en la zona
de reacción crítica y el resto de la reacción y la expulsión
de la fusión terminada a través de una herramienta conforma
dora mediante un tornillo sin-fin de un sólo árbol de marcha
lenta, conectado directamente detrás.

30 Según la presente invención se le pueden mezclar -

422407

-16-



al producto, en la máquina de tornillo sin-fin, durante ó después de la reacción, también colorantes ó bien otros aditivos, tales como, por ejemplo, agentes de separación, materiales de relleno y de refuerzo ó termoplásticos.

5 En caso dado se puede liberar la fusión en la máquina de tornillo sin-fin también en forma conocida de los componentes volátiles mediante desgasificación.

10 Después de tiempos de residencia en la máquina de tornillo sin-fin por regla general de 0,8 - 4 minutos, a temperaturas entre unos 90°C y 260°C, se expulsa la fusión ya reaccionada por el extremo de la máquina a través de una herramienta conformadora, preferentemente una tobera de agujeros (17). Como herramientas conformadoras se pueden conectar por ejemplo, también toberas de ranura, toberas de formas perfiladas, toberas de formas para tubos flexibles ó cabezales revestidores de cables de forma tradicional. Los poliuretano calientes se pueden enfriar convenientemente de manera en sí conocida mediante cilindros de refrigeración, baños de enfriamiento ó por aire. Los productos del procedimiento no precisan normalmente de ningún tratamiento ulterior, ya que según el nuevo procedimiento se preparan con un breve espectro de permanencia bajo continua mezcla con una conducción de la temperatura muy exacta y bajo exclusión de humedad. Muestran por lo tanto un favorable cuadro de resistencias y propiedades. Los productos del procedimiento se pueden someter ulteriormente a una conformación termoplástica embutiendo ó soplando las láminas, placas ó tochos. Pero también se pueden desmenuzar y someter a una ulterior elaboración termoplástica en máquinas de moldeo por inyección ó extrusionadoras, si para la obtención de los elastómeros se emplearon -

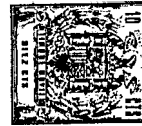
15

20

25

30

422407



-17-

principalmente productos de partida difuncionales lineales. De esta manera es posible alimentar residuos de fabricación, tales como por ejemplo, residuos de estampación ó troquelación a una ulterior elaboración y recuperación.

5 Para la obtención de granulado para la elaboración por moldeo por inyección ó extrusión se puede enfriar en agua la fusión de poliuretano terminada de reaccionar, expulsada a través de una tobera de agujeros, en forma de tiras, con lo que solidifica exteriormente y ya no se pega, liberar
10 mediante calor interno el aire del agua adherida exteriormente y, a continuación, cortar a gránulos; el contenido de agua es, después de esto, inferior a un 0,05 %. Alternativamente se puede granular la fusión también al final de tornillo sin-fin, al salir de una placa perforada, bajo agua, por
15 unas cuchillas giratorias y después solidificar en agua. Los gránulos se liberan a continuación en una centrífuga ó bien en un secador, mediante aire, del agua adherida en el exterior.

20 Los productos del procedimiento tienen amplia aplicación, por ejemplo, como elementos de máquinas, tales como ruedas dentadas, casquillos, envolventes de cables, mangas y tubos flexibles, empaquetaduras y cuencos de cojinetes. Las posibilidades de empleo de los productos del procedimiento son en sí conocidas.

25

Ejemplo 1 a): (Comparación)

30 Se preparó una mezcla de 100 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butandiol-1,4 (Índice OH 51,65), 9,5 partes en peso de butandiol-1,4, 1,6 partes en peso de oleilamida, así como 1 parte en peso de una 2,2'-6,6'-tetra

422407

-18-



isopropildifenilcarbodiimida. Esta mezcla de poliol se calentó a 100°C y mediante bombas de engranaje se alimentó a una tobera mezcladora. A través de una segunda bomba se dosificó al mismo cabezal mezclador, 4,4'-diisocianatodifenilmetano -
5 fundido. Por cada 100 g. de mezcla de poliol se mezclaron 35 g. del diisocianato. La mezcla de reacción líquida, que salía del dispositivo mezclador, tenía una temperatura de 90 - 120°C y fluyó directamente a la máquina de tornillo sin-fin de dos árboles con tornillos de 1.855 mm. de longitud, girando en igual sentido, de 53 mm. de diámetro exterior y 0,2 mm. de holgura radial, que se habían dotado, en forma continua, con zonas de paso de rosca de diferentes pasos. La extrusionadora se dotó desde el exterior de medio de calentamiento ó bien de enfriamiento; en la zona de la entrada del producto se mantuvo una temperatura de 95 - 105°C, en el centro de la extrusionadora se ajustaron temperaturas de 180 - 260°C, -
10 mientras en la última parte de la extrusionadora se mantuvieron temperaturas de 100 - 180°C. Se emplearon velocidades de giro de los tornillos de 70 a 300 r.p.m. Al final del reactor de tornillo sin-fin se abridó una tobera de ranura ancha de 100 mm. de anchura y 3 mm. de altura de intersticio. La -
15 banda transparente, extraída a través de este cabezal de inyección estaba cubierta de numerosas oclusiones gelatinosas y, por lo tanto, era inadecuada para su aplicación industrial. Las propiedades mecánicas de este producto se reflejan bajo el ejemplo 1 d).

Ejemplo 1 b): (Comparación).

La misma mezcla de reacción como en el ejemplo 1
30 a) se introdujo en una extrusionadora de 2 tornillos sin-fin



con tornillos girando en igual sentido, con las mismas dimensiones como en el ejemplo 1 a). En variación del ejemplo 1 a) se dotaron los tornillos sin-fin en el último tercio según la figura 1 (9) de una zona de amasamiento (correspondiente a la figura 6). Hubiera sido de esperar que los elementos amasadores montados en la extrusora de dos tornillos sin-fin hubiesen desmenuzado ulteriormente las oclusiones formadas. Las demás condiciones del procedimiento se mantuvieron como en el ejemplo 1 a). La banda que salía de la tobera de ranura ancha mostraba sin embargo, contrario a lo esperado, un alto grado de heterogeneidades y estaba impurificada por numerosas oclusiones y por lo tanto, era técnicamente inaprovechable.

Ejemplo 1 c): (Procedimiento según la invención)

Se procedió como en el ejemplo 1 b), la extrusora de 2 tornillos sin-fin se dotó sin embargo adicionalmente de una segunda zona de amasamiento. Los elementos de amasamiento se encontraban según la figura 1 en las posiciones 8 y 9. Las demás condiciones de procedimiento se mantuvieron. La banda de producto que salió de la tobera de ranura mostraba asimismo inhomogeneidades como las de los ejemplos 1 a) y 1 b). Durante este ensayo, que se desarrolló con inhomogeneidades, se trasladó el estado de reacción crítica a la zona de amasamiento en la posición 8. La idea se realizó mediante desconexión de la calefacción de la zona de carcasa 3, esto es, manteniendo primeramente constante la temperatura de la mezcla de reacción entrante. El resultado fue sorprendente: inmediatamente salía una fusión continua homogénea, libre de nudos.

422407



-20-

Ejemplo 1 d): (Procedimiento según la presente invención).

Se procedió como en el ejemplo 1 c), pero la extrusionadora de 2 tornillos sin-fin se dotó adicionalmente de una tercera zona de amasamiento según la figura 1 en la posición 7 y se accionó con un número de revoluciones de 300 r.p.m. y calentamiento como en el ejemplo 1 a).

Las demás condiciones del procedimiento no se variaron. La banda que salía de la tobera de ranura ancha era transparente, no tenía nudos, estaba homogénea y era de alta calidad industrial.

La viscosidad de la mezcla de reacción en la extrusionadora mostró el siguiente curso:

Alimentación:	unos	0,5	Poises
Entrada en la zona de amasamiento (7):		200	Poises
Salida de la zona de amasamiento (7):		700	Poises
Entrada en la zona de amasamiento (8):	unos	1.000	Poises
Salida de la zona de amasamiento (8):	unos	1.300	Poises
Entrada en la zona de amasamiento (9):	unos	1.400	Poises
Salida de la zona de amasamiento (9):	unos	1.500	Poises
Tobera (17):		520	Poises

En los ensayos 1 a) a 1 d) se variaron las cantidades de carga entre 30 y 100 kg/h. Los tiempos de permanencia medios correspondientes del producto en la máquina de tornillos sin-fin se encontraron entre 2,5 y 0,8 minutos. También con altas cantidades de carga se obtuvo en el ensayo 1 d) un material libre de nudos. La magnitud de trabajo neto específico que se hubo de aplicar por kg. de material cargado ascendió a 0,05 - 0,15 kWh/kg.

La superioridad del procedimiento de la presente invención se aprecia también en las resistencias mecánicas.

422407

-21-



5 Mientras la resistencia a tracción de los productos de los -
ensayos l a) a l c) oscilaba entre 350 y 480 kp/cm², se mi-
dió en los productos del ejemplo l d) una resistencia a la -
tracción de 490 - 510 kp/cm². Un cuadro similar se halló pa-
ra el alargamiento a la rotura y resistencia al ulterior ras-
gado. En los ensayos l a) - l c) varió el alargamiento a la
rotura entre 500 y 600 % en comparación con 610 - 620 % en
10 el ensayo l d). Los valores de la resistencia al ulterior -
rasgado se encontraron en los ensayos l a) - l c) entre 46 y
70 kp/cm., en el ensayo l d), por el contrario entre 80 y 90
kp/cm. Este reducido margen, que se encuentra dentro de la -
exactitud de la medición, refleja de la igualdad del produc-
to. Los valores de dureza Shore, elasticidad y abrasión eran
en los productos del ejemplo l a), l c) y l d) igualados y -
15 dentro del margen de error de la medición igual de grandes.

Ejemplo 2 a):(Comparación)

20 Se procedió como en el ejemplo l a), pero con la -
modificación de que en lugar de la tobera de ranura ancha se
empleó un cabezal de inyección transversal convencional para
el revestimiento de alambres. Adicionalmente se dosificó a-
proximadamente en el centro del tornillo sin-fin de dos árbo-
les un 2 % (referido a la cantidad de mezcla de reacción car-
gada) de una dispersión al 20 % de hollín y ftalato dioctíli-
25 co. A través del cabezal de inyección transversal se condujo
un alambre de cobre de 2 mm. de diámetro y se revistió de -
una capa de elastómero. El cable así obtenido mostraba en su
superficie numerosas desigualdades producidas por partículas
de gel y siendo por lo tanto inadecuado para su empleo indus-
30 trial.

422407



-22-

Ejemplo 2 b): (Procedimiento según la presente invención)

Se trabajó como en el ejemplo 1 d), se empleó un cabezal de inyección transversal como en el ejemplo 2 a) y entre las zonas de amasamiento en las posiciones 7 y 8, es decir, a la altura de posición 11, se alimentó la dispersión del hollín en ftalato de dioctilo. El cable extraído por el extremo del cabezal de inyección transversal estaba teñido igualmente de negro y tenía una superficie lisa brillante.

Ejemplo 3 a): (Comparación)

En una caldera provista de agitador se preparó un producto de preadición de 950 partes en peso de un polipropilenglicoléter lineal de óxido propilénico y butandiol-1,4 (Indice OH 56), 50 partes en peso de un polipropilenglicoléter trifuncional (Indice OH 56,2) de óxido propilénico y trimetilolpropano, así como 15 partes en peso de estearilamida, 15 partes en peso de 2,2',6,6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida y 1.700 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, calentándose la mezcla a 95°C durante media hora. En una segunda caldera provista de agitador se preparó una mezcla de diol de 1.000 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y etandiol (Indice OH 56,1), 500 partes en peso de butandiol-1,4 y 20 partes en peso de un hollín colorante, así como 20 partes en peso de estearato de metilo. El producto de preadición se alimentó a una temperatura de 90 - 95°C, la mezcla de poliol a una temperatura de 70 - 80°C mediante bombas de engranajes a un cabezal de mezcla. De este dispositivo mezclador fluyó la mezcla reaccionante directamente a la máquina de tornillo sin-fin de dos árboles descrita en el ejemplo 1.a). Las demás condiciones del procedimiento se man

422407

-23-



5 tuvieron como en el ejemplo 1 a). La banda que salía de la tobera de ranura ancha mostraba una gran heterogeneidad y estaba cubierta de numerosas impurezas gelatinosas. La banda se desmenuzó por lo tanto en un molino cortador y se volvió a elaborar en una extrusionadora de un árbol. También la banda extrusionadora elaborada mediante este proceso, de 20 mm. de anchura y 1 mm. de espesor, tenía numerosas desigualdades y está cubierta de partículas gelatinosas. Mediante la incorporación adicional de tamices de Strainer en la extrusionadora de un sólo tornillo sin-fin se logró solo una reducida mejora de la constitución del producto.

Ejemplo 3 b): (procedimiento según la presente invención)

15 Como en el ejemplo 3 a) se preparó un producto de adición previo y una mezcla de diol y, por hora, se alimentaron al cabezal mezclador 24,65 kg. del producto de adición previo y 13,9 kg. de la mezcla de diol. La mezcla capaz de reacción pasó directamente a través de la extrusionadora descrita en el ejemplo 1 d). El tratamiento térmico y los demás
20 datos de la extrusionadora se seleccionaron como en el ejemplo 1 d). La banda, extraída con un dispositivo enrollador desde la tobera de ranura ancha a través de un baño de agua de enfriamiento, estaba homogénea y era de buena calidad superficial. El material se granuló a continuación en un molino cortador y en una extrusionadora de un tornillo sin-fin
25 se elaboró a una cinta de 20 mm. de anchura y 1 mm. de espesor. También esta cinta así obtenida estaba homogénea y mostraba un alto brillo superficial. Además, los granulados se elaboraron por moldeo por inyección a cuerpos de probetas en
30 los cuales se midieron los siguientes valores:

422407

-24-



	Resistencia a la tracción	325	kp/cm ²
	Alargamiento a la rotura	312	%
	Resistencia al ulterior rasgado	97	kp/cm
	Abrasión	42	mm ³
5	Dureza Shore A	95	
	Dureza Shore D	50	

Ejemplo 4 (Procedimiento según la presente invención)

10 En una extrusora de dos árboles con las mismas dimensiones como en el ejemplo 1 a) y con tornillos sin-fin girando en igual sentido, se montaron elementos amasadores según la figura 1 en la posición 7, 8 y 9. Esta extrusora se accionó a una velocidad de 300 r.p.m. y se calentó de la manera siguiente: zona 2 = 110°C, zona 3 = 180°C, zonas 4 y 5 = 200°C, zona 6 = 120°C. Como herramienta conformadora se empleó una placa de toberas dotada de 8 taladros de 4 mm. de diámetro. Mediante bombas de dosificación se dosificaron en el tornillo sin-fin así preparado, por minuto, los siguientes componentes:

20 276 g. de un poliéster de ácido adípico y una mezcla equimolar de butandiol-1,4 y etandiol (Índice OH 55,6, índice de acidez 0,6), 26,2 g. de butandiol-1,4, 2,7 g. de diestearilamida de la etilendiamina así como 112 g. de 4,4'-diisocianato todifenilmetano.

25 Para simplificar la dosificación se mezclaron previamente el poliéster y la diestearilamida de la etilendiamina y se calentó a 100°C. El diisocianato se bombeó como fusión de 60°C. Entre la segunda y tercera zona de amasamiento, es decir, en la zona 12 según la figura 1, se alimentaron adicionalmente 25 kg/h. de un polioximetileno usual en el merca

30

422407

-25-



do, en forma de granulado, a través de un canal vibrador (para lograr mayores cantidades de carga se podría plastificar sin embargo previamente el polioximetileno en una segunda extrusionadora abridada lateralmente y bombearle entonces en estado fundido al tornillo sin-fin de reacción). El producto extruido que salió del final de extrusionadora se retiró en forma de cordones redondos a través de una cinta de rejilla de alambre, se enfrió mediante una corriente de aire y finalmente se granuló en un granulador.

Los granulados obtenidos se elaboraron en una máquina de moldeo por inyección a probetas de ensayo. Las temperaturas de elaboración se encontraban entre 180 y 200°C.

En las barras normalizadas S 1 (según DIN 53 504), así obtenidas, se midió una resistencia a la tracción de 302 kp/cm². El alargamiento a la rotura ascendió a un 522 %. El módulo para un alargamiento del 100 % se determinó con 274 kp/cm², la dureza Shore D ascendió a 65. Para la elasticidad de rebote se midió un 45 %, la abrasión fue sólo de un 50 % de una mezcla de caucho natural de alta calidad.

Ejemplo 5 a): (Comparación)

Se procedió como en el ejemplo 1 a), con la diferencia de que por 100 g. de mezcla de poliols sólo se mezclaron 33 g. del 4,4'-diisocianatodifenilmetano. El poliuretano obtenido se granuló y se disolvió en dimetilformamida-metil etilcetona (1 : 1). La solución al 20 % obtenida contenía partes gelatinosas. Mediante aplicación de la solución sobre una placa de vidrio se obtuvo una película transparente cubierta de partículas de gel.

422407

-26-



Ejemplo 5 b): (Procedimiento según la presente invención)

5 Se procedió como en el ejemplo 1 d), pero por 100
g. de la mezcla de poliol se emplearon sólomente 33 g. de -
4,4'-diisocianatodifenilmetano. La solución preparada como -
en 5 a) estaba clara y libre de partículas gelatinosas. La -
capa de película que quedó después de la evaporación era ho-
mogénea. El elastómero de poliuretano es por lo tanto exce-
lentemente adecuado para su elaboración a partir de solucio-
nes y para el recubrimiento de sustratos.

N O T A

10
15
20
25
30
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así 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 invento corresponde a una Solicitud de Patente presen-
tada en Alemania, 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 Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE PO-
LIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de elastóme-
ros de poliuretano, por reacción de diisocianatos, compues-
tos polihidroxílicos de peso molecular 800 a 3.500 y glicoles
con un peso molecular de hasta 300, en caso dado empleando -
al mismo tiempo trioles con un peso molecular de hasta 500,
en presencia de lubricantes, en máquinas de tornillo sin-fin
autolimpiadoras, de dos árboles, con árboles sin-fin girando

422407

-27-



5 en igual sentido, a temperaturas entre 90 y 260°C y un margen de viscosidad durante la reacción en la máquina de tornillo sin-fin de aproximadamente 0,1 a 3.000 Poises; caracterizado porque para lograr un producto final homogéneo, libre de nudos, la fase de reacción crítica, en la que la mezcla de reacción presenta una fuerte pegajosidad y una viscosidad en la zona de 200 a 700 Poises, pasa por una zona del tornillo sin-fin con elementos amasadores de mezcla intensa a frecuencias de hasta unos 15 Hertz y con un gradiente de velocidad en la holgura radial, entre la cresta y la pared de la corona, de mas de 2.000 l/seg.

10
15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto se conforma al final de la máquina a extrusionados, tubos flexibles, tubos, envoltentes de cable, bandas, placas, láminas, etc.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como lubricante se emplea un 0,3 a 5 % en peso (referido al poliuretano) de derivados de ácidos grasos con mas de 12 átomos de carbono.

20 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque como diisocianatos se emplean productos de adición previa que llevan grupos isocianato de diisocianatos monómeros y compuestos polihidroxílicos de peso molecular 800 a 3.500.

25 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de disolventes orgánicos inertes.

30 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los compuestos de reacción se mezclan previamente en una cámara mezcladora agitada, de peque-

MS

422407



-28-

ño volumen, directamente anteconectada a la máquina de tornillo sin-fin.

5 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los componentes de reacción se mezclan previamente en una tobera mezcladora anteconectada directamente a la máquina de tornillo sin-fin.

10 8ª.- Procedimiento según la reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los componentes de reacción se alimentan independientemente en uno ó varios lugares a la máquina de tornillo sin-fin y sólo en la máquina de tornillo sin-fin se reunen y se mezclan.

15 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el transporte de la sustancia reaccionante a través de la zona de amasamiento, que se encuentra en la zona del estado de reacción crítico, se produce mediante una zona de tornillo de paso sin-fin dispuesta delante.

20 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el transporte de la sustancia reaccionante a través de la zona mezcladora, que se encuentra al principio de la máquina, se produce por el desplazamiento en forma de escalera helicoidal, similar a un paso de rosca de los discos amasadores.

25 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el transporte de la sustancia reaccionante a través de la zona de amasamiento, que se encuentra al principio de la máquina, se efectúa por una presión - previa de líquido a generar por las bombas de dosificación.

30 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción de los componentes se -

422407

-29-



efectúa en una máquina de tornillo sin-fin de dos árboles - con holguras radiales lo mas pequeñas posibles en la sección de reacción y por el contrario holguras radiales mas grandes entre el tornillo y la carcasa en la zona de extrusión.

5
13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción de los componentes a un producto libre de nudos se efectúa en una máquina de tornillos sin-fin autolimpiadora, de dos árboles, de giro rápido, con elementos amasadores en la fase de reacción crítica y el
10 resto de la reacción y la expulsión de la fusión terminada a través de una herramienta conformadora mediante un tornillo sin-fin de un sólo árbol de giro lento conectado directamente a continuación.

14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15
13, caracterizado porque en la máquina de tornillo sin-fin, durante ó después de la reacción, se mezcla el producto con colorantes ó aditivos, tales como lubricantes ó bien agentes de separación, materiales de carga ó bien de refuerzo ó agentes termoplásticos.

20
15ª.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

18 ENE. 1974
Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

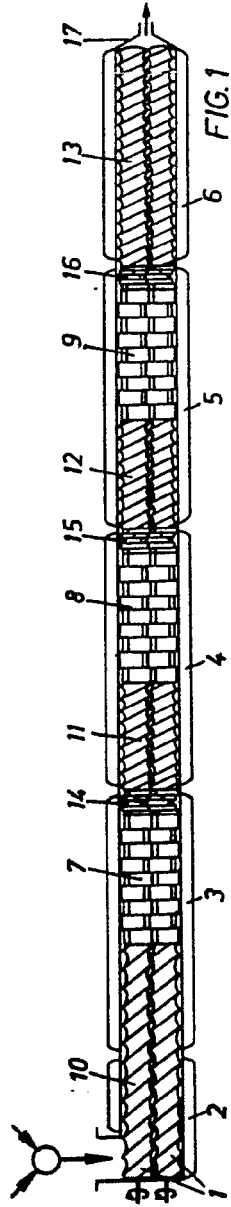
J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Firmado: L. Goeth-Fernández

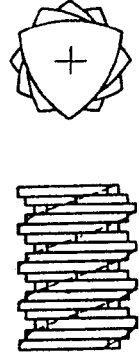
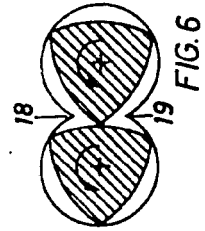
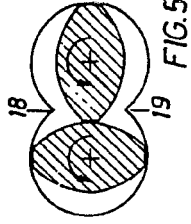
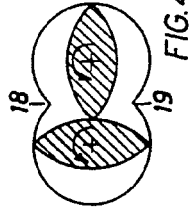
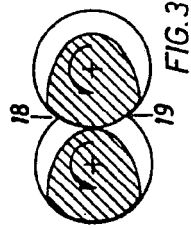
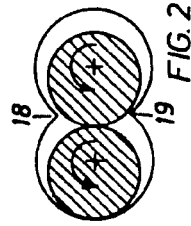


422407

422407



ERCA
VAL

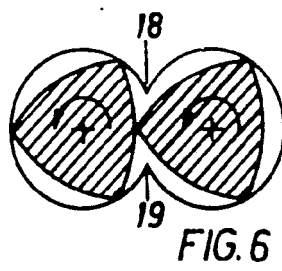
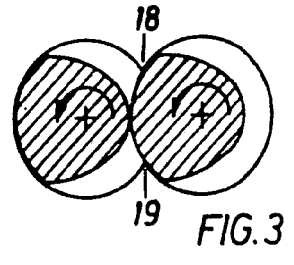
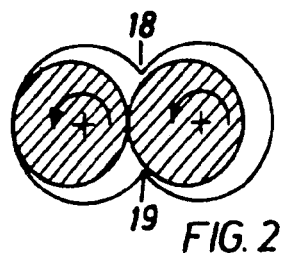
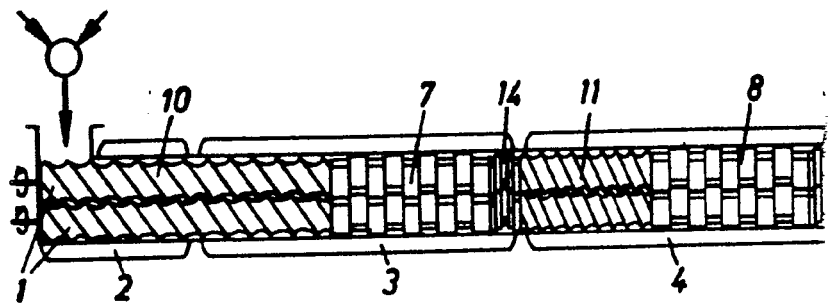


Inventor: M. M. M. M.

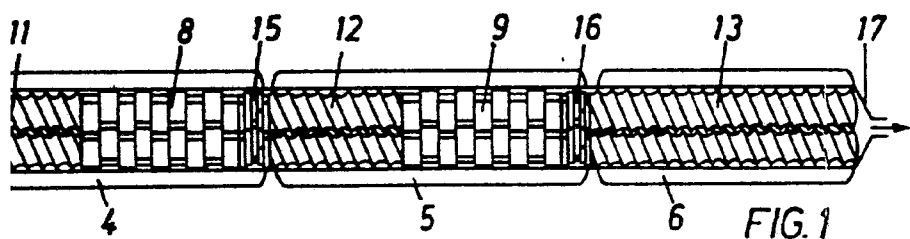
J. C. DE LA ROSA V. MOJET
P. ERCAVALLO L. GUERRA FERRER

[Handwritten signature]

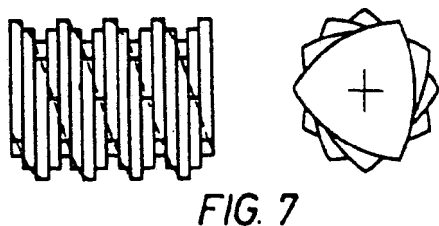
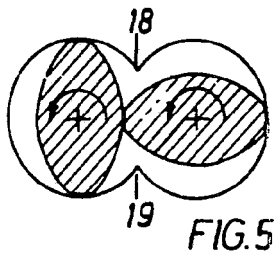
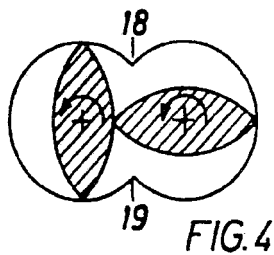
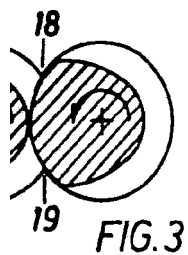
422407



422407



ESCALA
VARIABLE



Madrid a 15 de Mayo 1974

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
p. Firmado: L. Gasta Fernández