



30

423396

P.- 56.847
K 808 SPA

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holan-
da

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE POLIU
RETANO"

(Clase Internacional C08g)

16-3-74.



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar productos de poliuretano, los cuales pueden ser productos de poliuretano compactos o productos de poliuretano de espuma microalveolar, a partir de cuasi-prepolímeros de hidroxilo y cuasi-prepolímeros de isocianato (algunas veces denominados también semi-prepolímeros).

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para preparar productos de poliuretano comprende hacer reaccionar

- (a) un cuasi-prepolímero de isocianato que comprende una composición preparada a partir de un di-isocianato, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 100 a 500, y un dialcohol de peso molecular elevado, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 500 a 4.500, en el cual la cantidad de di-isocianato es de 3 a 12 moles por mol de dialcohol de peso molecular elevado, con
- (b) un cuasi-prepolímero de hidroxilo que comprende una composición preparada a partir de
 - (i) un prepolímero verdadero de isocianato preparado a partir de un di-isocianato, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 100 a 500, y un dialcohol

16-3-74.



5 de peso molecular elevado que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 500 a 4.500, en el que la cantidad de di-isocianato está comprendida entre 1,8 y 2,2 moles por mol de dialcohol de peso molecular elevado, y

10 (ii) un dialcohol de peso molecular bajo, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 60 a 250, en el que la cantidad de dialcohol de peso molecular bajo está comprendida entre 4 y 17 moles por mol de dialcohol de peso molecular elevado utilizado para preparar el prepolímero verdadero de isocianato,

15 donde la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato superior a 100 e inferior a 115.

20 Los productos de poliuretano preparados de acuerdo con el procedimiento arriba indicado pueden ser compactos (esto es, no alveolares) o estar constituidos por una espuma microalveolar, y pueden ser termo plásticos y elastómeros.

25 La mezcla de reacción tiene un índice de isocianato preferido no inferior a 101 y, más preferiblemente, comprendido entre 101 y 105. El índice de isocianato de la mezcla de reacción se refiere al índice de

16-3-74.



isocianato basado en el total de compuestos que contienen grupos hidroxilo y de compuestos que contienen grupos isocianato que se utilizan para formar la mezcla de reacción.

5 Los dos cuasi-prepolímeros para uso en el procedimiento arriba indicado se pueden preparar por procedimientos en una sola etapa o en dos etapas, preferiéndose los primeros.

10 En el procedimiento en dos etapas para la preparación del cuasi-prepolímero de isocianato, se hacen reaccionar aproximadamente 2 moles de di-isocianato con aproximadamente 1 mol de dialcohol de peso molecular elevado (de aquí en adelante se hace referencia a este producto de la primera etapa como un prepolímero
15 verdadero de isocianato, y dicho producto se caracteriza por tener grupos isocianato terminales), lo que va seguido por la adición de una cantidad comprendida entre 1 y 10 moles, preferiblemente entre 2 y 4 moles, de di-isocianato por mol de dialcohol de peso molecular
20 elevado utilizado para preparar el prepolímero verdadero de isocianato. Se hace referencia al producto final como un cuasi-prepolímero de isocianato.

25 La primera etapa del procedimiento en dos etapas arriba indicado se lleva a cabo del modo más adecuado a una temperatura superior al punto de fusión del

16-3-74.



80 MAR

di-isocianato. Sin embargo, para controlar el procedimiento, así como por razones de economía, las temperaturas no deben elevarse mucho por encima de dicho punto de fusión. Por regla general, no es necesario emplear temperaturas situadas más de 50°C o incluso más de 20°C por encima de dicho punto de fusión. Generalmente se ha encontrado que son adecuadas temperaturas situadas menos de 10°C o incluso menos de 5°C por encima de dicho punto de fusión. La reacción se lleva a cabo, preferiblemente, en ausencia de disolventes y/o diluyentes. Además, la reacción se lleva a cabo, preferiblemente, en condiciones sustancialmente anhidras, es decir, que se excluye el agua de la mezcla de reacción en tal proporción que la reacción transcurra esencialmente entre los grupos hidroxilo y los grupos isocianato (o isotiocianato). Por regla general, en tal caso el contenido de agua en la mezcla de reacción puede ser hasta un 0,1% en peso referido a la mezcla de reacción. Cuando está presente en la mezcla de reacción una cantidad mayor de agua, p.ej., hasta aproximadamente 0,5% en peso, esto conduce a un prepolímero "ramificado con agua". La reacción se lleva a cabo convenientemente en una atmósfera de gas inerte seco, p.ej., nitrógeno o dióxido de carbono, y, si se desea, a presión reducida. Se puede añadir un catalizador, pero, por regla general, se ha

25
16-3-74.



encontrado preferible evitar el empleo de catalizadores, dado que dicho empleo tiende a conducir a estructuras moleculares menos regulares y, por consiguiente, a propiedades menos favorables de los productos de poliureta
5 no finales.

La segunda etapa del procedimiento anterior en dos etapas se lleva a cabo del modo más conveniente por agitación del di-isocianato adicional en el prepolímero verdadero de isocianato a una temperatura
10 elevada.

En el procedimiento preferido en una sola etapa para la preparación del cuasi-prepolímero de isocianato, se añaden de 3 a 12 moles, preferiblemente de 4 a 6 moles, de di-isocianato a aproximadamente 1 mol
15 de dialcohol de peso molecular elevado. Se hace referencia al producto final como un cuasi-prepolímero de isocianato.

El procedimiento en una sola etapa se lleva a cabo adecuadamente en las mismas condiciones que
20 se han descrito arriba para la preparación del prepolímero verdadero de isocianato.

Tanto si se utiliza un procedimiento en una sola etapa o un procedimiento en dos etapas para la preparación del cuasi-prepolímero de hidroxilo, es necesario en primer lugar preparar un producto (al que de
25

16-3-74.



5 aquí en adelante se hace referencia como un prepolímero verdadero de isocianato) por reacción de una cantidad comprendida entre 1,8 y 2,2 moles de di-isocianato con 1 mol de dialcohol de peso molecular elevado. De hecho, puede utilizarse el prepolímero de isocianato preparado en la primera etapa del procedimiento en dos etapas para la preparación del cuasi-prepolímero de isocianato. Las condiciones para la preparación del prepolímero verdadero de isocianato pueden ser las mismas que se han descrito anteriormente en esta memoria.

10 En el procedimiento en dos etapas para la preparación del cuasi-prepolímero de hidroxilo, se hacen reaccionar aproximadamente 2 moles de dialcohol de peso molecular bajo con el prepolímero verdadero de isocianato (a este producto de la primera etapa se hace referencia de aquí en adelante como un prepolímero verdadero de hidroxilo y dicho producto se caracteriza por tener grupos hidroxilo terminales), lo que va seguido por la adición de una cantidad comprendida entre 2 y 15 moles de dialcohol de peso molecular bajo (el número de moles de dialcohol de peso molecular bajo está referido a cada mol de dialcohol de peso molecular elevado utilizado en la preparación del prepolímero verdadero de isocianato).

25
16-3-74.

La primera etapa del procedimiento en dos



etapas arriba indicado se inicia convenientemente por
 un calentamiento suave, p.ej. a una temperatura compren-
 dida entre 25º y 100ºC, preferiblemente entre 30º y
 75ºC, más preferiblemente entre 40º y 60ºC, y especial-
 5 mente a una temperatura de aproximadamente 50ºC. Como
 la reacción es exotérmica, se producirá un aumento de
 temperatura tan pronto como se inicia la reacción. Pre-
 feriblemente, no se permite que la temperatura se eleve
 hasta valores tan altos como 150ºC, prefiriéndose tempe-
 10 raturas comprendidas entre 50 y 100ºC y, en especial,
 comprendidas entre 60 y 85ºC. Son muy adecuadas las tem-
 peraturas de aproximadamente 75ºC.

La segunda etapa del procedimiento en dos
 etapas arriba indicado se lleva a cabo del modo más ade-
 15 cuado agitando el dialcohol adicional de peso molecular
 bajo en el prepolímero verdadero de hidroxilo a una tem-
 peratura elevada.

En el procedimiento preferido en una sola
 etapa para la preparación del cuasi-prepolímero de hi-
 20 droxilo, se añaden de 4 a 17 moles, preferiblemente de
 5 a 9 moles, de dialcohol de peso molecular bajo al pre-
 polímero verdadero de isocianato (el número de moles de
 dialcohol de peso molecular bajo se refiere a cada mol
 de dialcohol de peso molecular elevado utilizado en la
 25 preparación del prepolímero verdadero de isocianato).

16-3-74.



El procedimiento en una sola etapa se lleva a cabo adecuadamente en las mismas condiciones que se han descrito arriba para la preparación del prepólímero verdadero de hidroxilo.

5 Se prefiere preparar los productos de poliuretano a partir de un cuasi-prepolímero de isocianato y un cuasi-prepolímero de hidroxilo, donde ambos prepolímeros se han preparado por procedimientos de una sola etapa, ya que tales prepolímeros poseen ventajas para su elaboración comparados con los preparados por procedimientos en dos etapas.

10 Puede ser deseable añadir un modificador de viscosidad, el cual puede tomar parte o no en la reacción de formación del producto de poliuretano, bien sea al cuasi-prepolímero de isocianato o al cuasi-prepolímero de hidroxilo. En la práctica, se prefiere añadir un poli-tetrahidro-furano (p.ej. "Polymeg" 650, de Quaker Oats Limited) al cuasi-prepolímero de hidroxilo. Una cantidad adecuada es de 0,5 a 1,5 moles por cada mol de dialcohol de peso molecular elevado presente en el cuasi-prepolímero de hidroxilo.

15 Cuando se utiliza el procedimiento de la presente invención para preparar productos de poliuretano de espuma microalveolar, es necesario incluir un agente de soplado en el cuasi-prepolímero de hidroxilo

25
16-3-74.



y/o en el cuasi-prepolímero de isocianato, o bien añadir por separado un agente de soplado a la mezcla de reacción. El agente de soplado puede ser un hidrocarburo halogenado volátil, tal como triclorofluorometano, pero preferiblemente es agua. Por regla general, se mezcla previamente agua con el cuasi-prepolímero de hidroxilo en una cantidad comprendida entre 0,5 y 1,0 partes por cada 100 partes de cuasi-prepolímero de hidroxilo, cuasi-prepolímero de isocianato y otros aditivos, p.ej., modificador de viscosidad, en caso de que existan. Puede ser deseable también mezclar previamente el cuasi-prepolímero de hidroxilo con un agente tensioactivo de aceite de silicona para la preparación de productos de poliuretano de espuma microalveolar.

15 Cuando se está utilizando el procedimiento de la presente invención para preparar productos de poliuretano compactos, es deseable mezclar previamente el cuasi-prepolímero de hidroxilo con un antioxidante y/o otros sistemas estabilizadores.

20 Asimismo, cuando se preparan productos de poliuretano compactos, se ha encontrado que las propiedades de los productos son más uniformes y constantes cuando se ejerce un cizallamiento constante durante la gelificación del producto de poliuretano. Un régimen de cizallamiento preferido está comprendido den-

25
16-3-74.



8017

tro del intervalo que va desde 100 a 10.000 seg⁻¹. La gelificación se puede llevar a cabo en un extrusor o en un plastógrafo Brabender.

5 Tanto si el procedimiento de la presente invención se utiliza para preparar productos de poliuretano de espuma microalveolar o compactos, es usual incluir en la mezcla de reacción, preferiblemente por mezclado previo con el cuasi-prepolímero de hidroxilo, componentes auxiliares tales como catalizadores de poliuretanos, tales como aminas terciarias y/o compuestos de organoestaño; plastificantes, tales como "Linevcl" 79P; agentes colorantes; y cargas.

15 Cuando se preparan productos de poliuretano de acuerdo con la presente invención, es deseable que el cuasi-prepolímero de isocianato, el cuasi-prepolímero de hidroxilo y otros aditivos, en caso de que existan éstos, se mezclen íntimamente. Por regla general es muy efectivo el mezclado en un tambor. Sin embargo, en muchos casos es más adecuado el mezclado en un dispositivo de vertido, de colada o de pulverización, en especial cuando dicho dispositivo se emplea para aplicar las mezclas a una superficie o introducirlas en un molde, verificándose la reacción predominantemente después de la aplicación a la superficie o la introducción en el molde, y como máximo sólo en una menor proporción en

25
16-3-74.



una etapa previa.

5 Cuando se hace uso de tales dispositivos de vertido, de colada o de pulverización, se tropieza con dificultades en lo que se refiere a la dosificación y al mezclado adecuado cuando las viscosidades de las dos sustancias reaccionantes difieren mucho una de otra. Es deseable que la proporción de mezclado en volumen sea aproximadamente de 1:1 (de los cuasi-prepolímeros, con inclusión de los aditivos contenidos en ellos).

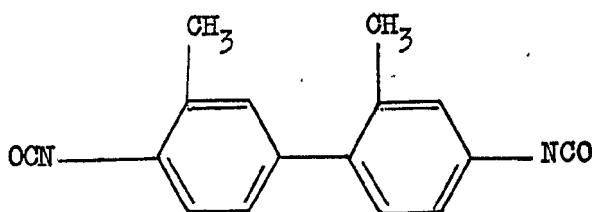
10 Tanto el cuasi-prepolímero de hidróxilo como el cuasi-prepolímero de isocianato son líquidos muy viscosos a la temperatura ambiente y ambos se calientan preferiblemente, antes de hacerlos reaccionar juntos, a temperaturas tales que posean viscosidades similares. Preferiblemente, el cuasi-prepolímero de isocianato se calienta a una temperatura comprendida entre 15 25^o y 50^oC, y el cuasi-prepolímero de hidróxilo se calienta a una temperatura comprendida entre 35^o y 65^oC. Los cuasi-prepolímeros calentados se hacen reaccionar 20 después para formar productos de poliuretano, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 25^o y 100^oC.

25 El di-isocianato, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 100 a 500, preferiblemente desde 150 a 300, que se
16-3-74.



utiliza para preparar tanto el cuasi-prepolímero de isocianato como el prepolímero verdadero de isocianato, puede ser el mismo o diferente, y puede ser cualquier hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o mixto que esté sustituido con di-isocianato. Pueden estar presentes otros sustituyentes además de los dos grupos isocianato, con tal, por supuesto, que ninguno de tales sustituyentes interfiera con la reacción que conduce a la formación del poliuretano. Di-isocianatos particularmente adecuados incluyen, p.ej., 4,4¹-metilendifenil-di-isocianato (con los grupos isocianato en las posiciones para-), di-isocianato de toluidina, que tiene la fórmula siguiente:

15



20

di-isocianato de tolueno, que usualmente es una mezcla de los isómeros 2,4- y 2,6-, y di-isocianato de naftaleno, usualmente sólo el isómero 1,5-, o predominando dicho isómero en cualquier proporción. Tanto el cuasi-prepolímero de isocianato como el prepolímero verdadero de isocianato se pueden preparar a partir de mezclas

25

16-3-74.



de isocianatos diferentes.

El dialcohol de peso molecular elevado, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 500 a 4.500, preferiblemente desde 500 a 2.500, que se utiliza para preparar tanto el cuasi-prepolímero de isocianato como el prepolímero verdadero de isocianato, puede ser el mismo o diferente. Tanto el cuasi-prepolímero de isocianato como el prepolímero verdadero de isocianato se pueden preparar a partir de mezclas de dialcoholes de peso molecular elevado diferentes. Entre los dialcoholes de peso molecular elevado, se prefieren aquéllos que son polímeros o copolímeros de etilenglicol, 1,2-propano-diol y 1,4-butano-diol. Esto significa que los dialcoholes de peso molecular elevado son poliéteres lineales que tienen dos grupos hidroxilo en los extremos de la cadena, o derivados de tales poliéteres lineales que tienen grupos metilo o etilo como sustituyentes en la totalidad o en parte de los radicales constituyentes. La presencia de tales sustituyentes en los extremos de la cadena puede ser causa de que uno o ambos grupos hidroxilo sean de naturaleza secundaria en lugar de primaria. La disposición de los sustituyentes en la molécula del polímero puede ser isotáctica o sindiotáctica, por lo que los polímeros en cuestión pueden cristalizar con facilidad.

16-3-74.



5 cilidad. Sin embargo, los polímeros atácticos no cristalinos con una distribución más o menos desordenada y no estereoespecífica de los sustituyentes se producen, por regla general mucho más fácilmente y, por tanto, de un modo mucho más económico.

Entre los poliéteres que se acaban de considerar, se prefieren los poli-1,2-propanodiolos y los poli-1,4-butanodiolos, es decir los homopolímeros de 1,2-propanodiol y de 1,4-butanodiol, respectivamente.

10 Los últimos tienen cadenas rectas sin sustituyentes metilo o etilo y grupos hidroxilo primarios en los extremos de las cadenas. En cambio, los poli-1,2-propanodiolos tienen sustituyentes metilo. Cuando se producen de la manera que es normal para la obtención de pesos mole

15 culares comprendidos dentro del intervalo deseado en relación con la presente invención, la distribución de los grupos metilo es atáctica, y los grupos hidroxilo de los extremos de la cadena son predominantemente, o incluso de un modo prácticamente total, de naturaleza se-

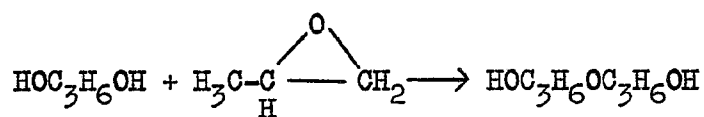
20 cundaria. El procedimiento de producción normal, al que se acaba de hacer referencia, el cual es lo bastante atractivo económicamente para ser empleado en una escala industrial, consiste en la polimerización de óxido de propileno, requiriéndose una pequeña cantidad de propi-

25 lenglicol para que se inicie la formación de la cadena

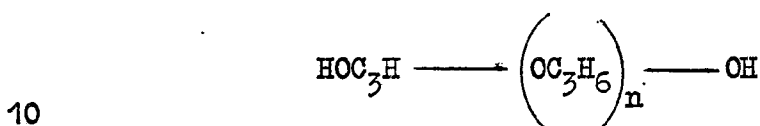
16-3-74.



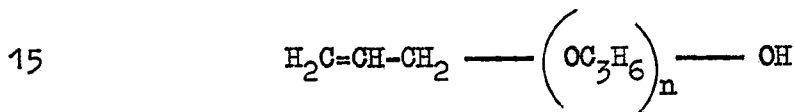
de acuerdo con la ecuación de reacción:



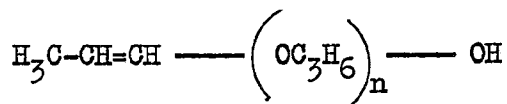
5 Puede tener lugar entonces una adición ulterior de óxido de propileno, con lo que se forman cadenas de poliéteres de la fórmula general:



en la cual n es un número entero. No obstante, se ha encontrado que en general se forman también cadenas de poliéteres de las fórmulas generales:



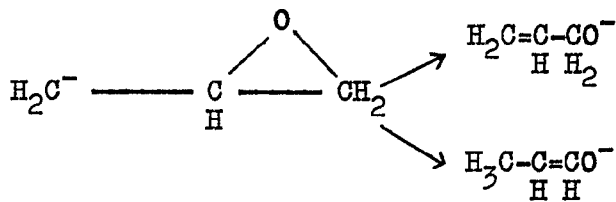
o



20 (las denominadas "forma alilo" y "forma propenilo", respectivamente). Como explicación de este efecto, se ha propuesto que las cadenas en cuestión no se inician a partir de una molécula de propilenglicol, sino de un ion formado a partir del óxido de propileno que está
25 sometido a reordenamiento desmotrópico.

16-3-74.

30



5

10

15

20

25

16-3-74.

El ion original se forma a partir del óxido de propileno, por el hecho de que se separa del mismo un protón y se fija a un ion hidroxilo presente en el medio de reacción. Los iones que comprenden dobles enlaces olefínicos pueden formar iones mayores junto con una o más moléculas de óxido de propileno, y finalmente se apoderan de nuevo de un protón, o bien pueden apoderarse primero de un protón y reaccionar después con óxido de propileno.

El dialcohol de peso molecular bajo, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 60 a 250, preferiblemente desde 60 a 128, que se utiliza para preparar el cuasi-prepolímero de hidroxilo a partir del prepolímero verdadero de isocianato, incluye alcoholenglicoles así como polímeros y/o copolímeros de los mismos de peso molecular bajo. Como ejemplos de tales dialcoholes se pueden citar etilenglicol, 1,2-propenodiol y su isómero de posición 1,3, designado usualmente por el nombre de trimetilenglicol, y los diversos dialcoholes derivados de n-butá



no e isobutano, en particular 1,4-butanodiol, el cual puede denominarse también tetrametilenglicol.

5 Preferiblemente, el peso molecular medio numérico de los productos de poliuretano preparados por el procedimiento de la presente invención está comprendido dentro del intervalo que va desde 20.000 a 200.000, siendo el más preferido el intervalo comprendido entre 30.000 y 100.000. Como los grupos hidroxilo terminales tienden a producir un efecto desfavorable sobre la resistencia del producto, es necesario favorecer la formación de cadenas de polímero con grupos isocianato terminales, y de acuerdo con el procedimiento de la presente invención la mezcla de reacción debe tener un índice de isocianato superior a 100 e inferior a 115. Cuando se utilizan proporciones aproximadamente equimolares de las dos sustancias reaccionantes (es decir, para un índice de isocianato de 100) hay muchas probabilidades de que la formación de moléculas de cadena larga que tienen grupos hidroxilo terminales se produzca en una proporción indeseable.

10

15

20

Se considera que se forman dominios en los productos de poliuretano preparados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. En relación con esto, se puede hacer referencia a un documento publicado por J.A. Koutsky y otros en J. Polymer Science,

25

16-3-74.



30

Section B, Polymer Letters, Vol. 8, páginas 353-359
(1970). Los dominios que se acaban de mencionar, proporcionan el grado deseado de rigidez, mientras que las partes de las cadenas moleculares que conectan dichos dominios proporcionan el grado deseado de flexibilidad y extensibilidad. Como las fuerzas de unión existentes en los dominios no son de naturaleza química, contrariamente a los puentes formados por los agentes de reticulación, la estructura de los poliuretanos se puede desmoronar por calentamiento. Esto significa que los productos son termoplásticos, lo cual es muy ventajoso para la recuperación y la reutilización de los productos de poliuretano a partir de artículos que han perdido su utilidad, p.ej., debido al uso. Se requiere una cierta regularidad de la estructura de la cadena molecular como condición para la formación en gran escala de productos de poliuretano que contengan dominios como los arriba indicados. Por otra parte, no se requiere estrictamente la ausencia completa de reticulación y/o ramificación. De acuerdo con ello, el alcance de la presente invención no debe considerarse limitado por la exclusión de todos aquellos procedimientos que conduzcan a la formación de productos de poliuretano con cierto grado de reticulación y/o ramificación.

25

Los productos de poliuretano compactos,

16-3-74.



que pueden ser termoplásticos y elastómeros, que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento de la invención, pueden elaborarse además de la misma manera que los materiales de caucho convencionales. Pueden añadirse
5 se aceites extendedores, así como otros materiales semejantes al caucho. Se puede emplear un equipo de tratamiento convencional, con inclusión de molinos de mezcla
do, mezcladores Banbury, extrusores y equipo de calandrado. El moldeo puede efectuarse mediante, por ejemplo,
10 moldeo a presión y moldeo por inyección. Los productos se pueden utilizar en adhesivos, en particular en adhesivos basados en disolventes. Los adhesivos pueden ser
adhesivos sensibles a la presión o adhesivos de contacto. Sus soluciones se pueden emplear para fines de recubrimiento.
15 La aplicación es posible tanto por recubrimiento mediante rodillo como por pulverización. Dichos productos se pueden emplear además como modificadores de termoplásticos, con inclusión de polietileno y polipropileno, así como de betún. Son adecuados como materiales de empaquetado, p.ej., para equipo médico y para
20 alimentos. Se pueden elaborar para formar hojas útiles para la producción de numerosas clases de objetos. Las hojas se pueden emplear también para refuerzo de otros materiales, p.ej. para refuerzo de losetas para alfombras de fieltro. Por regla general, son adecuados para
25

16-3-74.



5 todas las aplicaciones en el campo del caucho convencio-
nal donde pueden conseguirse ventajas económicas debido
a su elaboración más eficiente y a la ausencia de vulca-
nización. Los artículos que se pueden fabricar adecuada-
mente a partir de los elastómeros de poliuretano inclu-
yen, p.ej., esterillas, p.ej. esterillas para platos gi-
radiscos de gramófonos y esterillas de baño, neumáticos
10 para coches de juguete, ventosas de aspiración, gomas
de borrar, cubiertas contra el polvo, pulverizadores de
turbulencia para grifos, ampollas para cuentagotas, rue-
das para uso doméstico y en hospitales, gafas para es-
quiar, máscaras de seguridad, clavijas eléctricas, ta-
cos de almohadillado para matraces de vacío, perchas pa-
15 ra chaquetas, imanes flexibles, tubos de ácido para ba-
terías, recubrimientos para volantes de dirección de
automóviles, y soportes para pelucas. Se comprenderá
que esta lista no es en modo alguno exhaustiva.

20 Tiene gran importancia el empleo de pro-
ductos de poliuretano, tanto microalveolares como com-
pactos, en la producción de calzado. Pueden fabricarse
zapatos y botas enteramente o predominantemente de ta-
les productos de poliuretano, pero también a base de
otros materiales, p.ej., lona, recubiertos con ellos.
Adicionalmente, se pueden utilizar productos de poliure-
25 tano como materiales para la fabricación de piezas para

16-3-74.



calzado tales como suelas, tacones o tapas de tacón.

La invención se ilustrará a continuación por los Ejemplos que siguen.

EJEMPLO 1

5 Preparación de cuasi-prepolímero de isocianato (proce-
dimiento en dos etapas)

Se hizo reaccionar polipropilenglicol (P.M. 1500, 1,0 moles) con 4,4¹-metilen-difenil-di-isocianato (2,0 moles) a 80°C durante 3 a 5 horas para formar un prepolímero de isocianato verdadero. Se añadieron luego 3,0 moles adicionales del di-isocianato al prepolímero verdadero de isocianato. El cuasi-prepolímero de isocianato así formado se estabilizó con 0,05% en peso de cloruro de benzoílo.

15 EJEMPLO 2

Preparación de cuasi-prepolímero de isocianato (proce-
dimiento en una etapa)

Se hizo reaccionar polipropilenglicol (P.M. 1500; 1,0 moles) con 4,4¹-metilen-difenil-di-isocianato (5,0 moles) a 80°C durante 3 a 5 horas. El cuasi-prepolímero de isocianato así formado se estabilizó con 0,05% en peso de cloruro de benzoílo.

EJEMPLO 3

25 Preparación de cuasi-prepolímero de hidroxilo (proce-
dimiento en dos etapas)

16-3-74.



(i) Se hizo reaccionar polipropilenglicol (P.M. 1500; 1,0 moles) con 4,4¹-metileno-difenil-di-isocianato (2,0 moles) a 80°C durante 3 a 5 horas para formar un prepolímero verdadero de isocianato (i).

5 (ii) El prepolímero verdadero de isocianato (i) se hizo reaccionar luego con butano-1,4-diol (2 moles por cada mol de polipropilenglicol utilizado para preparar el prepolímero verdadero de isocianato (i)), a fin de formar un prepolímero verdadero de hidroxilo.

10 (iii) Se añadieron luego 5 moles de butano-1,4-diol al prepolímero verdadero de hidroxilo (por cada mol de polipropilenglicol utilizado para preparar el prepolímero verdadero de isocianato (i)) a fin de formar un cuasi-prepolímero de hidroxilo.

15 EJEMPLO 4

Preparación de cuasi-prepolímero de hidroxilo (procedimiento en una etapa)

(i) Se preparó un prepolímero verdadero de isocianato (i) de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 3(i).

20 (ii) Se añadieron luego 7 moles de butano-1,4-diol al prepolímero verdadero de isocianato (i) (por cada mol de polipropilenglicol utilizado para el prepolímero verdadero de isocianato (i)) a fin de formar un cuasi-prepolímero de hidroxilo.

25

16-3-74.

20



EJEMPLO 5

Preparación de productos de poliuretano de espuma microalveolar

5 (i) Se preparó espuma de poliuretano microalveolar por mezclado del cuasi-prepolímero de isocianato, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, con el cuasi-prepolímero de hidroxilo, preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, en una proporción en peso de aproximadamente 1,5:1 y a viscosidades iguales de aproximadamente
10 1000 centipoises. Antes del mezclado, el cuasi-prepolímero de hidroxilo se mezcló con 1 mol de politetrahidro furanodiol "Polymeg" 650 (P.M. 650; fabricado por Quaker Oats Ltd.) por cada mol de polipropilenglicol contenido
15 en el cuasi-prepolímero de hidroxilo; 1 parte por cien de aceite de silicona, 0,075 partes por cien de trietilendiamina, 0,045 partes por cien de dilaurato de dibutil-estaño y 1,5 partes por cien de Zusatzmittel S19 (que contiene aproximadamente 50% de agua; fabricado por Bayer). Las partes por cien están basadas en el peso total de cuasi-prepolímero de isocianato, cuasi-prepolímero
20 de hidroxilo y "Polymeg" 650. El índice de isocianato de la mezcla de reacción era aproximadamente 102.

(ii) Se preparó espuma de poliuretano microalveolar de una manera similar a la descrita en (i) arriba, excepto que se utilizaron el cuasi-prepolímero
25

16-3-74.



39

de isocianato, preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, y el cuasi-prepolímero de hidroxilo, preparado de acuerdo con el Ejemplo 4. Algunas propiedades de la espuma así preparada se dan en la Tabla 1.

5 EJEMPLO 6

Preparación de productos de poliuretano compactos

(i) Se preparó poliuretano compacto por mezclado del cuasi-prepolímero de isocianato, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, con el cuasi-prepolímero de hidroxilo, preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, en una relación en peso de aproximadamente 1,5:1 y para viscosidades iguales de aproximadamente 1000 centipoises. Antes del mezclado, el cuasi-prepolímero de hidroxilo se mezcló con 1 mol de "Polymeg" 650 (véase Ejemplo 5 (i)), 5 partes por cien de plastificante no reactivo, 0,075 partes por cien de trietilendiamina y 0,045 partes por cien de dilaurato de dibutil-estaño. Se llevó a cabo una gelificación dinámica en un plastógrafo Brabender a 100°C y para una velocidad de rotor de 5,9 rad/seg. El caucho termoplástico obtenido se batió a 170-180°C y se prensó a 160-170°C.

Las partes por cien están basadas en el peso total de cuasi-prepolímero de isocianato, cuasi-prepolímero de hidroxilo y "Polymeg" 650. El índice de isocianato de la mezcla de reacción era aproximadamente

16-3-74.



102.

(ii) Se preparó un producto de poliuretano compacto de una manera similar a la indicada en (i) arriba, excepto que se utilizaron el cuasi-prepolímero de isocianato, preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, y el cuasi-prepolímero de hidroxilo, preparado de acuerdo con el Ejemplo 4. Algunas propiedades del producto de poliuretano compacto termoplástico así obtenido se dan en la Tabla 1.

16-3-74.

TABLA 1

Propiedad	Producto de poliuretano de espuma microalveolar (1 semana después de la preparación)	Producto de poliuretano compacto (1 semana después de la preparación)
Densidad (kg/m ³)	550 - 600	1150
Dureza (Shore A)	60 - 70	75 - 85
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	50 - 60	200 - 400
Alargamiento a la rotura (%)	450	500 - 700
Módulo 100%	21	-
Módulo 300%	-	100 - 120



30 MAR 1974



REIVINDICACIONES

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:

5

1ª.- Un procedimiento para preparar productos de poliuretano, que comprende hacer reaccionar:

10

(a) un cuasi-prepolímero de isocianato que comprende una composición preparada a partir de un di-isocianato, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 100 a 500, y un dialcohol de peso molecular elevado comprendido dentro del intervalo que va desde 500 a 4500, en el que la cantidad de di-isocianato es de 3 a 12 moles por mol de dialcohol de peso molecular elevado, con (b) un cuasi-prepolímero de hidroxilo que comprende una composición preparada a partir de

15

(i) un prepolímero verdadero de isocianato preparado a partir de un di-isocianato, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 100 a 500, y un dialcohol de peso molecular elevado que tie

19

16-3-74.

mce



30 MAR 1974

ne un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 500 a 4500, en el que la cantidad de di-isocianato es de 1,8 a 2,2 moles por mol de dialcohol de peso molecular elevado, y (ii) un dialcohol de peso molecular bajo, que tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 60 a 250, en el que la cantidad de dialcohol de peso molecular bajo es de 4 a 17 moles por mol de dialcohol de peso molecular elevado utilizado para preparar el prepolimero verdadero de isocianato, en el que la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato superior a 100 e inferior a 115.

2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el que la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato comprendido entre 101 y 105.

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a o 2^a, en el que el cuasi-prepolimero de isocianato se prepara por un procedimiento de una sola etapa, que comprende añadir de 3 a 12 moles de di-isocianato a 1 mol de dialcohol de peso molecular elevado.

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3^a, en el que la cantidad de di-isocianato es de 4 a 6 moles.

5^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual

25
16-3-74.

MCE

30 M.



quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cuasi-prepolímero de hidroxilo se prepara en un procedimiento de una sola etapa, que comprende añadir de 4 a 17 moles de dialcohol de peso molecular bajo al prepolímero verdadero de isocianato por cada mol de dialcohol de peso molecular elevado utilizado para preparar el prepolímero verdadero de isocianato.

5
6a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5a, en el que la cantidad de dialcohol de peso molecular bajo es de 5 a 9 moles.

7a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de poliuretano microalveolar, en el que se incluye agua en la mezcla de reacción.

15
8a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7a, en el que la cantidad de agua es de 0,5 a 1,0 partes por cada 100 partes de (a) y (b).

9a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el politetrahidrofuranodiol se mezcla previamente con el cuasi-prepolímero de hidroxilo.

20
10a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, o con la reivindicación 9a, para la preparación de poliuretano compacto, en el que la gelificación del producto de poliureta

25
16-3-74.

ME



no se lleva a cabo a una intensidad de cizallamiento comprendida dentro del intervalo que va desde 100 a 10000 seg⁻¹.

5 11a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular medio del dialcohol de peso molecular elevado está comprendido dentro del intervalo que va desde 500 a 2500.

10 12a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dialcohol de peso molecular elevado es un poli-1,2-propano-diol.

15 13a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular medio del dialcohol de peso molecular bajo está comprendido dentro del intervalo que va de 60 a 128.

20 14a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dialcohol de peso molecular bajo es 1,4-butano diol o 1,6-hexanodiol.

25 15a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el di-isocianato tiene un peso molecular medio comprendido dentro del intervalo que va desde 150 a 300.
16-3-74.

ME

30 MAR.



16a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15a, en el que el di-isocianato es 4,4¹-metilen-difenil-di-isocianato ó 1,5-di-isocianatonafta leno.

5

17a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 25º y 100ºC.

10

18a.- Un procedimiento para preparar productos de poliuretano.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 MAR. 1974

P. A.

Alberto de Elizaburo
P. A.

16-3-74.

G.D.S.

ME