

433370

25 FEB. 1975

P.- 59.421

C163-00/SPAIN

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clase CO8G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de IPRC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Harv-Real Industrial Park, Building
Nº 5, Farmingdale, Nueva Jersey 07727
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE
POLIURETANO" (Clase Internacional CO8g)

17.2.75

- 1 -

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

5 La presente invención pertenece al campo de los procedimientos para preparar poliuretanos y de los productos obtenidos de ellos. Específicamente, la invención se refiere a composiciones de poliuretano basadas en mezclas de prepolímeros de polilactona y poliéterdioles.

10

2. Descripción de la técnica anterior

 Es conocida la preparación de poliuretanos empleando mezclas de reacción que contienen policaprolactonas terminadas en hidroxilo y poliéteres terminados en hidroxilo, así como mezclas de reacción que contienen prepolímeros de esos dos tipos de dioles polímeros. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. nº 3.746.665 expone la manufactura de productos de poli (oxi-tetrametilén)- poliuretano a partir de mezclas de policaprolactonas terminadas en hidroxilo, de alto peso molecular, y poli(óxido de tetrametileno)-glicoles de bajo peso molecular, o mezclas de prepolímeros que resultan de la reacción de la mezcla que comprende los dioles polímeros con un exceso molar de diisocianato orgánico.

25

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Se ha descubierto sorprendentemente que se pueden preparar convenientemente composiciones de poliuretano, y en particular elastómeros que poseen excelente resistencia a la abrasión y propiedades a baja temperatura muy deseables, a partir de mezclas de prepolímeros de polilactona y poliéster-dioles. En términos generales, el procedimiento para preparar las composiciones de poliuretano de la invención comprende:

10

(a) hacer reaccionar una polilactona terminada en hidroxilo con una cierta cantidad de poliisocianato orgánico, para proporcionar un prepolímero de polilactona que tiene un contenido de isocianato libre de hasta aproximadamente 30%;

15

(b) combinar el prepolímero de polilactona con poliésterdiol o una mezcla de poliésterdiol y polilactona terminada en hidroxilo, agente prolongador de cadena, catalizador, e ingredientes opcionales tales como agentes de hinchamiento, agentes de reticulación tetrafuncionales, etc, para proporcionar una mezcla de reacción de poliuretano; y

20

(c) curar la mezcla de reacción de poliuretano, para proporcionar una composición de poliuretano.

25

Una característica necesaria de la presente invención estriba en el uso de una mezcla de reacción de poliuretano que contenga una mezcla de prepolímero de polilactona y poliéterdiol, a diferencia de los procedimientos de preparación de poliuretano conocidos y usuales, que hacen reaccionar simultáneamente polilactona, poliéter o mezclas de polilactona y poliéter con diisocianato, así como de los procedimientos que emplean mezclas de polilactona y prepolímeros de poliéter.

5

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Las polilactonas terminadas en hidroxilo útiles en el procedimiento de la invención pueden poseer un peso molecular de aproximadamente 300 a 5.000, ventajosamente de alrededor 2.000, y se caracterizan por la presencia de unidades de lactona repetidas. Entre esas polilactonas se incluyen polilactonas de lactonas individuales, no sustituidas y sustituidas, y copolilactonas de lactonas sustituidas y no sustituidas, así como mezclas de ellas.

10

15

La lactona usada como material de partida puede ser cualquier lactona, o combinación de lactona, que tenga al menos seis átomos de carbono, por ejemplo de seis a ocho átomos de carbono, en el anillo, y al menos un sustituyente de hidrógeno en el átomo de carbono que está unido al grupo

20

5

10

15

20

25

donde al menos seis de las variables R son hidrógeno, y el resto son hidrógeno, alcohol, cicloalcohol, alcoxi, o radicales hidrocarburo aromáticos de un único anillo, ninguno de los sustituyentes contiene más de aproximadamente doce átomos de carbono, y el número total de átomos de carbono en los sustituyentes del anillo de lactona no excede de aproximadamente doce. La epsilon-caprolactona no sustituida en que todas las variables R son hidrógeno se deriva de ácido 6-hidroxihexanoico. Las epsilon-caprolactonas sustituidas, y mezclas de ellas, pueden obtenerse haciendo reaccionar una ciclohexanona sustituida correspondiente con un agente oxidante, tal como ácido peracético, según se describe en la patente de los EE. UU. nº 3.064.008. Las ciclohexanonas se pueden obtener a partir de fenoles sustituidos, o por otras vías convenientes de síntesis

Entre las epsilon-caprolactonas sustituidas consideradas como más adecuadas para los fines de la invención están las diversas monoalcohol-epsilon-caprolactonas tales como las monometil-, monoetil-, monopropil-, monoisopropil-, etc, hasta monododecil-epsilon-caprolactonas; dialcohol-epsilon-caprolactonas, en las que los dos grupos alcohol están como sustituyentes en el mismo átomo de carbono o en diferentes átomos de carbono, pero no ambos en el átomo de carbono en posición epsilon; trialcohol-epsilon-caprolactonas, en las que dos o tres átomos de carbono del anillo de

lactona están sustituidos, siempre que el átomo de carbono en posición epsilon no esté disustituido; alcoxi-epsilon-caprolactonas tales como metoxi- y etoxi-epsilon-caprolactonas; y cicloalcohol-, aril- y aralcohol-epsilon-caprolactonas, tales como ciclohexil-, fenil- y bencil-epsilon-caprolactonas.

También se pueden emplear lactonas que tienen más de seis átomos de carbono en el anillo, por ejemplo zeta-
-enantolactona y eta-caprilolactona. Las diversas lactonas se pueden utilizar individualmente o en combinación.

Entre los iniciadores difuncionales que se pueden emplear en la preparación de las polilactonas terminadas en hidroxilo se incluyen los compuestos orgánicos que contienen dos grupos hidroxilo alcohólicos, según se ilustran por los glicoles de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en la que n es igual a 2 hasta 10, y los glicoles de fórmulas $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ y $\text{HO}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O})]_n\text{H}$, donde n es igual a 1 hasta 40, tales como etilén-glicol, dietilén-glicol, y similares; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 2,2-dietil-1,3-propanodiol; 3-metil-1,3-pentanodiol; metil- y etil-dietanolaminas; los diversos ciclohexanodiolos; 4,4'-metilénbisciclohexanol; 4,4'-isopropilidénbisciclohexanol; los orto-, meta- y para-xililén-glicoles; los alcoholes fenetíflicos sustituidos con hidroximetilo; los orto-, meta y para-hidroximetil-fenilpropanoles; los diversos feniléndietanoles; los diversos dioles heterocíclicos tales como

1,4-piperazindietanol; y similares. También son adecuados los poliéster-poliolés preparados por reacción de un ácido dicarboxílico, su diéster o su dihaluro, con un exceso molar de un diol, por ejemplo la reacción de un mol de ácido adípico con 2 moles de etilén glicol.

5

Entre otros dioles adecuados se incluyen derivados polioxialcoholados de compuestos difuncionales que tienen dos átomos de hidrógeno reactivos. Estos compuestos difuncionales pueden contener hidroxilos primarios o secundarios, hidroxilos fenólicos, grupos amino primarios o secundarios, grupos amida, hidrazino, guanido, ureido, mercapto, sulfino, sulfonamido o carboxilo. Se pueden obtener haciendo reaccionar dioles de la clase $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es igual a de 2 a 10, propilén-glicol, tiodietanol, xiléndioles, 4,4'-metiléndifenol, 4,4'-isopropilidéndifenol, y resorcina; mercaptoalcoholes, tales como mercaptoestanol; ácidos divalentes, tales como los ácidos maleico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, sebácico, ftálico, tetrahidroftálico y hexahidroftálico; ácido fosfórico; monoaminas primarias alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas, tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, anilina, ciclohexilamina; diaminas secundarias, tales como N,N'-dimetil-etiléndiamina; y amino-alcoholes que contienen un grupo amino secundario, tales como N-metiletanolamina, con óxidos de alcoholeno tales como óxido de etileno, óxido de propile-

10

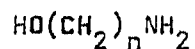
15

20

25

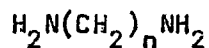
no, óxido de 1-butileno, óxido de 2-butileno, óxido de isobutileno, monóxido de butadieno, óxido de estireno, y también mezclas de esos monoepóxidos.

5 Entre los iniciadores difuncionales adecuados se incluyen también los compuestos que contienen un solo grupo hidroxilo alcohólico, así como un grupo amino primario o secundario, según se ilustra por aminoalcoholes de fórmula general:



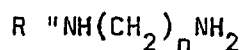
donde n es igual a 2 hasta 10; otras hidroxialcoholaminas tales como N-metiletanolamina, isopropanolamina, N-metilisopropanolamina, y similares; los amino-alcoholes aromáticos, tales como alcohol para-amino-fenetílico, alcohol para-amino-15 alfa-metilbencílico, y similares; los diversos amino-alcoholes cicloalifáticos, tales como 4-aminociclohexanol, y similares.

Entre los iniciadores bifuncionales que contienen un total de dos grupos amino primarios y/o secundarios se 20 incluyen las diaminas alifáticas de fórmula general:



las diaminas monosecundarias de fórmula general:

25



y las diaminas disecundarias de fórmula general:



donde n es igual a 2 hasta 10, y donde R" es alcoholo, arilo, aralcoholo o cicloalcoholo; las diaminas aromáticas, tales como meta-fenilén-diamina, para-feniléndiamina, tolueno-2,4-
10 diamina, tolueno-2,6-diamina, 1,5-naftalenodiamina, 1,8-naftalenodiamina, meta-xililéndiamina, para-xililéndiamina, bencidina, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiamina, 3,3'-dimetoxi-4',4'-bifenildiamina, 3,3'-dicloro-4,4'-bifenildiamina, 4,4'-metiléndianilina, 4,4'-etiléndianilina, 2,3,5,6-tetrametil-para-
15 -feniléndiamina, 2,5-fluorenodiamina, y 2,7-fluorenodiamina; las diaminas cicloalifáticas, tales como 1,4-ciclohexanodiamina, 4,4'-metilénbisciclohexilamina, y 4,4-isopropilidénbisciclohexilamina; y las aminas heterocíclicas tales como piperazina, 2,5-dimetilpiperazina y 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina.
20

El iniciador puede constituir hasta aproximadamente 75% en peso de la polilactona terminada en hidroxilo. Por ejemplo, se puede usar aquí con buenos resultados una polilactona con un peso molecular de aproximadamente 3.000 preparada por la reacción de lactona con un poliéster-diol con un peso
25

molecular de aproximadamente 2.000.

5 Son especialmente ventajosos los iniciadores aromáticos difuncionales que se describen en la solicitud de patente española, de la misma solicitante que la presente, nº 433.371, presentada en la misma fecha que ésta. Se ha hallado que el uso de tales iniciadores en la polimerización de lactonas, por ejemplo el poliéster-diol con un peso molecular de aproximadamente 350 a 500, preparado por reacción de ácido ftálico o anhídrido ftálico y un exceso molar de etilén-glicol, proporciona policaprolactonas que comunican 10 altos niveles de tiesura y rigidez a los elastómeros de poliuretano preparados con ellos.

15 La manufactura de las polilactonas se puede efectuar en presencia o ausencia de un catalizador. Si es deseable utilizar catalizador, se pueden emplear catalizadores convencionales de poliesterificación o intercambio de éster, en cantidades desde tan pequeñas como 5 partes por millón y menos, basado en el peso total de los reaccionantes, hasta tan grandes como aproximadamente 0,3 por ciento, basado en las cantidades de reaccionantes. Un intervalo preferido es 20 de 5 a 1000 partes por millón, basado en los reaccionantes. Catalizadores típicos que son eminentemente adecuados para llevar a cabo este procedimiento son titanatos de tetraalcohilo tales como titanatos de tetraisopropilo y de tetrabutilo, acilatos estannosos tales como octoato estannoso 25

y oleato estannoso, acilatos de plomo tales como 2-etilhexoa-
to de plomo, y muchos otros compuestos de los que se sabe que
catalizan reacciones de poliesterificación. Como se ha señala-
do, también está dentro del ámbito de la invención efectuar
5 la reacción de policondensación en ausencia de un catalizador,
lo que a veces es deseable, ya que es sabido que residuos
metálicos en las polilactonas tienen un efecto significativo
sobre la catálisis de las reacciones subsiguientes de las
polilactonas con los poliisocianatos para producir los prepo-
10 límeros.

La reacción de policondensación se efectúa conve-
nientemente en un intervalo de temperatura de aproximadamente
100°C a aproximadamente 300°C, preferiblemente de 100°C a apro-
ximadamente 250°C, hasta que se completa la polimerización.
15 Normalmente son suficientes tiempos de reacción de unas pocas
horas hasta tan largos como aproximadamente 48 horas, para
lograr una polimerización adecuada. La reacción se efectúa
preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como en presencia
de nitrógeno, metano, etc, para evitar la descoloración de
20 los productos resultantes.

La preparación del prepolímero se efectúa ponien-
do en contacto una o más de las polilactonas antes citadas,
ventajosamente una policaprolactona con un peso molecular,
de aproximadamente 2.000, de manera conocida y usual, con
25 una cantidad suficiente de al menos un poliisocianato
orgánico, ventajosamente un diisocianato orgánico,

para proporcionar un prepolímero en el que el contenido de isocianato libre puede ser tan alto como aproximadamente 30%. Se pueden usar sistemas de pleno- y cuasi-prepolímero; sin embargo, es especialmente ventajoso emplear un sistema de cuasi-prepolímero en que el contenido de isocianato libre esté comprendido entre aproximadamente 15 a 24%. Los cuasi-prepolímeros se preparan generalmente haciendo reaccionar solo una porción de la polilactona terminada en hidroxilo con un exceso de poliisocianato orgánico, mientras se reserva el poliol sin reaccionar, junto con los demás ingredientes de reacción, tales como poliéterdiol, agente de prolongación de cadena, catalizador, etc. El uso de cuasi-prepolímeros posee diversas ventajas para el tratamiento en comparación con el uso de un sistema de reacción de prepolímero pleno. En el primer caso hay un equilibrio mejorado de las viscosidades de los ingredientes de reacción, lo que a su vez lleva a un mezclado y un bombeo más exactos de los ingredientes de reacción, en equipos de moldeo por inyección de líquido a alta velocidad, de la clase mencionada más adelante.

Entre los poliisocianatos orgánicos útiles se incluyen etilén-diisocianato, etilidén-diisocianato, propilén-diisocianato, butilén-diisocianato, ciclopentilén-1,3-diisocianato, 2,4-tolilén-diisocianato, 2,6-tolilén-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), 2,2-

5

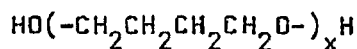
10

difenilpropano-4,4'-diisocianato, p-fenilén-diisocianato, m-fenilén-diisocianato, xililén-diisocianato, 1,4-naftilén-diisocianato, 1,5-naftilén-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobenceno-4,4'-diisocianato, difenilsulfon-4,4'-diisocianato, diclorohexametilén-diisocianato, tetrametilén-diisocianato, pentametilén-diisocianato, hexametilén-diisocianato, furfurilidén-diisocianato, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, y similares. Es especialmente ventajoso emplear diisocianatos que posean uno o más grupos aromáticos, tales como MDI puro o impuro.

15

20

Entre los ejemplos de poliésterdioles que son útiles en el procedimiento de la invención se incluyen los polialcohilén-éter-dioles lineales o sustancialmente lineales, derivados de óxidos de alcohileno, glicoles, éteres heterocíclicos, y otros materiales por polimerización, copolimerización y similares. Por ejemplo, el tetrahidrofurano se puede polimerizar en presencia de cantidades catalíticas de ácido fluorosulfónico, proporcionando un politetrametilen-éter-diol de fórmula:



25

donde x es un número entero correspondiente al número de moles de tetrahidrofurano que se han hecho reaccionar. Se pueden usar mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno,

óxido de propileno, y similares, para proporcionar otros polialcoholen-éter-dioles. Los dioles se pueden polimerizar en presencia de un ácido mineral, un ácido sulfónico o tierra de batán. Para la preparación de polialcoholen-éter-dioles se pueden emplear también otros métodos bien conocidos en la técnica.

Estos poliéster-dioles lineales se pueden representar por la fórmula:



donde R es una cadena de alcoholeno con una longitud de al menos dos átomos de carbono, o un grupo aril-alcoholeno, y n es un número entero. Además, R puede ser una mezcla de alcoholenos, o un grupo alcoholeno, por ejemplo grupos o bloques alternados de radicales etileno y propileno, es decir, un polietilen/polipropilen-éter-diol. Son ejemplos de polialcoholen-éter-dioles sustancialmente lineales polietilenpropilen-éter-diol, poli-4-fenil-hexametilen-éter-diol, poli-1,6-heptametilen-éter-diol, y similares. Ventajosamente, los poliéster-dioles de la invención poseen un peso molecular de aproximadamente 2.000, aunque también se pueden emplear aquí poliésteres que tengan un peso molecular mayor o menor que esa cifra. Como se puede apreciar fácilmente por los expertos en la técnica, en el procedimiento de esta

invención se pueden emplear otros numerosos poliéster-dioles conocidos y usuales.

5 Las proporciones de prepolímero de polilactona y poliéster-diol se pueden ajustar en un amplio intervalo, mientras se comunica un alto grado de resistencia a la abrasión y excelentes propiedades a baja temperatura a los elastómeros de poliuretano preparados a partir de ellos.

10 Las proporciones exactas de prepolímero de polilactona y poliéster-diol para un elastómero de poliuretano dado dependerán de factores variables tales como la naturaleza de la polilactona, del poliisocianato orgánico y del poliéster-diol empleados.

15 Entre los ejemplos de agentes de prolongación de cadena difuncionales que son útiles se incluyen sustancialmente todos los compuestos difuncionales que se pueden usar para iniciar la polimerización de lactona. Sin embargo, cuando sea deseable una resistencia a la tracción grande en el producto final, no es aconsejable usar los de peso molecular mayor que, por ejemplo, los compuestos polioxialcohilénicos de fórmula.

20 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ y $\text{HO}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, donde n es mayor que aproximadamente seis. Entre los reaccionantes difuncionales que se considera que son particularmente adecuados, sólo o en mezclas entre sí, en esta etapa están etilén-glicol, trimetilén-glicol, 1,4-butinodiol, 1,4-butenodiol, tetrametilén-

glicol, pentametilén-glicol, hexametilén-glicol, decametilén-glicol, quinitol, etanolamina, 3-aminopropanol, 4-amino-butanol 5-aminopentanol, alcohol p-aminofeniletílico, etiléndiamina, trimetiléndiamina, tetrametiléndiamina, pentametiléndiamina, 5 hexametiléndiamina, decametiléndiamina, m-feniléndiamina, 2,4-toliléndiamina, p-feniléndiamina, 4,4'-bifeniléndiamina, 3,3'-dicloro-4,4'-bifeniléndiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-bifeniléndiamina, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifeniléndiamina, p,p'-bibencildiamina, p,p'-difenilmetanodiamina, 2,5- y 10 2,7-fluorenodiaminas, 3,8-y 3,10-pirenodiaminas, piperazina, diversas metil- y polimetil-piperazinas. En esta etapa del procedimiento se prefieren reaccionantes difuncionales de este tipo, por la razón de que actúan como agentes de prolongación de cadena sin formación de burbujas de dióxido de carbono en la masa. 15

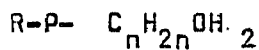
Cuando no se busca elasticidad de la resina final, y la rigidez es permisible o deseable, es factible emplear reaccionantes difuncionales de mayor peso molecular, y materiales polifuncionales tales como polioles y poliaminas, por ejemplo 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrita, 20 diestanolamina, diisopropanolamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, dietiléntriamina y trietiléntetraamina.

También son útiles en el procedimiento de la invención los agentes de prolongación de cadena expuestos en la 25

solicitud de patente de los EE. UU. pendiente, del mismo cesionario que la presente, nº de serie 351.968, presentada el 17 de abril de 1973. Estos agentes de prolongación reducen el tiempo de curado y aumentan por tanto el rendimiento de la fabricación. En general, los agentes de prolongación se eligen entre diaminas, aminoalcoholes y glicoles que tengan un grado de reactividad mayor que la de los alcoholén-glicoles o aminas con impedimento estérico. Entre los ejemplos de tales agentes de prolongación se incluyen los amino-alcoholes de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ y las diaminas de fórmula $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, que se indican más arriba. Entre los glicoles que se pueden emplear ventajosamente se incluyen los que tienen grupos amino terciarios, un átomo de azufre o un grupo fosforado, tales como etilén-glicol, dietilén-glicol, tiodiglicol, bis(hidroxi-etil-hidroquinona) y N-metiletilén-glicol, y óxidos de fosfina de fórmula general:

O

"



donde n es un número entero y R es un radical de hidrocarburo, tal como, por ejemplo, óxido de fenil-bis(hidroxi-etil) fosfina. Siempre que se emplea al menos uno de los agentes

de prolongación antes mencionados, también se puede emplear en la mezcla de reacción uno o más de los agentes de prolongación que reaccionan más lentamente, tales como un alcoholén-glicol o una amina con impedimento estérico.

5 Se han de preferir generalmente las diaminas y los aminoalcoholes, ya que dan como resultado polímeros ramificados que exhiben alta deformación térmica. Sin embargo, cuando tal propiedad no tiene particular interés, los glicoles antes mencionados también pueden ser usados aquí ventajosamente.

10 Ventajosamente, el agente de prolongación de cadena o la mezcla de agentes de prolongación de cadena que se elige para uso en el procedimiento de la invención, es soluble en el prepolímero de polilactona y poliéster-diol, pero cuando no sucede así, se puede emplear cualquiera de numerosos agentes de dispersión conocidos y usuales, para proporcionar una distribución sustancialmente uniforme del agente de prolongación por toda la mezcla de reacción.

15 Se añade cualquier catalizador conocido y usual para la reacción de poliuretano a la solución o dispersión de prepolímero de polilactona, poliéster-diol y agente de prolongación de cadena. Catalizadores comúnmente usados son catalizadores básicos, ya sean bases inorgánicas tales como hidróxido sódico o acetato sódico o, más comúnmente, aminas terciarias y materiales que generen aminas terciarias. Se
20 emplea ventajosamente trietiléndiamina (DABCO), sólo o jun-
25

to con otros catalizadores secundarios. Entre otros catalizadores de amina se incluyen N-metilmorfolina, trietilamina y N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminobutano. También se pueden usar catalizadores no volátiles que contienen metal, por ejemplo octoato estannoso y diacetato de dibutilestaño. Se pueden usar muchos otros catalizadores, como es evidente para los expertos en la técnica.

5 El sistema de catalizador expuesto en la solicitud de patente de los EE.UU., del mismo cesionario que la presente nº de serie 351.859, presentada el 17 de abril
10 de 1973, es especialmente ventajoso para su uso en el procedimiento de la invención. Este sistema comprende en general (a) al menos un catalizador de amina básico, para la reacción de poliuretano, que tenga una actividad catalítica
15 aproximadamente igual o mayor que la de la trietilén-diamina; (b) al menos un catalizador organometálico para la reacción de poliuretano; y (c) al menos un catalizador de amina básico para la reacción de poliuretano, que tenga una actividad catalítica menor que la de los catalizadores (a) y
20 (b) juntos, presente en el sistema catalítico en una cantidad en peso aproximadamente igual o mayor que la de los catalizadores (a) y (b), y se ha hallado que tiene como resultado unos tiempos de gelificación llamativamente aumentados, en algunos casos de hasta 120 segundos o más. Se ha hallado que el uso de 0,2 partes de trietiléndiamina, 0,2 par-

tes de diacilato de dialcohistañ, 0,4 partes de propiona-
to fenil-mercúrico y 1,8 partes de N-metilmorfolina y tetra-
metil-guanidina como sistema catalítico proporciona resulta-
dos especialmente buenos. La ventaja de prolongar los tiempos
5 de gelificación permite el moldeo por inyección de líquido
de grandes cantidades de mezcla de polimerización, sin nece-
sidad de usar agentes de prolongación con reacción lenta,
tales como los alcoholén-glicoles y las aminas con impedimen-
to estérico. En consecuencia, se aumenta la velocidad global
10 de producción, con un concomitante menor coste unitario, cuan-
do se emplean tales sistemas de catalizador en mezclas de
reacción para elastómero de poliuretano.

Si se desea emplear un agente de expansión, se pue-
de usar cualquiera de los agentes de expansión conocidos y
15 usuales.

Entre los ejemplos de agentes de expansión que se
pueden emplear ventajosamente en las mezclas de reacción de
esta inversión se incluyen agua en pequeñas cantidades, por
ejemplo de aproximadamente 0,5 a 5,0%, basado en el peso to-
20 tal de la mezcla de reacción, los hidrocarburos alifáticos
sustituídos con halógeno que tienen puntos de ebullición en-
tre aproximadamente -40°C y 70°C, y que se evaporan a o por
debajo de la temperatura de la masa de reacción de formación
de espuma, tales como tricloromonofluorometano, diclorodifluo-
25 rometano, dicloromonofluorometano, diclorometano, triclorometa-

no, clorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, y similares, e hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como butano, pentano, hexano y similares, así como dióxido de carbono.

5

También se pueden añadir a las presentes mezclas de reacción cantidades secundarias de agentes de reticulación tetrafuncionales, tales como pentaeritrita y trimetilolpropano.

10

Las cantidades exactas de prepolímero de polilactona, de poliéster-diol, agente de prolongación de cadena difuncional, catalizador, y cualesquiera otros ingredientes que se puedan incluir opcionalmente en la mezcla de reacción, se pueden hacer variar entre límites considerables proporcionando al mismo tiempo composiciones de poliuretano que poseen propiedades muy deseables. Por ejemplo, los elastómeros preparados según la invención poseen excelente resistencia a la abrasión, y muestran buenas propiedades a bajas temperaturas. Los expertos en la técnica de esta invención son fácilmente aptos para formular mezclas de reacción específicas para satisfacer requisitos específicos de productos.

15

20

25

La mezcla de reacción de poliuretano consistente, por una parte, en un poliéster-diol o una mezcla de poliéster-diol y polilactona, agente de prolongación de cadena, catalizador e ingredientes opcionales, si los hay, y por otra parte

en prepolímero de polilactona, se obtiene ventajosamente combinando los dos grupos de materiales en un aparato de mezcla e inyección de gran velocidad, de un tipo que se ha hecho asequible recientemente. Se ha hallado que es especialmente útil un aparato de mezcla e inyección disponible de Desma-Werke GmbH, Achim, Alemania, capaz de velocidades del tornillo sin fin de mezcla mayores que 10.000 rpm.

En el procedimiento de la invención se emplea ventajosamente el sistema de suministro de componentes para reacción de poliuretano, por inyección de líquido, y el aparato de moldeo, de la solicitud de patente de los EE.UU., del mismo cesionario que la presente, nº de serie 352.076, presentada el 17 de abril de 1973.

Las etapas de inyectar la mezcla de reacción líquida en un molde, curar el contenido del molde y desmoldear el elastómero curado son operaciones bien conocidas y usuales.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, bajo el número 429.406, el 28 de Diciembre de 1973, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar composiciones
de poliuretano, que comprende: (a) hacer reaccionar una polilactona
terminada en hidroxilo con una cantidad suficiente
de poliisocianato orgánico, para proporcionar un prepolímero
de polilactona que tiene un contenido de isocianato libre de hasta
aproximadamente 30%; (b) combinar el prepolímero de polilactona
15 con poliéter-diol o una mezcla de poliéter-diol y polilactona
terminada en hidroxilo, agente de prolongación de cadena, catalizador
e ingredientes opcionales, si los hay, para proporcionar una mezcla
de reacción de poliuretano; y (c) curar la mezcla de reacción de
poliuretano, para proporcionar una composición de poliuretano.
20

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde se polimeriza epsilon-caprolactona con el poliéter-diol
con un peso molecular de aproximadamente 350-500 obtenido de
la reacción de ácido ftálico o anhídrido ftálico con etilén-glicol
como iniciador, para proporcionar una po-

licaprolactona con un peso molecular de aproximadamente 2.000, y se hace reaccionar la policaprolactona con una cantidad suficiente de difenilmetano-4,4'-diisocianato, para proporcionar un prepolímero de policaprolactona en el que el contenido de isocianato libre es de aproximadamente 15 a 24%.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, donde el poliéster-diol es un polietilén-diol con un peso molecular de aproximadamente 2.000.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, donde el agente de prolongación de cadena es una diamina, un aminoalcohol o un glicol que tienen un grado de reactividad mayor que el de los alcoholén-glicoles o aminas con impedimento estérico.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, donde el catalizador comprende: (a) al menos un catalizador de amina básico para la reacción de poliuretano, que tiene una actividad catalítica aproximadamente igual o mayor que la de la trietiléndiamina; (b) al menos un catalizador organometálico para la reacción de poliuretano; y (c) al menos un catalizador de amina básico para la reacción de poliuretano, que tiene una actividad catalítica menor que la de los catalizadores (a) y (b) juntos, presente en el sistema de catalizador, en una cantidad en peso aproximadamente igual o mayor que la de los catalizadores (a) y (b).

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,

5

donde se añade a la mezcla de reacción agua o un hidrocarburo alifático halogenado que tiene un punto de ebullición entre aproximadamente -40°C y 70°C , y que se evapora a o por debajo de la temperatura de la masa de reacción de formación de espuma, para proporcionar una espuma de poliuretano.

7ª.- Un procedimiento para preparar composiciones de poliuretano.

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

10

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

Madrid, **25 FEB. 1975**

15

P.A.

Alberto de Elzaburú
Por Poder

20

25