

433371

21121-1575



P.- 59.422

C 163-023 SPAIN

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

Int. No. CO8G

PATENTE DE INVENCION

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 POLIU
RETANO"

(Clase Internacional CO8g)

12.2.75

21 FEB 1975

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

5 Esta invención pertenece al campo de los procedimientos para preparar composiciones de poliuretano, por ejemplo elastómeros y espumas. Más particularmente, la invención se refiere a procedimientos para fabricar composiciones de poliuretano en que se emplea butanodiol como prolongador de cadena.

2. Descripción de la técnica anterior

10 Se conocen varios métodos para preparar composiciones de poliuretano, principalmente los métodos de "una sólo etapa" y del "prepolímero", con un tercer método en el que se emplea un sistema de "cuasi prepolímero" que es una modificación del método del prepolímero.

15 En el método en una sólo etapa, un poliol, típicamente de aproximadamente 2.000 de peso molecular, se hace reaccionar simultáneamente con un poliisocianato, un prolongador de cadena y un catalizador, para dar un elastómero de poliuretano.

20 La secuencia usual de operaciones para realizar el método del prepolímero incluye la preparación de un prepolímero recto o simplemente "prepolímero", en el que los grupos hidroxilo del poliol de partida se han hecho reaccionar con un poliisocianato para dar terminaciones NCO.
25 El prepolímero se prolonga después con un prolongador de

21 FEB 1975

cadena difuncional, y finalmente se cura la masa para dar un elastómero de poliuretano.

5 Para satisfacer los requerimientos de las modernas técnicas de moldeo por inyección de líquidos, se ha ideado una modificación del método del prepolímero, en la que se prepara un cuasi-prepolímero. En general, la mitad aproximadamente del poliol se hace reaccionar con un poliisocianato para dar un cuasi-prepolímero que tiene terminaciones NCO y una porción de poliisocianato sin reaccionar. Este cuasi-prepolímero se hace reaccionar después con el poliol restante, que contiene un prolongador de cadena difuncional y catalizador para dar un elastómero de poliuretano.

15 Independientemente de cual de los métodos anteriores se emplee, la práctica usual de fabricación ha preferido el empleo del prolongador de cadena de diamina 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina) (Moca). Según High Polymers, Vol. XVI, Polyurethanes: Chemistry and Technology. II, Technology, de Saunders y Frisch (1962). Los elastómeros curados con Moca dan las propiedades de resistencia mecánica más altas, posiblemente por la rigidez de los grupos aromáticos y la intensa atracción entre cadenas ejercida por los enlaces de urea de las mismas. Sin embargo, las normas federales promulgadas en el Federal Register, Vol. 25 38, Nº 144, 27 de julio 1973, que clasifican la Moca como

12.2.75



21 FEB 1975

carcinógeno, exigen ahora precauciones especiales para la
fabricación, manejo y uso de esta sustancia. Por consi-
guiente, se ha hecho muy deseable emplear un prolongador
de cadenas polifuncional distinto de la Moca, sin sacrifi-
5 car de modo apreciable ninguna de las ventajosas propieda-
des físicas de los elastómeros curados con Moca. Los buta-
nodiolos, y especialmente el 1,4-butanodiol, son de interés
considerable como sustitutivos de Moca, ya que son compara-
bles a esta última con respecto al tiempo de curado, a la
10 relación entre el tiempo de gelificación y el tiempo de
desmoldeo, y las propiedades de los elastómeros curados.
No obstante, los butanodiolos son insolubles en los polio-
les a las concentraciones empleadas usualmente para obtener
poliuretanos de interés comercial, por ejemplo, a niveles
15 de desde aproximadamente 5 a 10% en peso del poliol, y por
lo tanto su empleo está limitado prácticamente a los prepó-
límeros, el único sistema de reacción de poliuretanos en
el que son completamente solubles. Aunque se puede usar un
agente dispersante para incorporar butanodiol en sistema
20 de "una sólo etapa" o de cuasi-prepolímero, ésto es general-
mente indeseable, ya que la presencia de cualquier componen-
te no reactivo en la mezcla de reacción afecta de modo ad-
verso a las propiedades físicas del elastómero de poliure-
tano.

25

Existe, por lo tanto, la necesidad de un siste-

12.2.75



ma de "una sólo operación" o de cuasi-prepolímero en que se pueda emplear prolongadores de cadena de butanodiol, sin necesidad de añadir ninguna sustancia no reactiva a la mezcla de reacción.

5 RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto, sorprendentemente que un prolongador de cadena de butanodiol, que es insoluble en polioles a las concentraciones elevadas exigidas por los procedimientos comerciales de fabricación de poliuretanos, puede hacerse soluble añadiéndolo en forma de mezclas con al menos otro prolongador de cadena difuncional que es soluble en poliol.

En líneas generales, la presente invención comprende hacer reaccionar:

- 15 a) un poliol constituido por al menos un poliéter-diol terminado en hidroxilo, un poliéster-diol terminado en hidroxilo, o una mezcla de los mismos;
- b) un poliisocianato o un cuasi-prepolímero que contiene isocianato libre;
- 20 c) una mezcla de prolongadores de cadena polifuncionales constituida por butanodiol y una cantidad suficiente de al menos otro prolongador de cadena difuncional que es soluble en el poliol, para hacer a la mezcla soluble en el poliol, estando presente el butanodiol en el poliol en una concentración que excede de la solubilidad máxi-
- 25



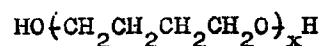
21 FEB. 1975

ma del butanodiol en ausencia del prolongador de cadena difuncional; y
d) un catalizador.

5 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los ejemplos de poliéster-dioles terminados en hidroxilo que son útiles en esta invención incluyen los polialcohlenéter-glicoles lineales o sustancialmente lineales derivados de los óxidos de alcoholeno, glicoles, éteres heterocíclicos y otros materiales, por polimerización, copolimerización y similares. Por ejemplo, puede polimerizarse tetrahydrofurano en presencia de cantidades catalíticas de ácido fluorosulfónico, para dar un politetrametilen-éter-glicol de la fórmula

15



20

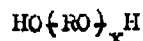
donde x es un número entero correspondiente al número de moles de tetrahydrofurano que han reaccionado. Pueden usarse mezclas de óxido de etileno óxido de propileno para dar otros polialcohlen-éter-glicoles. Pueden polimerizarse glicoles en presencia de un ácido mineral, ácido sulfónico o tierra de batán. Pueden emplearse otros métodos más, muy conocidos en la técnica, para la preparación de polialcohlen-éter-glicoles.

25

12.2.75



Estos poliéter-polióles lineales pueden representarse por la fórmula



5

donde R es una cadena de alcoholeno de al menos dos átomos de carbono de longitud, o un grupo aril-alcoholeno, y x es un número entero. Además, R puede ser una mezcla de grupos alcoholeno, o un grupo alcoholeno, por ejemplo grupos o bloques alternativos de radicales etileno y propileno, es decir polietilen/polipropilen-éter-glicoles, y polietilen/propilén-éter-glicol, polineopentilen-éter-glicol, polihexametilen-éter-glicol, poli-4-fenil-hexametilen-éter-glicol, poli-1,6-heptametilen-éter-glicol y similares.

10

Es ventajoso que los poliéteres tengan un peso molecular de aproximadamente 2.000, aunque también pueden emplearse en este invento poliéteres que tienen un peso molecular mayor o menor que esta cifra.

15

Los ejemplos de poliéster-dióles terminados en hidroxilo que son útiles en el procedimiento de esta invención comprenden los poliésteres, ventajosamente, de un peso molecular de aproximadamente 2.000, que se preparan haciendo reaccionar un alcohol divalente con un ácido dicarboxílico. En la reacción con un ácido dicarboxílico para formar un poliéster puede usarse cualquier alcohol divalen

20

12.2.75

21 FEB 1957

te adecuado, tal como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, hexanodiol, dietilenglicol, bis-(hidroximetil-ciclohexano), polietilenglicoles, polipropilenglicoles y similares. Puede usarse cualquier ácido dicarboxílico adecuado, como

5 por ejemplo ácido adípico, ácido succínico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido metil-adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido tiodiglicólico, ácido tiodipropiónico, ácido maleico, ácido fumárico y similares.

10 En el procedimiento de esta invención pueden emplearse poliésteres de lactona terminados en hidroxilo (polilactonas), ventajosamente de un peso molecular de aproximadamente 2.000 y caracterizado por la presencia de unidades repetidas de lactona. Estos poliésteres de lactona

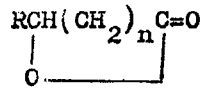
15 incluyen los poliésteres de lactonas individuales sustituidas y no sustituidas, y copoliésteres de lactonas sustituidas y no sustituidas, así como sus mezclas.

La lactona usada como material de partida puede ser cualquier lactona, o combinación de lactonas, que

20 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 sobre el átomo de carbono que está unido al grupo oxi en dicho anillo. En uno de sus aspectos, la lactona empleada como material de partida puede representarse por la fórmula general.

25

21 FEB 1975



5 en la que n es al menos cuatro, por ejemplo de cuatro a seis,
 al menos $n+2$ de los R son hidrógeno, y los R restantes son
 sustituyentes seleccionados del grupo que consta de hidró-
 geno, alcoholo, cicloalcoholo, alcoxilo y radicales de hi-
 drocarburos aromáticos de un sólo anillo. Las lactonas que
 tienen mayor número de sustituyentes distintos de hidrógeno
 10 sobre el anillo, y las lactonas que tienen cinco o menos
 átomos de carbono en el anillo se consideran inadecuadas
 para los fines de la invención, por la tendencia que los
 polímeros de las mismas tienen a revertir al monómero, par-
 ticularmente a temperaturas elevadas.

15 Las lactonas que se prefieren en la preparación
 de los poliésteres de lactona terminados en hidroxilo son
 las epsilon-caprolactonas que tienen la fórmula general:



25 donde al menos seis de los R variables son hidrógeno y el
 resto son hidrógeno, alcoholo, cicloalcoholo, alcoxilo, o
 radicales de hidrocarburos aromáticos de un sólo anillo,

12.2.75

21 FEB 1973

ninguno de los sustituyentes contiene más de aproximadamen-
te doce átomos de carbono, y el número total de átomos de
carbono en los sustituyentes sobre el anillo de lactona
no excede de aproximadamente doce. La epsilon-caprolactona
5 no sustituida, en la que todos los R variables son hidróge
no, se deriva del ácido 6-hidroxihexanoico. Las epsilon-ca
prolactonas sustituidas, y sus mezclas, se pueden obtener
haciendo reaccionar una ciclohexanona sustituida correspon-
diente con un agente oxidante tal como ácido peracético,
10 como se describe en la Patente de los EE.UU. nº 3.064.008.
Las ciclohexanonas pueden obtenerse a partir de fenoles sus
tituidos o por otras rutas sintéticas convenientes.

Entre las epsilon-caprolactonas sustituidas con
sideradas como más adecuadas para los fines de la invención
15 se encuentran las varias monoalcohol-epsilon-caprolactonas,
tales como la monometil-, monoetil-, monopropil-, monoiso
propil-, etc, hasta las monododecil-epsilon-caprolactonas;
las dialcohol-epsilon-caprolactonas, en las que los dos gru
pos alcoholo están sustituidos sobre el mismo o sobre dife-
20 rentes átomos de carbono, pero no ambos sobre el átomo de
carbono epsilon, las trialcohol-epsilon-caprolactonas en
las que están sustituidos dos o tres átomos de carbono en
el anillo de lactona, siempre que el átomo de carbono epsi
lon no esté disustituido; las alcoxi-epsilon-caprolactonas,
25 tales como la metoxi y etoxi-epsilon-caprolactonas; y las

2 FEB 1975

cicloalcohol-, aril- y aralcohol-epsilon-caprolactonas, tales como las ciclohexil-, fenil- y bencil-epsilon-caprolactonas.

5 También pueden emplearse lactonas que tienen más de seis átomos de carbono en el anillo, por ej, la zeta-enanolactona y eta-caprilolactona. Las diversas lactonas pueden utilizarse individualmente o en combinación.

10 Los iniciadores difuncionales que pueden emplearse en la preparación de los poliésteres de lactona terminados en hidroxilo incluyen los compuestos orgánicos que contienen dos grupos hidroxilo alcohólicos, de los que son ejemplo los glicoles de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es igual a 2 a 10, los glicoles de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ y $\text{HO}[\overline{\text{CH}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, donde n es igual a 1 a 40, tales como

15 etilenglicol, dietilenglicol, y similares; el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 2,2-dietil-1,3-propanodiol; 3-metil-1,3-pentanodiol; metil- y etildietanolaminas; los diversos ciclohexanodiolos; el 4,4'-metil**en**bisciclohexanol; 4,4'-isopropilid**en**bisciclohexanol; los orto-, meta- y para-xilil**en** glicoles; los alcoholes feniletílicos sustituidos con hidroximetilo; los orto-, meta- y para-hidroximetil-fenilpropanoles; los diversos fenilendietanoles; los diversos dioles heterocíclicos tales como el 1,4-piperazindietanol, y similares. Son igualmente adecuados los poliéster-poliol**es** preparados por reacción de un ácido dicarboxílico, su diéster

20

25

12.2.75

21 FEB 1955

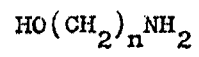
o dihalogenuro, con un exceso molar de un diol, por ej. por reacción de un mol de ácido adípico con 2 moles de etilenglicol.

Otros dioles adecuados incluyen los derivados polioxialcoholados de compuestos difuncionales que tienen dos átomos de hidrógeno reactivos. Estos compuestos difuncionales pueden contener hidroxilos primarios o secundarios, hidroxilos fenólicos, grupos amínicos primarios o secundarios, y grupos amida, hidrazino, guanido, ureido, mercapto, sulfino, sulfonamido o carboxilo. Pueden obtenerse haciendo reaccionar dioles de la clase $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es igual a 2 a 10, propilenglicol, tiodietanol, xilendioles, 4,4'-metilendifenol, 4,4'-isopropilidendifenol y resorcinol; mercapto-alcoholes, como mercaptoetanol; ácido dibásicos, tales como el maleico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, sebácico, ftálico, tetrahidroftálico y hexahidroftálico; ácido fosforoso; monoaminas primarias alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas, como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, anilina, ciclohexilamina; diaminas secundarias, como la N,N'-dimetiletildiamina; y amino-alcoholes que contienen un grupo amínico secundario, como N-metiletanolamina, con óxidos de alcoholeno tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de 2-butileno, óxido de isobutileno, monóxido de butadieno, óxido de estireno, y también mezclas de estos mo

21 FEB 1975

noepóxidos.

Los iniciadores difuncionales adecuados incluyen también los compuestos que contienen un único grupo hidroxilo alcohólico, así como un grupo amínico primario o secundario, como por ejemplo los aminoalcoholes de la fórmula general:

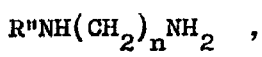


donde n es igual a 2 a 10; otras hidroxialcoholaminas, tales como N-metiletanolamina, isopropanolamina, N-metilisopropanolamina, y similares; los aminoalcoholes aromáticos como el alcohol para-aminofeniletílico, alcohol para-amino-alfa-metilbencílico, y similares; los diversos aminoalcoholes cicloalifáticos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

Entre los iniciadores difuncionales que contienen un total de dos grupos amínicos primarios y/o secundarios se encuentran las diaminas alifáticas de la fórmula general:

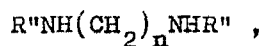


las diaminas monosecundarias de la fórmula general



y las diaminas disecundarias de la fórmula general

12.2.75



donde n es igual a 2 a 10, y R'' es alcohol, arilo, aral
coholo o cicloalcoholo; las diaminas aromáticas, como la
5 meta-fenilen-diamina, para-fenilendiamina, toluen-2,4-dia
mina, toluen-2,6-diamina, 1,5-naftalendiamina, 1,8-naftalen
diamina, meta-xililendiamina, para-xililendiamina, bencidi
na, 3,3'-dimetil-4,4'-difenildiamina, 3,3'-dimetoxi-4,4'-di
fenildiamina, 3,3'-dicloro-4,4'-difenildiamina, 4,4'-meti
10 lendianilina, 4,4'-etilendianilina, 2,3,5,6-tetrametil--pa
ra-fenilendiamina, 2,5-fluorendiamina, y 2,7-fluorendiami
na; las diaminas cicloalifáticas, como la 1,4-ciclohexano
diamina, 4,4'-metilbisciclohexilamina y la 4,4'-isopropi
lidenbisciclohexilamina; y las aminas heterocíclicas tales
15 como la piperazina, 2,5-dimetilpiperazina y 1,4-bis(3-ami
nopropil)-piperazina.

Es especialmente ventajoso emplear las polilac
tonas que tienen gran contenido aromático de la solicitud
de patente española de la firma solicitante Nº 433.370 pre
20 sentada en la misma fecha que la presente. Estas polilac
tonas pueden prepararse empleando un iniciador difuncional,
por ejemplo un diol, una diamina o un aminoalcohol, que tie
ne al menos un anillo aromático. Las polilactonas resultan
tes pueden emplearse para la fabricación de elastómeros de
25 poliuretano que tienen mayor rigidez y dureza, sin necesi-

21 FEB 1975

dad de Moca como agente de curado. Una de estas polilactonas que es particularmente útil para la presente invención, es el poliéster-diol de un peso molecular de aproximadamente 2.000 resultante de la reacción de epsilon-caprolactona con un alcohol difuncional de entre aproximadamente 350 y 500 de peso molecular, obtenido por la reacción de ácido ftálico o anhídrido ftálico con etilenglicol.

La fabricación de los poliéster-dioles puede efectuarse en presencia o ausencia de catalizador. Si es deseable emplear un catalizador, pueden emplearse catalizadores convencionales de poliesterificación o intercambio de éster, en cantidades de desde sólo 5 partes por millón e inferiores, basadas en el peso total de reaccionantes, hasta incluso aproximadamente 0,3 por ciento, con relación a la cantidad de reaccionantes. Un intervalo preferido es desde 5 a 1000 partes por millón, basadas en los reaccionantes. Son catalizadores típicos eminentemente adecuados para efectuar este procedimiento los titanatos de tetraalcoholo, tales como los titanatos de tetrakisopropilo y tetrabutilo, los acilatos estannosos, tales como el octoato estannoso y oleato estannoso, los acilatos de plomo tales como el 2-etilhexanoato de plomo, y otros muchos compuestos que se sabe catalizan las reacciones de poliesterificación. Como se ha indicado, también está comprendido dentro del alcance de la invención efectuar la reacción de polimerización

12.2.75

21 FEB 1975

5 en ausencia de catalizador, lo que a veces es deseable, ya que es sabido que los residuos metálicos en los poliésteres tienen un efecto importante en la catálisis de las reacciones posteriores de los poliésteres con los diisocianatos para producir los prepolímeros.

10 La reacción de polimerización se efectúa convenientemente en un intervalo de temperaturas de desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C, preferiblemente desde 100°C hasta aproximadamente 250°C, durante períodos de tiempo suficientes para completar la polimerización. Para efectuar la polimerización son normalmente suficientes unos tiempos de reacción de unas horas a incluso aproximadamente 48 horas. La reacción se efectúa preferiblemente en una atmósfera inerte, por ejemplo en presencia
15 de nitrógeno, metano etc, para evitar la descoloración de los productos resultantes.

20 Además, también es ventajoso emplear un poliéter-diol, tal como uno de los poliéter-dioles antedichos, en combinación con un prepolímero de polilactona obtenido haciendo reaccionar una polilactona del tipo anterior con una cantidad suficiente de poliisocianato para dar un prepolímero en el que el contenido de isocianato libre es desde aproximadamente 12% a 30%, y preferiblemente desde aproximadamente 15% a 25%. Las mezclas de poliéter-diol/prepolímero de polilactona se describen de modo completo en la
25

21 FEB 1975

solicitud de patente española de la firma solicitante N^o 433.370, presentada en la misma fecha que la presente. Los elastómeros de poliuretano preparados a partir de estas mezclas han mostrado excelentes propiedades físicas, juntamente con bajos tiempos de desmoldeo.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención puede ponerse en práctica bien por el método de "una sólo operación" o de "cuasi-prepolímero". Si se desea emplear un cuasi-prepolímero, una parte del poliéter-diol o el poliéster-diol se hace reaccionar con una cantidad de poliisocianato suficiente para dar un cuasi-prepolímero en el que la relación media de grupos NCO a grupos hidroxilo es mayor de aproximadamente 2:1.

Los ejemplos de mezclas de prolongadores de cadena difuncionales que pueden emplearse en la invención incluyen 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol y 1,4-butanodiol, en combinación con compuestos difuncionales tales como el tiodiglicol (TDG) y la fenilendietanolamina (PDEA). Aunque los butanodiolos son insolubles a las concentraciones empleadas corrientemente para producir poliuretanos de interés comercial, en las mezclas de reacción de poliuretano que contienen polioliol, una combinación de estos prolongadores, constituida en general por aproximadamente 3 partes de butanodiol y 1 parte de tiodiglicol o PDEA, es completamente compatible. Los expertos en la técnica pueden prepara-

12.2.75

21 FEB 1975

rar otras muchas mezclas de prolongadores de cadena.

Los poliisocianatos útiles que pueden usarse, bien en el método de "una sólo operación" o de cuasi-prepolímero, incluyen el etilen-diisocianato, etiliden-diisocianato, propilen-diisocianato, bitilen-diisocianato, ciclopentilen-1,3-diisocianato, 2,4-toluilen-diisocianato, 2,6-tolilen-diisocianato, 4,4'-difenil-metano-diisocianato, 2,2'-difenilpropano-4,4'-diisocianato, p-fenilen-diisocianato, m-fenilen-diisocianato, xililen-diisocianato, 1,4-naftilen-diisocianato, 1,5-naftilen-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobenceno-4,4',4'-diisocianato, difenil-sulfon-4,4'-diisocianato, diclorohexametilen-diisocianato, tetrametilen-diisocianato, pentametilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato, furfuraliden-diisocianato, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, y similares.

A la disolución o dispersión de prepolímero de polilactona, poliéster-díol y prolongador de cadena se le añade cualquier catalizador convencional y conocido para la reacción de poliuretano. Los catalizadores usados corrientemente son catalizadores básicos, bien bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio o acetato de sodio, o, más corrientemente, aminas terciarias y materiales que generan aminas terciarias. Ventajosamente se emplea trietilendiamina (DABCO) sólo o juntamente con otro catalizador secundario. Otros catalizadores de amina comprenden la N-metil-

12.2.75



21

5 -morfolina, trietilamina y N,N,N', N'-tetrametil-1,3-diaminobutano. Pueden usarse también catalizadores que contienen metales no volátiles, por ejemplo octoato estannoso y diacetato de dibutilestaño. Pueden usarse otros muchos catalizadores, como es evidente para los expertos en la técnica.

10 El sistema de catalizador descrito en la solicitud de patente de los EE.UU. Nº 351.859, presentada el 17 de abril de 1973, es especialmente ventajoso para uso en el procedimiento de esta invención. Este sistema comprende en general (a) al menos un catalizador amínico básico para la reacción de poliuretano, que tiene una actividad catalítica aproximadamente igual a la de la trietilendiamina, o mayor, (b) al menos un catalizador organometálico para la reacción de poliuretano, y (c) al menos un catalizador amínico básico para la reacción de poliuretano, que tiene una actividad catalítica menor que la de los catalizadores (a) y (b) juntos presentes en el sistema catalizador, en una cantidad en peso aproximadamente igual a la de los catalizadores (a) y (b) o mayor, y se ha comprobado que ello da como resultado tiempos de gelificación mucho mayores, en algunos casos hasta 120 segundos o más. Se ha encontrado que el uso de 0,2 partes de trietilendiamina, 0,2 partes de diacilato de dialcoholo, 0,4 partes de propionato fenil-
15 -mercúrico, y 1,0 parte de N-metildiciclohexilamina o una

12.2.75

21 FEB 1975

N-alcohimorfolina, tal como N-metilmorfolina y tetrametil-
-guanidina, como sistema catalizador, da resultados especial-
mente buenos. La ventaja de los tiempos de gelificación
prolongados es que permiten el moldeo por inyección en lí-
quido de grandes cantidades de mezcla de polimerización,
5 sin necesidad de usar prolongadores que reaccionen lenta-
mente, tales como los alcoholenglicoles y las aminas con
impedimento estérico. Por consiguiente, se aumenta la ve-
locidad global de producción con el correspondiente menor
10 coste unitario, cuando se emplean estos sistemas cataliza-
dores en las mezclas de reacción de elastómeros de poliure-
tanos.

Si se desea emplear un agente de soplado o ex-
pansión, puede usarse cualquiera de los agentes de soplado
15 conocidos convencionales.

Los ejemplos de agentes de soplado que pueden
emplearse ventajosamente en las mezclas de reacción de es-
ta invención incluyen el agua en pequeñas cantidades, por
ejemplo desde aproximadamente 0,5 a 5,0%, basado en el pe-
20 so total de la mezcla de reacción, de los hidrocarburos ali-
fáticos sustituidos por halógeno que tienen puntos de ebu-
llición de entre aproximadamente -40°C y 70°C, y que se va-
porizan a la temperatura de la masa de reacción de espuma-
ción, o a una temperatura inferior, tales como tricloromo-
25 nofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorome

21 FEB 1975

tano, diclorometano, triclorometano, 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 A las mezclas de reacción de la invención pueden añadirseles también cantidades secundarias de agentes de reticulación polifuncionales, tales como pentaeritrita y trimetilolpropano.

10 Las cantidades precisas de poliéster-diol, prepolímero de polilactona, poliéter-diol, mezcla de prolongador de cadena difuncional que contiene butanodiol, catalizador, agente de soplado, y cualquier otro ingrediente que pueda incluirse opcionalmente en la mezcla de reacción de esta invención, puede variar dentro de límites considerables, proporcionando al mismo tiempo composiciones de poliuretano
15 que tienen unas excelentes propiedades de resistencia a la abrasión, y muy deseables propiedades a baja temperatura. Los expertos en la técnica de esta invención serán capaces fácilmente de formular mezclas de reacción específicas para
20 satisfacer necesidades específicas de productos.

25 La mezcla de reacción de poliuretano, que consta, por un lado, de poliéster o poliéter-diol, mezcla de butanodiol y otro(s) prolongador(es) de cadena difuncional(es) y catalizador, y por otro de poliisocianato, prepolímero, o cuasi-prepolímero, se obtiene ventajosamente combinando los dos grupos

21 FEB 1975



5 de materiales en un aparato de mezcla e inyección de alta
velocidad, de un tipo del que se dispone desde hace poco
tiempo. Se ha encontrado que es especialmente útil un apa-
rato de mezcla e inyección obtenible de Desma-Werke GmbH,
Achim, Alemania, capaz de alcanzar velocidades del husillo
de mezcla de más de 10.000 rpm.

10 El sistema de suministro de componentes de reac-
ción de poliuretano para inyección de líquidos, y el apar-
to de moldeo de la solicitud de patente de los EE.UU., N°
352.076, presentada el 17 de abril de 1973, se emplean ven-
tajosamente en el procedimiento de esta invención.

15 Las operaciones de inyectar la mezcla de reac-
ción líquida en un molde, curar el contenido del molde, y
desmoldear el elastómero curado, son muy conocidas y con-
vencionales.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Estados Unidos de América, el día 28 de Diciembre de
1973, bajo el N° 429.284, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25
12.2.75

Los puntos de invención, propia y nueva, que

pe

21 FEB 1975

lecular de aproximadamente 2.000, resultante de la reacción de epsilon-caprolactona con un alcohol difuncional de entre aproximadamente 350-500 de peso molecular obtenido de la reacción de ácido ftálico o anhídrido ftálico con etilen glicol.

5

4ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el polirol es un poliéster-diol mezclado con un prepolímero de poliéster.

10

5ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la mezcla de prolongadores de cadena está constituida por aproximadamente 3 partes de 1,4-butanodiol y 1 parte de tiodiglicol o fenilendietanolamina.

15

6ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el catalizador comprende: (a) al menos un catalizador de amina básico para la reacción de poliuretano que tiene una actividad catalítica aproximadamente igual a la de la trietilendiamina o mayor, (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

20

que la de los catalizadores (a) y (b) conjuntamente presentes en el sistema de catalizador, en una cantidad en peso aproximadamente igual a la de los catalizadores (a) y (b) o mayor.

25

7ª. Un procedimiento según la reivindicación

12.2.75

21 FEB 1975



5 1ª, en el que se añaden como agente de soplado agua, un hidrocarburo alifático sustituido por halógeno que tiene un punto de ebullición entre aproximadamente -40°C y 70°C , y que se vaporiza a la temperatura de los componentes en reacción, o inferior a ella, o mezclas de los mismos.

8ª. UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIURETANO.

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

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

Madrid,

21 FEB. 1975

P.A.

Alberto de Alarcón
Por Poder

15

20

25

12.2.75

J.E.P.