

16 JUN. 1975

437394

P.- 60.412

McCord
FP-513/518
(ORD)

Int. Cl. CORG // B29D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de McCORD CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 2850 West Grand Boulevard, Detroit, Michigan
48202, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIURETANO TERMOPLASTI
CO DE CALIDAD PARA MOLDEO POR INYECCION"

4.6.75

- 1 -

Se han preparado poliuretanos termoplásticos a partir de polieter-poliol y poliéster-poliol. Los polímeros de poliéster son relativamente caros y tienen propiedades físicas en conjunto desde buenas a excelentes, pero tales polímeros tienen, generalmente, una escasa resistencia a la humedad y malas propiedades a baja temperatura. Los polímeros a base de poliéteres, moldeables por inyección, se han basado sobre los poliols PTMEG, que son caros. Los polímeros convencionales a base de éteres de PPG (polipropilenglicol), no son tratables por moldeo por inyección y poseen propiedades físicas inaceptables para uso en las aplicaciones de la demanda, tales como piezas de adornos exteriores para automóviles.

Se ha encontrado ahora que un elastómero de poliuretano a base de polieter-diol, de una calidad para moldeo por inyección y con propiedades físicas en conjunto de buenas a excelentes, se puede preparar a partir de un polieter-diol, que ha sido hecho reaccionar con una mezcla en proporción de 50/50 de monómeros de estireno/acrilonitrilo, mediante una polimerización por radicales libres. Véanse las patentes de Estados Unidos números 3.304.273; 3.383.351 y 3.418.354 y la patente belga número 788.115.

Este polieter-poliol modificado se hace reaccionar, preferiblemente, de la manera usual, con un

diisocianato aromático para preparar un prepolímero que tiene un contenido de NCO libre comprendido en el margen de 7 a 15%.

5 El polieter-poliol modificado se mezcla, preferiblemente, con una cantidad pequeña de un polialcano-eter-diol.

10 El prepolímero se hace reaccionar, después, con un alcano diol de cadena corta y se moldea por colada en forma de placa o se extruye y granula. Después de un curado y envejecimiento durante unos pocos días, se tritura el elastómero resultante para preparar la composición de moldeo. Materiales tales como colorantes y estabilizadores, se pueden mezclar con el elastómero triturado, para obtener una composición de moldeo completa.

15 La composición de moldeo puede ser moldeada de cualquier manera convencional, tal como por moldeo por inyección a 205-260°C, en una máquina del tipo de émbolo. El producto moldeado es generalmente tenaz y resistente a la abrasión y, lo que es algo sorprendente, posee una superior resistencia a la humedad y al envejecimiento y una excepcional flexibilidad a baja temperatura.

25 Por ejemplo, un elastómero de esta invención que tiene un módulo de flexibilidad (ASTMD-79D) de 1050 kg/cm², pasará, de una manera constante, un ensa-

yo de Impacto de Dardo, pintado, a -29°C , (FBMS-2-23) y un ensayo de flexión en frío (SBEM-58-5).

La siguiente tabla indica los ingredientes y las proporciones preferidas que pueden utilizarse para preparar el presente poliuretano:

	Poliol modificado, partes en peso (con eter-diol, si se utiliza)	100
	Diisocianato aromático, hasta NCO libre de:	4 a 15
10'	$\text{C}_2\text{-C}_6$ alcano-diol, partes en peso	5 a 30

El poliol modificado es un producto de reacción de un peso molecular de 2.000 a 5.000, de :

a) de 70 a 90 por ciento en peso de un poli(oxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alqueno)-diol de un peso molecular de 1.000 a 4.000, preferiblemente de 2.400 a 3.200, que se ha hecho reaccionar, mediante polimerización por radicales libres, con

b) de 10 a 30 por ciento en peso de una mezcla monómera de una parte en peso de un vinil-aromático y, de 0,1 a 9, preferiblemente de 0,3 a 3 partes, de un nitrilo olefínico $\text{C}_2\text{-C}_6$.

El poli(oxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alqueno)-diol, es, preferiblemente, el producto de reacción de propilenglicol con óxido de propileno primeramente, y, seguidamente, con óxido

de etileno, siendo la proporción de los dos óxidos de 3 a 5 partes de propileno por una parte de etileno.

5 El polialcanoeter-diol tiene un peso molecular comprendido en el margen de 500 a 2.500, preferiblemente de 650 a 1500. Aunque cantidades tan bajas como de 2 partes en peso tendrán un efecto observable y deseable sobre el polímero final, y cantidades tan elevadas como de 70 partes en peso, producirán un polímero termoplástico útil, se prefieren, para las aplicaciones de la industria automovilística de las que existe demanda, las propiedades físicas dadas por de 5 a 50 partes en peso del polialquenoéter-diol.

10 El poliisocianato aromático es cualquiera de los utilizados comercialmente y, preferiblemente, se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); diisocianato de tolieno (TDI); diisocianato de 1,5-naftaleno; diisocianato de dianisidina (DADI); diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo (XDI).

20 El alcanodiol de C_2-C_6 , de cadena recta, está, preferiblemente, terminado por los extremos con grupos hidroxilo.

25 El procedimiento de preparación del prepolímero es bastante directo, pero si no se sigue el siguiente método con un cuidado razonable, puede obtenerse

5 como resultado un elastómero termoendurecido y, algunas veces, microcelular. El índice de la mezcla, las temperaturas de reacción, y los contenidos de agua de los ingredientes, deben controlarse con mucha exactitud, como ya es sabido.

10. El polioli se desgasifica y se calienta, por ejemplo, a 112°C, y se añade el diisocianato aromático con la mezcla que se está dejando calentar exotérmicamente, por ejemplo, hasta 120°C. Seguidamente, se efectúa una desgasificación y se obtiene el contenido de NCO libre. El NCO libre está comprendido, preferiblemente, en el margen de 8 a 12. En el ejemplo éste era de 8,35. El prepolímero puede ser almacenado listo para la siguiente operación.

15 El diol de cadena corta, tal como el 1,4-butanodiol (BDO) se prepara separadamente, y, si es necesario, se seca, y se mezcla con el agente de desmoldeo de cera, si ha de utilizarse una cera. La mezcla de diol y el prepolímero se mezclan entre sí, preferiblemente, en una máquina de colada, de una manera continua, a unos 110°C.
20 Después de un mezclado a fondo de los dos ingredientes, se vierte la mezcla en una bandeja de colada, la cual se mantiene, preferiblemente, a una temperatura superior a los 99°C. La capa colada puede ser, por ejemplo, de 25 mm de espesor, y después de dejarla endurecer durante 4 ó 5
25 minutos, se puede cortar en pedazos de 76 x 76 mm, retirán-

dolos de la bandeja y colocándolos en recipientes. Después de un envejecimiento durante una semana poco más o menos, se puede triturar el elastómero hasta el tamaño de grano deseado por el moldeo, y mezclarlo con cualesquiera materiales adicionales que puedan ser deseados. Alternativamente, la mezcla de diol y de prepolímero se puede extraer y granular para dar una composición moldeable.

Se ha encontrado, también, que mediante la adición de un catalizador a la mezcla, se pueden acelerar las reacciones de tal modo que el poliuretano puede ser colado directamente en un molde para producir un producto moldeado. El catalizador utilizado puede ser del tipo del dilaurato de dibutil-estaño, de las mercaptidas o de otro tipo conocido, y la temperatura de colada puede ser substancialmente más baja, por ejemplo de 40°C, estando el molde a 71-82°C.

Lo que sigue proporciona un ejemplo de la invención:

20

25

4.6.75

EJEMPLO

	<u>Equivalente</u>	<u>Partes en peso</u>
Poliol modificado	1,0	100
MDI	5	35,68
5 BDO	4,02	12,89
Cera, partes por cien partes de resina		0,2
Peso específico		1,15
Dureza, Shore D (5 segundos)		25
10 Resistencia a la tracción (orig.)		82 Kg/cm ²
al cabo de 70 horas/100°C		(+2,6%) 84 Kg/cm ²
al cabo de 7 días/79°C/100% de humedad relativa		(+1,5%) 83 Kg/cm ²
Alargamiento (orig.)		253
15 al cabo de 70 horas/100°C		(-28,8%) 180%
al cabo de 7 días/79°C/100% de humedad relativa		(-26,1%) 187%
Resistencia al desgarramiento (Troquel C)		242Kg-cm
Rigidez		
20 a 22°C, 13 mm, kg (orig.)		407 Kg/cm ²
a -29°C, 76 mm, kg		690 Kg/cm ²
al cabo de 70 horas, 100°C, 13 mm, kg	(+14,3%)	465 Kg/cm ²
a 71°C, 6 mm, kg.		339 Kg/cm ²
Deformación permanente a la tracción para un 200% de alargamiento		61,0%
Impacto Dardo-flexión a -29°C (ensayo de Fisher para carrocerías)		
tal como se recibe	(sin rotura)	Penetra, no se resquebraja
al cabo de 70 horas, 100°C	(sin fractura)	Pasa el ensayo
Ensayo de estiramiento a 121°C (4% máx.)		Sin variación

El interesante objeto logrado por la tabla anterior es que aún cuando el valor de rigidez a -29°C , de 690 kg/cm^2 , es relevante, no existe una pérdida inaceptable de propiedades físicas a las temperaturas más altas. Por ejemplo, el valor de la rigidez a 61°C es de 339 kg/cm^2 .

DIBUJOS

El dibujo adjunto a esta invención y que formó parte de ella, es una ilustración esquemática del procedimiento de esta invención. El elastómero puede ser preparado por el procedimiento directo o por el procedimiento del prepolímero, ilustrándose este último.

El dibujo ilustra también el uso de un polialcanoeter-diol, PTMEG (politetrametileneter-glicol), que es una realización preferida de la invención. En esta realización, se utilizan las siguientes proporciones:

	Partes en peso
Poliol modificado	100
20 Polialcanoeter-diol	5-50
Diisocianato aromático	40 a 100
$\text{C}_2\text{-C}_6$ -alcano-diol	10 a 40

El uretano termoplástico de la realización preferida, tiene las siguientes propiedades:

		<u>Método de ensayo</u>	
	Peso específico	1,14±0,02	ASTMD-792
5	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	175 (mínimo)	ASTMD-412
	Alargamiento, %	400 (mínimo)	ASTMD-412
	Resistencia al desgarramiento, Kg-cm	400 (mínimo)	ASTMD-624
	Dureza, Shore D, 5 segundos	41±3	ASTMD-2240
10	Módulo de elasticidad, kg/cm ² (Módulo de flexión)	770 (mínimo)	ASTMD-790
	Deformación permanente a la tracción para un 200% de alargamiento	70 (máximo)	ASTMD-412
15	Flexión en mandril de 13 mm, a -29°C,		
	Pintado		TM-58-5
	Durethane 100(*)	Pasa el ensayo	
	Durethane 200(*)	Pasa el ensayo	
20	(*) Marcas registradas de PPG Industries, One Gateway Center, Pittsburgh Pensilvania 15.222.		

25

Propiedades después de envejecimiento

Envejecimiento térmico : 70 horas/100°C

	% de variación		
5	Resistencia a la tracción	-15(máximo)	ASTMD-412
	Alargamiento	-20(máximo)	ASTMD-412
	Impacto Dardo	Pasa el ensayo	FBMS-2-23

Envejecimiento por humedad : 7 días/

	79°C/100% de humedad relativa		
	% de variación		
10	Resistencia a la tracción	-15 (máximo)	ASTMD-412
	Alargamiento	-15 (máximo)	ASTMD-412

15 El procedimiento del prepolímero es bastante directo, pero si no se sigue el siguiente método con un cuidado razonable, se puede obtener como resultado un termoendurecimiento y, algunas veces, un elastómero microcelular.

20 El índice de la mezcla, las temperaturas de reacción, y los contenidos de agua de los ingredientes, deben ser controlados exactamente, como es sabido.

25 Con referencia al dibujo, los dos polioles, el poliol modificado, por la vía de la línea 11 y el polialquano-ster-diol, por la vía de la línea 13, se mezclan entre sí en un reactor 10, se desgasifican y se calientan, por ejemplo, a 133°C.

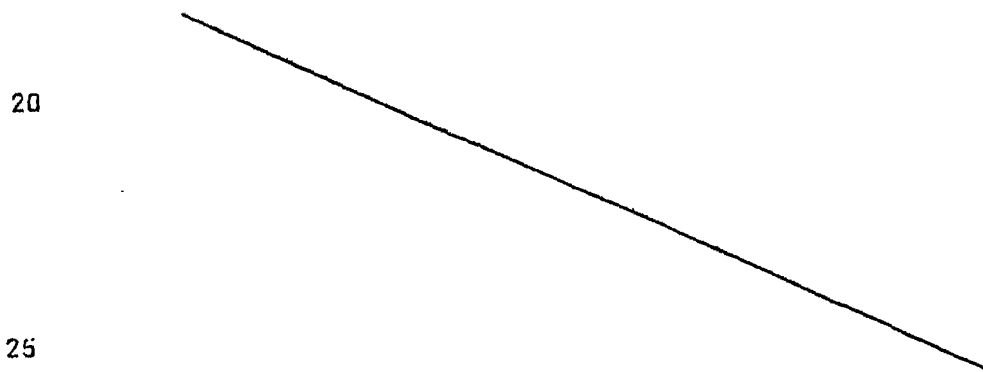
Seguidamente, se añade al reactor el diisocianato aromático, por la vía de la línea 12, y se deja que la mezcla se caliente exotérmicamente, por ejemplo, hasta 121°C. Seguidamente, se desgasifica y se obtiene el contenido de NCO libre. Preferiblemente, el NCO libre está en el margen de 4 a 15, más preferiblemente de 8 a 12. En los siguientes ejemplos, A y B, éste era de 11,27 y 9,55, respectivamente. A continuación, se puede almacenar el prepolímero listo para la siguiente operación.

El diol de cadena corta, tal como el 1,4-butano-diol (BDO), se prepara por separado y, si es necesario, se seca, y se mezcla con el agente de desmoldeo de cera, si se ha de utilizar cera. La mezcla de diol y de prepolímero se mezclan a través de las líneas 15 y 14, respectivamente, en una máquina de colada 20, de una manera continua, a unos 110°C. Después de un mezclado íntimo de los dos ingredientes, se vierte la mezcla a través de la línea 16, en una bandeja de colada 30, la cual se mantiene, preferiblemente, a una temperatura superior a los 99°C. La capa colada puede ser, por ejemplo, de un espesor de 25 mm y, después de dejarla endurecer durante 4 a 5 minutos, se puede cortar en trozos de 76 x 76 mm, retirándola y colocándola en recipientes, como se indica mediante la línea 17 y el rectángulo 40. Después de haber sido envejecido en 40, durante una semana poco más o menos, se

puede triturar el elastómero hasta el tamaño deseado para
moldeo y mezclarlo con cualesquiera materiales adicionales
que puedan desearse. Alternativamente, la mezcla proceden-
te de la línea 16 puede ser extruida y granulada para dar
5 una composición moldeable.

Se ha encontrado, también, que mediante
la adición de un catalizador a la mezcla en la máquina de
colada 20, se pueden acelerar las reacciones, de tal manera
que el poliuretano puede ser colado directamente en un mol-
de, para producir un producto moldeado. Los catalizadores
10 utilizados pueden ser del tipo del dilaurato de dibutil-
-estaño, de la mercaptida o de otro tipo conocido, y la
temperatura de colada puede ser sustancialmente inferior,
por ejemplo de 40°C, estando el molde a 71-82°C.

15 La siguiente tabla proporciona ejemplos
de la invención preparados de acuerdo con el procedimien-
to ilustrado.



EJEMPLOS

		A	B
	E	partes en peso	E partes en peso
	Poliol modificado	0,5	0,75
5	PTMEG	28,24	0,25
	MDI	85,64	6,0
	BDO	26,20	5,02
	Cera	0,63	0,3
	Peso específico	1,15	1,14
10	Dureza, Shore D (5 segundos)	45	40
	Resistencia a la tracción (orig.)	210	184
15	al cabo de 70 horas/100°C	(-5,0%) 199	(-10,5%) 164
	al cabo de 7 días/79°C/100% de humedad relativa	(-11,1%)	(-13,3%) 159
	Alargamiento (orig.)	537%	503%
20	al cabo de 70 horas/100°C	(-13,8%) 463%	(-14,5%) 430%
	al cabo de 7 días/79°C/100% de humedad relativa	(-8,2%) 493%	(-4,6%) 480%
25	Resistencia al desgarramiento (traquel C)	583	478

EJEMPLOS (cont.)

	A	B
	E partes en peso	E partes en peso
5	Rigidez	
	a 22°C, 13 mm, kg. (orig.)	690
	a -29°C, 76 mm, kg.	1455
	Al cabo de 70 horas, 100°C, 13 mm, kg	(+2,0%) 704
10	a 71°C, 6 mm, kg	392
	Deformación permanente a la tracción para 200% de alargamiento	53,1%
	Flexión por impacto con Dardo a -29°C (FB)	
15	tal como se recibe (sin fractura) Pasa el ensayo	Pasa al ensayo
	al cabo de 70 horas, 100°C (sin fractura) Pasa el ensayo	Pasa al ensayo
	Ensayo de estirado a 121°C (4% máx.) Sin variación	1,6%
20	En la tabla significan:	
	E = número de equivalentes	
	FB= una especificación de Fisher para carrocerías	

25

El poliol modificado era el NIAX D-432 de la Union Carbide Company, un polímero de un peso molecular de aproximadamente 4.000, preparado por reacción de un 80% en peso de un poli(oxialcoholen)diol de un peso molecular de 2.800, con un 20% en peso de una mezcla de monómeros 50/50 (en peso) de estireno/acrilonitrilo, en presencia de un catalizador de radicales libres (azobisisobutironitrilo), como se describe en la patente belga número 788.115 de la Union Carbide. El poli(oxialcoholen)diol se prepara haciendo reaccionar, primeramente, propilenglicol con óxido de propileno y, después, subsiguientemente, con óxido de etileno, de tal manera que las cadenas terminen en unidades de óxido de etileno. Las propiedades son tales que haya aproximadamente 4,88 unidades de óxido de propileno por cada unidad de óxido de etileno. Cuando se hace reaccionar el poli(oxialcoholen)diol con la mezcla de monómeros de estireno/acrilonitrilo, parece que alguno de los dos monómeros copolimerizan y se adicionan al diol, y que algunos simplemente se copolimerizan, sin fijarse al diol, pero quedando íntimamente entremezclados con él.

El polialcoholenéter-diol era un politetrametilenéter-glicol (PTMEG), Polymeg 1000, vendido por la Quaker Oats Company, Chemical Division, Merchandise Mart Plaza, Chicago, Illinois 60545. Tiene un peso molecular de 1000. También se puede utilizar poliglicol 1000 de E.I.

duPont de Nemours.

El MDI era diisocianato de 4,4'-difenilmetano

El BDO era 1,4-butanodiol

5 La cera era una etilenbis-estearamida, Advawax, 138°C, vendida por la Cincinnati Milacron Chemical Inc., Reading, Ohio 45215.

10 Ejemplos de piezas de automóviles que han sido fabricadas utilizando este uretano termoplástico y ensayada con resultados satisfactorios, son: General Motors 1974 : (1) protección de la dioptra central del Riviera Pieza número 9694424-439 y (2) protección de la dioptra de esquina del Oldsmobile "8", pieza número 9694662-693.

15 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 15 de Mayo de 1974, bajo el Nº 469.946 y el 15 de Mayo de 1974, bajo el Nº 469.959, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

4.6.75

- REIVINDICACIONES -

5

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

15 1ª.- Un procedimiento para preparar un poliuretano termoplástico de calidad para moldeo por inyección, que tiene buenas propiedades a baja temperatura, caracteri-
zado por hacer reaccionar lo siguiente: polioli, 100 partes en peso; poliisocianato aromático, hasta un contenido de NCO
20 libre de 4 a 15; C₂-C₆-alcanodiol, 5 a 30 partes en peso; en el que dicho polioli es un copolímero de peso molecular de 2.000 a 5.000, de : (a) 70 a 90 por ciento en peso de un poli(oxi-C₁-C₄-alqueno)-diol, de un peso molecular de 1.000 a 4.000, que se ha hecho reaccionar con (b) de 10 a 30 por ciento en peso de una mezcla de monómeros de una
25 un nitrilo olefínico C₂-C₆.

2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicho poliol se prepara con un poli(C₁-C₄-alqueno)-diol de un peso molecular de 2.400 a 3.200, y una mezcla de monómeros 50/50, de estireno/acrilonitrilo, mediante una polimerización en bloque por radicales libres, y dicho poli(oxialcoholen)diol es el producto de reacción de propilenglicol con óxido de propileno, primeramente, y, seguidamente, con óxido de etileno.

3a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho poliol de un peso molecular de 2.000 a 5.000 se mezcla, también, con un polialcanoeter-diols, que tiene un peso molecular en el margen de 500 a 2.500, antes de hacerlo reaccionar con dicho poliisocianato aromático, y dicho poliisocianato aromático es un diisocianato aromático; siendo las proporciones de los ingredientes de 100 partes en peso de poliol, de 2 a 70 partes en peso de polialcanoeter-diols, de 40 a 100 partes en peso de diisocianato aromático, de 10 a 40 partes en peso de C₂-C₆-alcano-diols.

4a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polialcanoeter-diols es un politetrametileneter-glicol de un peso molecular de 650 a 1500, dicho poliisocianato aromático es diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y dicho C₂-C₆-alcano-diols es 1,4-butano-diols.

5^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polioli, dicho polialcanoester-diol si se utiliza, y dicho poliisocianato aromático, se hacen reaccionar primeramente, para formar un prepolímero, que tiene un contenido de NCO libre en el margen de 8 a 12, añadiéndose seguidamente dicho C₂-C₆-alcano-diol.

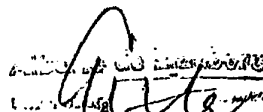
10 6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 5^a, en el que la mezcla se moldea por colada en forma de placa, a una temperatura por encima de los 99°C, se cura durante unos pocos días, y se tritura hasta el tamaño apropiado para moldeo por inyección.

15 7^a.- Un procedimiento para preparar un poliuretano termoplástico de calidad para moldeo por inyección.

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

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

Madrid, 16 JUN. 1975
P.A.

25 

4.6.75

EAS.-

