

440585

## memoria descriptiva

CORL

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	THE UPJOHN COMPANY. - sociedad de EE.UU. -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	KALAMAZOO (Michigan) (EE.UU.) 301 Henrietta Street.
<input type="checkbox"/> OBJETO	"Procedimiento para la preparación de un elastómero de poliuretano termoplástico reciclable".
INVENTOR	Henry Walter BONK, norteamericano. Tilak Morarjee Shah, nacionalidad india.
PRIORIDADES	Solicitud patente EE.UU. Serial Nº 504.183, del 9-9-74. Solicitud patente EE.UU. Serial Nº 572.741, del 29-4-75.

**POOR  
QUALITY**

1 El presente invento se refiere a elastómeros de poliuretano y más particularmente concierne a elastómeros temoplásticos de poliuretano derivados de poliéter polioles y de métodos para su preparación.

5 El bien conocida en la técnica la preparación de - elastómeros de poliuretano termoplásticos a partir de poliéster polioles. Tales elastómeros pueden someterse a extrusión, pueden moldearse por inyección y fabricarse de otra manera conocida sin sufrir ninguna degradación debida a exposición momentánea a las temperaturas de elaboración relativamente altas (del orden de 400° F) comprendidas en tales técnicas. En 10 contraste, hasta ahora no ha sido posible usar polietileno - glicoles y polipropileno glicoles para preparar poliuretanos termoplásticos, que puedan ser moldeados por técnicas comprendiendo temperaturas de elaboración del orden arriba citado. - 15 Es altamente deseable que se preparen tales poliuretanos puesto que polietileno glicoles y polipropileno glicoles son esencialmente menos costosos que los poliéster polioles y por ello 20 procurarían obvias ventajas económicas. A estos últimos además se les reconocería ventaja en estabilidad hidrolítica de los poliuretanos resultantes, cuya estabilidad hidrolítica está asociada con el uso de poliéter polioles en oposición a poliéster polioles.

25 Desgraciadamente, se ha encontrado hasta ahora que los elastómeros de poliuretano, preparados usando poliéter polioles, particularmente polipropileno glicol, no son capaces de resistir exposición a temperaturas del orden de 400° F ni por un breve periodo, tal como el que se requiere en el mol--

30

1 deo de inyección y técnicas análogas.

Según el invento se ha encontrado, que utilizando un grupo particular de poliéter glicoles de copolímero de bloque, que hasta ahora no se habían considerado como candidatos  
5 potenciales para polioles en la preparación de elastómeros de poliuretano, es posible preparar elastómeros de poliuretano - termoplásticos que resistirán la exposición temporal durante periodos limitados a temperaturas tan altas como 450° F. Es--  
10 tos elastómeros pueden fabricarse fácilmente, sin degradación por extrusión, moldeo de inyección y análogos. Este hallazgo da por resultado marcadas ventajas en términos de reducción - de coste, así como la posibilidad de usar, de modo más esta--  
15 ble hidrolíticamente, elastómeros de poliuretano basados en - poliéter para la fabricación de artículos por moldeo de inyec  
ción y análogos..

El presente invento comprende elastómeros de poliuretano termoplásticos reciclables, que son el producto de reac  
ción de:

- 20 (a). 4,5'-metilenobis(fenil isocianato),
- (b). un copolímero de bloque de polioxipropileno po  
lioxietileno, teniendo un peso molecular en el alcance de al-  
rededor de 1.000 a 3.000, un pH dentro del alcance de 4,5 a 9,  
un contenido de hidroxilo primario de no menos de 50 por cien  
25 to y un contenido de ión de metal de álcali no superior de -  
25 ppm teniendo dicho copolímero de bloque un contenido míni-  
mo de residuos de óxido de etileno (E.O) para cualquier peso  
molecular dado (M.W.) correspondiente a:

30 % E.O. = 
$$\left[ \frac{(MW - 900)}{4} \times 3 \right] \times \left[ \frac{100}{MW} \right]$$

(I)

1 (c) Un extendedor seleccionado de la clase, que con-  
siste en dioles alifáticos de cadena recta de 2 a 6 átomos de  
carbono, inclusive, y los bis(2-hidroxietil)éteres de hidro--  
quinona y resorcinol y sus mezclas.

5 El invento también comprende poliuretanos según se  
definen arriba, en que hasta 25 por ciento, en una base equi-  
valente, del extendedor, se reemplaza por un diol, selecciona-  
do de la clase consistente en (i) dioles alifáticos de cadena  
ramificada de 3 a 6 átomos de carbono, (ii) dietileno glicol,  
10 dipropileno glicol, (iii) polietileno glicoles teniendo un pe-  
so molecular de 200 a 1.500, (iv) dioles de policaprolactona  
teniendo un peso molecular de 500 a 3.000, (v) polipropileno  
glicoles, teniendo un peso molecular de 400 a 1.000 y (vi) po-  
litetrametileno glicoles, teniendo un peso molecular de 650 a  
15 1.500, y (vii) mezclas de dos o más de dichos dioles y glico-  
les.

Los elastómeros de poliuretano del invento son ter-  
moplásticos y suficientemente resistentes a exposición tempo-  
ral a temperaturas del orden de 400° F como para permitir la  
20 fabricación por moldeo de inyección y técnicas análogas para  
fabricar artículos, tales como partes y accesorios de automó-  
viles, recipientes, tuberías y semejantes, para los que hasta  
ahora sólo se habían usado elastómeros de poliuretano basados  
en poliéster. Los elastómeros de poliuretano poseen la estabi-  
25 lidad hidrolítica comúnmente exhibida por los poliuretanos ba-  
sados en poliéster, así como excelente resistencia estructural  
y características de estabilidad. Además, los elastómeros de  
poliuretano del invento son reciclables, es decir, que cuando  
30 cualquier

1 artículo fabricado de dichos elastómeros se encuentra situa-  
do por debajo de la norma especificada por cualquier razón,  
dicho artículo no se desecha, sino que su material puede ser  
reciclado por trituración y remoldeo. Similarmente, cualquier  
5 chatarra de elastómero, tales como virutas, generadas en el  
procedimiento de moldeo, puede reciclarse y no necesita dese-  
charse.

10 El término de "dioles alifáticos de cadena recta -  
de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive" significa dioles de  
la fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , en que  $n$  es 2 a 6 y no hay ramifica-  
ción en la cadena alifática, que separa los grupos OH. El -  
término incluye etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butano-  
diol, 1,5-pentanodil y 1,6 -hexanodiol.

15 El término de "dioles alifáticos de cadena ramifi-  
cada de 3 a 6 átomos de carbono" significa un diol alifático,  
teniendo el mencionado contenido de átomos de carbono, en que  
la cadena de hidrocarburos, que separa los dos grupos hidroxi-  
lo, está ramificada, es decir, que la cadena está sustituida  
por lo menos por un grupo alquilo. El término incluye 1,2-  
20 propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol,  
1,2-hexanodiol, 3-metil-pentano-1,5,diol y semejantes.

El término de "ión de metal de álcali" incluye io-  
nes de sodio, potasio y litio.

25 Los elastómeros de poliuretano termoplásticos, se-  
gún el invento, pueden prepararse por procedimientos, que -  
son convencionales en la técnica para síntesis de elastóme-  
ros de poliuretano. Tales procedimientos incluyen el procedi-  
miento de una etapa, en que todos los reactivos se reúnen si

1 multáneamente, y el procedimiento de prepolímero, en que el  
isocianato se hace reaccionar con el poliol en una primera -  
etapa y el prepolímero terminado de isocianato, así producido  
se hace reaccionar subsiguientemente con el extendedor. El -  
5 procedimiento de una etapa incluye el proceso en que el di-  
socianato ha sido convertido en un casi -prepolímero por -  
reacción con una muy pequeña cantidad (es decir, menos de al  
rededor de 10 por ciento sobre una base equivalente) de po-  
liol antes de realizar la reacción formadora de poliuretano.  
10 El de una etapa es el procedimiento preferido para preparar  
los poliuretanos elastómeros del invento. En una ejecución -  
más preferida, los poliuretanos elastómeros del invento se -  
preparan por un procedimiento continuo de una etapa, tal co-  
mo se expone en la patente de EE.UU. nº 3.642.964.

15 La principal característica que distingue los po-  
liuretanos elastómeros de los elastómeros anteriores reside  
en el empleo de un grupo particular de poliéter dioles. Es-  
tos últimos son glicoles copolímeros de bloque de polioxipro-  
20 pileno polioxietileno que se obtienen, primeramente polimeri-  
zando óxido de propileno y después haciendo reaccionar el po-  
lioxipropileno glicol resultante, con óxido de etileno. Las  
reacciones en cuestión se efectúan de acuerdo con procedimien-  
tos bien conocidos en la técnica; véase por ejemplo, la pa-  
tente de EE.UU. nº 2.674.619 que da detalles, específicos de  
25 procedimientos de este tipo. Por ejemplo, la polimerización  
del óxido de propileno se efectúa condensando óxido de propi-  
leno con propileno glicol o agua en presencia de un cataliza-  
dor básico, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico y  
30 análogos. La polimerización puede efectuarse en cualquier ex

1 tensión deseada dependiendo del peso molecular deseado del -  
producto final. El óxido de polipropileno, así obtenido, des-  
pués se hace reaccionar con óxido de etileno, también en pre-  
sencia de un catalizador básico, si así se desea.

5 Los glicoles copolímeros de bloque de polioxipropi-  
leno polioxietileno, según el invento, cumplen con un número  
de requisitos muy específicos. Su peso molecular está situado  
dentro del alcance de 1.000 a 3.000. La proporción de resi- -  
duos de óxido de etileno en los copolímeros de bloque tiene -  
10 que exceder de un cierto mínimo, que varía dependiendo del pe-  
so molecular del copolímero en bloque en consideración. Por -  
lo tanto, para un glicol copolímero teniendo un peso molecu-  
lar dado (MW) el importe mínimo en tanto por ciento de peso,  
de residuos de óxido de etileno presentes en el glicol, se in-  
15 dica por la ecuación (I) arriba indicada.

Ilustrativamente, los siguientes importes mínimos -  
de unidades de óxido de etileno en el glicol, se exigen en la  
ecuación (I) para varios pesos moleculares dentro del alcance  
arriba indicado.

20	<u>Peso molecular de glicol</u>	<u>% de peso de oxido de etileno</u>
	1000	7.5
	1200	18.75
	1400	26.78
	1600	32.81
	1800	37.5
	2000	41.25
	2200	44.32
25	2400	46.87
	2600	49.04
	2800	50.89
	3000	52.5

Además, cualesquiera que sea el peso molecular, el  
número de grupos de hidroxilo primario, presentes en los gli-  
coles copolímeros de bloque, tiene que ser por lo menos de al  
30

1 rededro de 50 por ciento. La mayoría de los grupos de hidroxilo  
lo primario son aquellos derivados de los residuos de óxido -  
de etileno pero algunos de los grupos hidroxilo derivados de  
5 de óxido de propileno también pueden ser primarios, dependiendo  
de la manera en que el anillo de oxirano del óxido de propi-  
leno se abrió en la polimerización. Por lo tanto, el tanto por  
ciento de grupos primarios de hidroxilo, presentes en un gli-  
col copolímeros de bloque, no se relaciona necesariamente de  
modo directo con la cantidad de residuos de óxido de etileno,  
10 que se han introducido. Los dos parámetros, es decir, el tan-  
to por ciento de grupos primarios de hidroxilo y el tanto por  
ciento de peso de residuos de óxido de etileno, son indicati-  
vos de diferentes características de los glicoles copolímeros  
de bloque, y no son meramente diferentes maneras de expresar  
15 la misma característica.

Con el fin de ser útiles para preparar los poliure-  
tanos elastómeros del invento, los glicoles copolímeros de -  
bloque tienen que estar sustancialmente libres de cualquier -  
traza restante de catalizador básico empleado en su fabrica-  
20 ción. Por esto se entiende lo siguiente. Ventajosamente, el -  
pH de los glicoles está dentro del alcance de 4,5 a 9,0 y pre-  
ferentemente está dentro del alcance de 6,0 a 7.5. La canti-  
dad de iones de metal de álcali presentes en los glicoles, es  
25 ventajosamente menor que alrededor de 25 partes por millón y  
preferentemente menor que alrededor de 5 partes por millón. -  
Niveles de ión de metal de álcali en exceso, de alrededor de  
25 partes por millón, dieron ocasión a resultados indeseables  
debidos a un nivel significativo de trimerización del diiso-

30

1 cianato durante la reacción formadora de poliuretano.

Además de cumplir con los arriba mencionados, requi-  
sitos, los copolímeros de bloque de polioxipropileno polioxi-  
tileno, empleados para preparar los elastómeros de poliureta-  
5 no del invento, preferentemente también muestran insaturación  
de menos de 0,06 miliequivalentes/gramo según se mida por -  
ASTM D 1639-60F y preferentemente también muestran un conteni-  
do de peróxido de menos de 15 partes por millón.

Los copolímeros de bloque de polioxipropileno polio-  
10 xietileno arriba descritos, han sido empleados hasta ahora co-  
mo surfactantes y agentes de control de célula en reacciones  
formadoras de espuma de poliuretano. Según nuestro mejor cono-  
cimiento, los mismos no han sido sugeridos anteriormente en el  
sentido de que estos materiales podrían ser útiles en la pre-  
15 paración de elastómeros de poliuretano. Ciertamente no se ha  
sugerido que estos materiales dieran nacimiento a elastómeros  
de poliuretano teniendo las propiedades particularmente útiles  
aquí descritas.

Los varios dioles, empleados como extendedores en -  
20 la preparación de elastómeros de poliuretano del invento, son  
bien conocidos en la técnica, como lo es el diisocianato, que  
se emplea.

Las proporciones, en que se emplea el diisocianato,  
los copolímeros de bloque de polioxipropileno polioxietileno  
25 y el extendedor, en la preparación de elastómeros de poliure-  
tano del invento son tales que la proporción de equivalentes  
de isocianato a equivalentes totales de grupos de hidroxilo -  
en la mezcla de reacción esté dentro del alcance desde alrede-  
dor de 1:0,96 hasta alrededor de 1:1,10. Las proporciones re-

30

1 lativas de copolímero de bloque de polioxipropileno polioxie-  
tileno a extendedor pueden variar en un amplio alcance, depen-  
diendo del peso molecular del copolímero. En general, la pro-  
porción de equivalentes de copolímero a equivalentes de exten-  
5 dedor está dentro del alcance desde alrededor de 1:1 hasta al-  
rededor de 1:12. Se ha encontrado que las proporciones más al-  
tas de extendedor son deseables para los copolímeros de peso  
molecular más alto.

La dureza de los elástomeros de poliuretano del in-  
10 vento está situada dentro del alcance desde alrededor de 60 -  
Shore A hasta alrededor de 80 shore D. En general, la dureza -  
es una función del peso molecular del copolímero de polioxi-  
propileno polioxietileno; para cualquier proporción dada de -  
equivalentes de extendedor y copolímero se ha encontrado que,  
15 cuanto más alto sea el peso molecular del copolímero, tanto -  
más blando será el elástomero.

Según se ha expuesto, los elástomeros de poliureta-  
no del invento, se fabrican preferentemente por el procedi- -  
miento de una etapa y con mayor preferencia por un procedi- -  
20 miento continuo de una etapa. En tales procedimientos, los -  
reactivos se reúnen en cualquier orden. Ventajosamente, los -  
polioles, es decir, el copolímero de bloque de polioxipropile-  
no polioxietileno y el extendedor o los extendedores se mez- -  
25 clan previamente y se alimentan a la mezcla de reacción como  
un solo componente, siendo el otro componente principal el -  
diisocianato (o cascó-prepolímero, cuando se use). El mezclado  
de los reactivos puede realizarse por alguno de los procedi- -  
mientos y aparatos convencionales en la técnica. Preferente- -  
30 mente, los componentes individuales se hacen sustancialmente

1 libres de la presencia de humedad extraña usando procedimientos  
convencionales; por ejemplo, por destilación azeotrópica  
usando benceno, tolueno y semejantes, o calentando a presión  
reducida a temperatura por encima del punto de ebullición de  
5 agua a la presión empleada.

El mezclado de los reactivos puede realizarse a temperatura ambiente (del orden de 25°C) y la mezcla resultante entonces es calentada a una temperatura del orden de alrededor de 40°C hasta alrededor de 130°C, preferentemente a una  
10 temperatura de alrededor de 90°C hasta aproximadamente 120°C. Alternativamente y con preferencia, uno o varios de los reactivos se precalientan a una temperatura dentro de los alcances arriba indicados antes de realizar la mezcla de reunión. Ventajosamente, en un procedimiento por lote, los componentes  
15 de reacción calentados se someten a desgaseado, con el fin de eliminar burbujas de aire u otros gases, arrastradas antes de tener lugar la reacción. Este desgaseamiento se realiza convenientemente reduciendo la presión, a la que se mantienen los componentes hasta que no ocurra ulterior evolución de bur  
20 bujas. Los componentes de reacción desgaseados se mezclan entonces y se transfieren a adecuados moldes o equipos de extrusión o análogos y se curan a una temperatura del orden de alrededor de 20°C hasta alrededor de 115°C. El tiempo requerido para curar variará con la temperatura de la cura y también  
25 con la naturaleza de la composición particular. El tiempo, requerido en cualquier caso dado, puede determinarse por un procedimiento de prueba y error.

Frecuentemente es deseable, pero no esencial, in-

1 cluir un catalizador en la mezcla de reacción empleada para -  
preparar las composiciones del invento. Puede emplearse para  
este propósito cualesquiera de los catalizadores empleados -  
convencionalmente en la técnica para catalizar la reacción de  
5 un isocianato con un compuesto conteniendo hidrógeno reactivo;  
véase, por ejemplo, S unders y otros. Polyurethanes, Chemis--  
try y Technology, Parte I, Interscience, New York, 1963, pági  
nas 228-232; véase también Britain y otros, J. Applied Poly--  
mer Science, 4, 2-7-211, 1960. Tales catalizadores incluyen -  
10 sales de ácido orgánico e inorgánico y derivados organo metá-  
licos de bismuto, plomo, estaño, hierro, antimonio, uranio, -  
cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, ce-  
rio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y circonio, así co-  
mo forfinas y aminas orgánicas terciarias. Son catalizadores  
15 representativos de organoestaño, octoato estano, oleato esta-  
noso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño  
y semejantes. Son catalizadores representativos de amina orgá-  
nica terciaria, trietilamina, trietilenodiamina, N,N, N',N'-  
tetrametiletlenodiamina, N,N,N',N'-tetraetiletlenodiamina, -  
20 N-metilmorfolina, N-etilforfolina, N,N,N',N'-tetrametilguani-  
dina, N,N,N',N'-tetrametilç1,3-butanodiamina, N,N-dimetileta-  
nolamina, N,N-dietiletanolamina y semejantes. La cantidad de  
catalizador empleado está generalmente dentro del alcance de  
alrededor de 0,02 hasta alrededor de 2,0 por ciento de peso,  
25 basado en el peso total de los reactivos.

Quando las composiciones del invento se preparan -  
por el método de prepolímero menos preferido, el diisocianato  
y el polioxipropileno polioxietileno glicol, se hacen reaccio

1 nar, si se desea, en presencia de un catalizador como se ha  
definido arriba, en una etapa preliminar para formar un pre-  
polímero terminado en isocianato. Las proporciones de diiso-  
5 cianato y polioxipropileno polioxietileno glicol, empleadas  
en la preparación de este prepolímero, son consistentes con  
los alcances arriba definidos. El diisocianato y el polioxi-  
propileno polioxietileno glicol, se hacen preferentemente 11  
bres de la presencia de humedad extraña usando los métodos -  
arriba descritos antes de realizarse la formación del prepo-  
10 límero. La formación del prepolímero se realiza ventajosamen-  
te a una temperatura dentro del alcance de alrededor de 70°C  
hasta alrededor de 130°C bajo una atmósfera inerte, tal como  
gas de nitrógeno, de acuerdo con procedimientos convenciona-  
les. El prepolímero, así formado, entonces puede hacerse -  
15 reaccionar en cualquier tiempo deseado con el diol extende-  
dor para formar los elastómeros del invento. Esta reacción -  
se realiza ventajosamente dentro del alcance de temperatura  
de reacción arriba especificada para el procedimiento de una  
etapa. En general, el prepolímero y el extendedor se mezclan  
20 y calientan dentro del requerido alcance de temperatura mien-  
tras la mezcla es desgaseada como se ha descrito previamente.  
La mezcla desgaseada entonces es transferida a un adecuado  
molde, aparato de extrusión o análogo y curada como se des-  
cribe para el procedimiento de una etapa.

25 Si se desea, los elastómeros del invento pueden te-  
ner incorporados en ellos, en cualquier fase apropiada de -  
preparación, aditivos, tales como pigmentos, rellenos, -  
lubrificantes, estabilizadores, antioxidantes, agentes colo-

1 rantes, retardadores de fuego y semejantes, que se usan comun  
mente en conjunción con elastómeros de poliuretano. En una eje  
cución particular del invento, se ha encontrado que hasta al-  
rededor de 25%, basado en equivalentes, del extendedor (c) pue  
5 de reemplazarse por un diol diferente sin afectar a las propie  
dades altamente deseables de los elastómeros del invento. Por  
el contrario, tal sustitución confiere resistencia mejorada a  
altas temperaturas a los elastómeros de poliuretano del inven  
to, sin perjudicar las otras propiedades deseables. Son ilus-  
10 trativos de los dioles, que se usan para remplazar una propor  
ción del extendedor (c) de la manera arriba citada: dietileno  
glicol, dipropileno glicol; dioles alifáticos de cadena rami-  
ficada de 3 a 6 átomos de carbono, tales como 1,2-propilenogli-  
col, 1,3-butanodiol y 3-metil-1,5-pentano diol; N-metildietano  
15 lamina, N-etildietanolamina; polietileno glicoles teniendo pe  
sos moleculares en el alcance de 200 a 1.500; polipropileno -  
glicoles, teniendo un peso molecular de 400 a 1.000, polite-  
trametileno glicoles teniendo un peso molecular de 650 a 1.500  
y policaprolactona dioles, teniendo un peso molecular en el -  
20 alcance de 500 a 3.000.

En un grupo preferido de elastómeros del invento, -  
el extendedor (c) es 1,4-butanodiol, del que desde 3% a 10%, -  
sobre una base equivalente, se ha remplazado por dipropileno  
25 glicol, dietileno glicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, polietile-  
no glicol teniendo un peso molecular de alrededor de 400 o -  
sus mezclas.

Donde parte del extendedor (c) se remplaza por otro  
diol, según se ha descrito arriba, este último puede añadirse

1 a la mezcla de reacción formadora de poliuretano como un com-  
ponente separado o puede mezclarse previamente con los compo-  
nentes de polioliol, como se ha descrito anteriormente.

5 Los siguientes ejemplos describirán la manera y el  
procedimiento de conseguir y emplear el invento y se expone -  
el mejor modo considerado por los inventores para poner en -  
práctica el invento, pero no se consideran como limitadores.

EJEMPLO 1

10 Se preparó una serie de elastómeros de poliuretano  
usando en todo ello un procedimiento normalizado, desde un nú-  
mero de copolímeros de bloque de polioxipropileno polioxietil-  
leno diferentes, teniendo contenidos variables de óxido de -  
etileno y contenidos de hidroxilo primario, pero todos, te- -  
niendo un peso molecular de 2.000. El contenido de óxido de -  
15 etileno de todos los polioliol, fue determinado por espectros-  
copia de resonancia magnética nuclear según se describe en -  
Dow Chemical Company Bullentin Method TC-AM 66-23, fechada el  
23 de Mayo de 1.966. En todos los casos el poliisocianato usa-  
do fue 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato) y el extendedor -  
20 fue 1,4-butanodiol. El procedimiento de preparación de los -  
elastómeros fue como sigue:

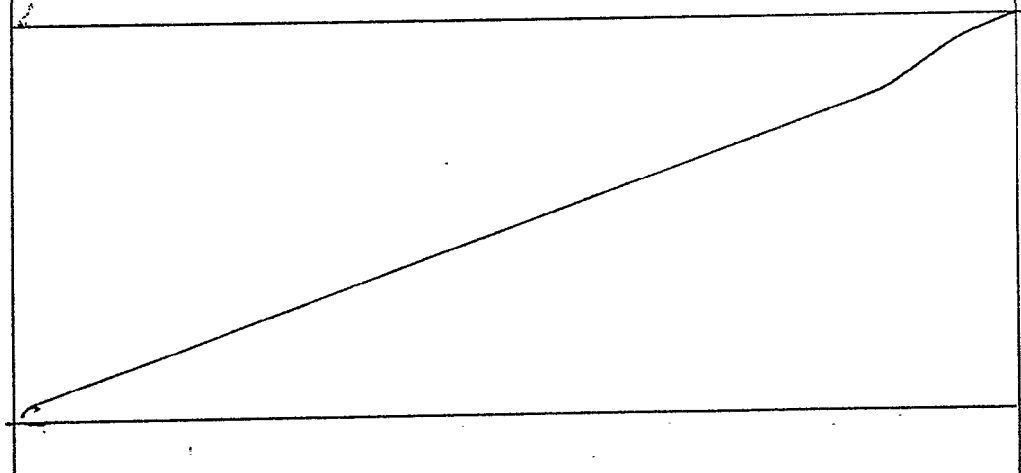
25 El copolímero de bloque de polioxipropileno polio-  
xietileno fue desgaseado calentando a presión reducida a 110°C  
durante 30 minutos. Al material resultante se añadió el 1,4--  
butanodiol y la mezcla así obtenida fue de nuevo desgaseada a  
110°C a presión reducida durante 30 minutos. Al producto re--  
sultante, todavía a 110°C, se añadió 0,024 por ciento (de pe-  
so de reactivos totales) de octoato estano, seguido de 4,4'

1 metilenobis(fenil isocianato). La mezcla así obtenida fue so-  
metida a agitación mecánica de alta velocidad durante 15 se-  
gundos y después se vertió en una bandeja de aluminio de po-  
ca profundidad. El elastómero vertido y la bandeja se deja--  
5 ron reposar a temperatura ambiente (cerca de 20°C) durante 24  
horas. Después de ello, el elastómero fue picado en piezas,  
granulado y secado durante 3 horas a 110°C. El material seca  
do entonces fue moldeado por inyección para formar una hoja  
(4,5 x 4,5 x 1/16) para fines de ensayo. La hoja resultante  
10 fue curada posteriormente durante 16 horas a 115°C seguido -  
de 7 días a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). El  
elastómero curado entonces se sometió a ensayos físicos.

En la tabla I indicada más abajo, se registran las  
proporciones (en moles) de los ingredientes empleados para -  
15 preparar los varios elastómeros de acuerdo con el procedi- -  
miento arriba indicado, junto con propiedades físicas de las  
hojas prensadas curadas posteriormente, derivadas de aquellos  
elastómeros, que pudieron ser moldeados. La Tabla también re  
gistra la conducta de varios elastómeros sometidos a tempera-  
20 turas de moldeo desde 350°F a 450°F. En el caso de los Elas-  
tómeros A-D, todos los cuales están fuera del alcance del in  
vento, no fue posible el moldeo a causa de degradación a las  
temperaturas demoldeo.

25

30



- TABLA - I -

ELASTOMERO	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Poliol	1	2	3	4	5	6	7	7	8
% E.O.	0	10	12	11.16	46	47	47	27	10
% OH Primario	8	63	52	53	81	84	84	75	63
Metal ppm	-	-	75	-	15	15	15	-	-
pH	7	7	7.8	8.7	7	7	7	7	7
Proporciones (molares)									
MDI	5.94	5.94	5.94	5.94	5.94	5.94	5.94	4.45	3.46
Poliol	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,4 butanodiol	5	5	5	5	5	5	4.5	3.5	2.5
Dipropileno glicol	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
NCO/OH	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Temperatura de Moldeo (°F) (Tiempo de exposición)									
350	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
380	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
390	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
400	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
410	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
420	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
440	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
450	degrees	degrees	degrees	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Propiedades									
Dureza	-	-	-	-	44D	43D	-	92A	90A
Módulo psi	-	-	-	-	1120	900	-	790	730
50%	-	-	-	-	1410	1010	-	1010	910
100%	-	-	-	-	2550	1820	-	1200	1180
300%	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10 min.  
a  
420°F,  
OK

10 min.  
a  
420°F,  
OK

20 min.  
a  
420°F,  
OK

15 min.  
a  
420°F,  
OK

5 min.  
a  
420°F,  
OK

degrees  
OK

degrees

degrees

degrees

30 25 20 15 10 5 1

(continuación tabla I)

Resistencia tensil: psi	5120	4610	--	3240	2950
Alargamiento a rotura %	510	550	--	--	--
Compresion fija:	26.3	30.5	--	--	--
Módulo Clash-Berg T <sub>f</sub> %C	-41	-40	--	--	--

1 Identidad de los polioles usados en Elastómeros de  
la Tabla I: (Todos los polioles derivados al hacer reaccio--  
nar un polioxipropileno glicol con la cantidad apropiada de  
óxido de etileno):

- 5 Poliol 1: P2010 Union Carbide  
2: L61 Wyandotte  
3: X423 Olin  
4: XD8379 Dow  
10 5: L44 Wyandotte  
6: X-427 Olin  
7: L-42 Wyandotte  
8: L-31 Wyandotte

15 El poliol 5 fue tratado por filtración a través de  
arcilla Brightsorb antes del uso.

EJEMPLO 2

20 Usando el mismo procedimiento normalizado, descri-  
to en el Ejemplo 1, se preparó una serie de elastómeros con  
una proporción variada de poliol respecto a extendedor de -  
1,4-butanodiol, usando como poliol en todos los casos el co-  
polímero de polioxipropileno polioxietileno, teniendo un pe-  
so molecular de 2.200, un contenido de óxido de etileno de -  
46% de peso, un contenido de hidroxilo primario de 81%, un -  
contenido de metal de álcali de cerca de 10 y un pH de 7. -  
25 Las proporciones (moles) de ingredientes y propiedades de -  
los elastómeros se resumen en la Tabla II. Cada uno de los -  
elastómeros podría mantenerse a la temperatura de moldeado de  
420°F, durante 10 minutos sin mostrar ningún signo de degra-  
dación.

30 25 20 15 10 5 1

- T A B L A - II -

ELASTOMERO J K L M N

MDI 4.08 5.10 6.12 7.14 8.16

Poliol 1 1 1 1 1

1,4 butanodil 3 4 5 6 7

NCO/OH 1.02 1.02 1.02 1.02 1.02

Temperatura de moldeo °F 420 420 430 440 440

Dureza Shore A 76 84 88 92 92

Shore D 25 31 39 42 45

Módulo: psi

100% 510 760 1000 1250 1510

200% 710 1000 1290 1630 1910

300% 900 1210 1620 2040 2560

Resistencia tensil psi 2470 2890 3930 5030 5580

Alargamiento a rotura% 940 870 730 710 630

Ajuste tensil a rotura% 170 180 140 140 140

Resistencia a ragado% Troquel C: 440 480 510 670 720

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

(Continuación Tabla II)

Ajuste de compresión: % psi

módulo Clash-Berg, T<sub>F</sub>

40.3    41.2    35.7    40.8    41

-56    -53    -49    -46    -42

1

EJEMPLO 3

Una serie de elastómeros fue preparada usando el -  
procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a partir de 4,4'-me-  
tilenobis (fenil isocianato) (MDI), el polioxipropileno polio-  
xietileno glicol, identificado como poliol 6 en el Ejemplo 1,  
5 y 1,4-butanodiol pero remplazando 5 por ciento, en una base  
equivalente, del butanodiol por un segundo extendedor de -  
diol. Las proporciones (moles) de los ingredientes y las pro-  
piedades de los elastómeros resultantes (después de curar co-  
10 mo se describe en el Ejemplo 1) se exponen en la Tabla III -  
siguiente.

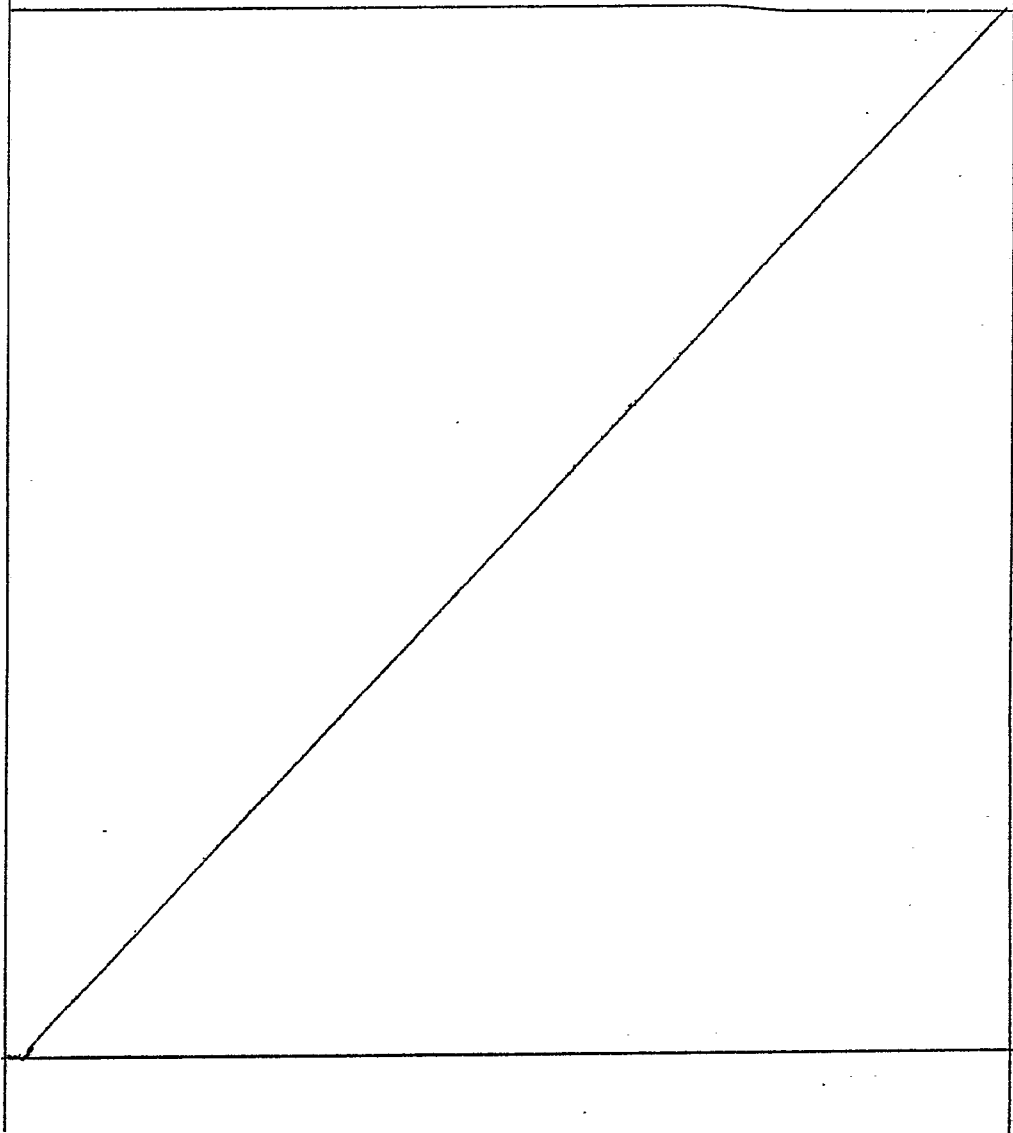
10

15

20

25

30



1

- T A B L A - III -

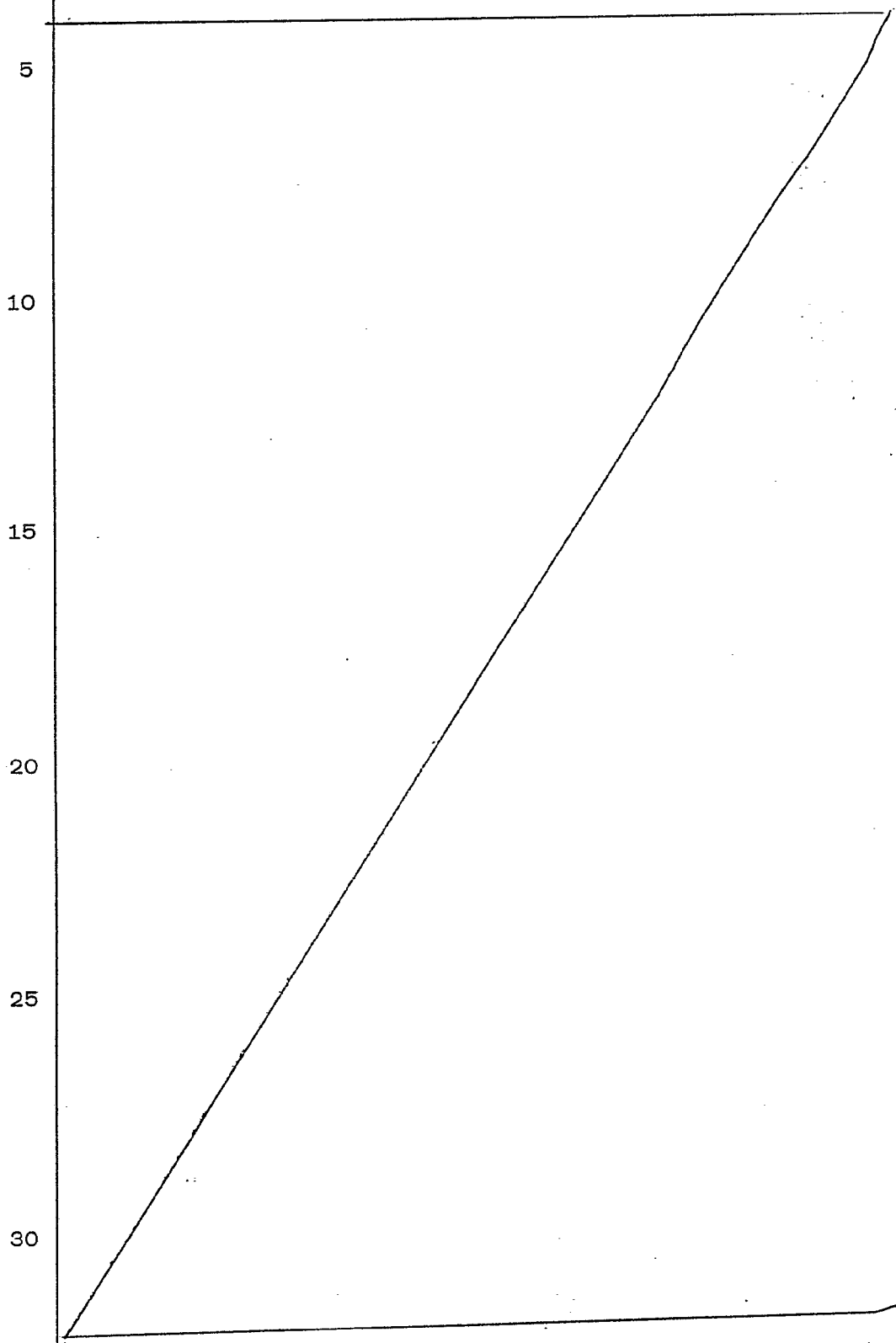
ELASTOMERO	O	P	Q
MDI	6.12	6.12	6.12
Polid 6	1	1	1
5 1,4 butanodiol	4.75	4.75	4.75
Dipropileno glicol	0.25	--	--
Di-etileno glicol	--	0.25	--
3-metil-1,5-pentano- diol	--	--	0.25
10 NCO/OH	1.02	1.02	1.02
<u>Propiedades</u>			
Dureza			
Shore A	82	86	--
Shore D	40	40	--
15 Módulo psi			
50%	780	900	800
100%	1170	1270	1200
300%	2510	2340	2150
20 Resistencia tensil: psi	5250	4370	4250

EJEMPLO 4

Una serie de elastómeros fue preparada usando el -  
procedimiento descrito y los ingredientes citados en el Ejem-  
25 plo 1, pero reemplazando 1,4-butanodiol por cantidades varia-  
bles de bis (2-hidroxietil éter) de hidroquinona como exten-  
dedor y usando como el polioxipropileno polioxietileno glicol,  
uno que tenga un contenido de EO en % de 52, un % de hidroxí-  
lo primario de 83 en su contenido y un p<sup>m</sup> de 7 (L-35: Wyando

30

1 tte). Las proporciones (moles) de ingredientes y propieda--  
des de los elastómeros (después de curar como se describe en  
el Ejemplo 1) se exponen en la Tabla IV de más abajo.



- T A B L A - I V -

1	ELASTOMERO	R	S	T
	MDI	2.575	3.605	4.635
	Polioxipropileno polioxi- tileno glicol	1	1	1
5	Bis (2-hidroxietil éter)- hidroquinona	1.5	2.5	3.5
	NCO/OH	1.03	1.03	1.03
	<u>Propiedades</u>			
	Dureza			
10	Shore A	80	90	94
	Shore D	--	42	50
	Módulo psi			
	50%	500	900	1200
	100%	700	1200	1600
15	300%	1000	1700	2390
	Resistencia tensil: psi	2850	3200	3250

EJEMPLO 5

20 Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 -  
se preparó un elastómero a partir de los siguientes ingre- -  
dientes y proporciones (todas las proporciones en moles):

MDI : 7,55 moles

Poliol<sup>1</sup> : 1,0 mol

1,4 butanodiol : 6,0 moles

25 Polietileno glicol : 0,4 moles

(M.W. = 400)

NCO/OH = 1,02:1

1: Lo mismo que el poliol 5 (Ejemplo 1)

30 El elastómero, después de haberse moldeado en ho--

1 jas prensadas y de haberse curado como se describe en el Ejemplo 1, se encontró que tenía las siguientes propiedades.

	Densidad	:	1,185 g/cc.
	Dureza Shore D	:	40
5	Módulo psi		
	a 100%	:	1290
	300%	:	2240
	Resistencia tensil - psi	:	5540
10	Alargamiento a rotura %	:	480
	Alargamiento estacionario %	:	55
	Compresión estacionaria %	:	33
15	Módulo de Clash-Berg $T_f$ °C	:	-37

El elastómero fue moldeado por inyección para formar la hoja prensada para fines de ensayo y no mostró ninguna tendencia a degradarse en el procedimiento de moldeo.

#### EJEMPLO 6

20 Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 - se preparó un elastómero de los siguientes ingredientes y - proporciones (en moles):

	MDI	:	7.45 moles
	Poliol <sup>1</sup>	:	1,0 mol
25	1,4 butanodiol	:	6,0 moles
	Polietileno glicol	:	0,3 mol
	(peso molecular = 400)		
	NCO/OH =		1,02: 1
30	1: Igual		us el polioli 6 (Ejemplo 1).

1 El elastómero, después de ser formado en hojas prensadas por moldeo de inyección y cura según se describe en el Ejemplo 1, se encontró que tenía las siguientes propiedades:

	Dureza Shore A	:	90
5	Módulo psi		
	a 50%	:	1.140
	100%	:	1.350
	200%	:	1.850
	300%	:	2.380
10	Resistencia tensil: psi	:	5.460
	Alargamiento a rotura %	:	540
	Alargamiento fijado %	:	60
	Compresión fijada %	:	26

15 El elastómero no mostró ningún signo de degradación al ser moldeado por inyección.

EJEMPLO 7

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparó un elastómero de los siguientes ingredientes y proporciones (moles):

20	MDI	:	4,08 moles
	Poliol <sup>1</sup>	:	0,75 mol
	1,4-butanodiol	:	3,0 moles
	Polietileno glicol (peso molecular = 1000)	:	0,25 mol

25 NCO/OH = 1,02:1,0

1: Lo mismo que el polioli 6 (Ejemplo 1)

El elastómero después de haber sido moldeado en hojas prensadas por moldeo de inyección y cura, como se describe en el Ejemplo 1, se encontró que tenía las siguientes pro-

30

1 propiedades:

Densidad : 1,169 g/cc.

Dureza Shore A : 80

Módulo psi

5 a 50% : 460

100% : 670

200% : 960

300% : 1.250

Resistencia tensil: psi : 4.250

10 Alargamiento a rotura% : 730

Fijación tensil : : 90

Fijación de compresión % : : 23

Módulo de Clash-Berg  $T_f$  °C : -49

15 El elastómero no mostró ningún signo de degradación al ser moldeado por inyección.

EJEMPLO 8

Se preparó un elastómero exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 7, excepto que la proporción de 1,4-butanodiol a polioliol fue incrementada como sigue:

20 MDI : 6,12

Polioliol 6 : 0,75

1,4-butanodiol : 5,0

Polietileno glicol : 0,25  
(peso molecular = 1000)

25 El elastómero, en la forma de hojas moldeadas por inyección, según se describe en el Ejemplo 1, se encontró que tenía las siguientes propiedades:

Densidad : 1,196 g/cc.

Dureza Shore A : 90

30

1	Módulo psi	:	
	a 50%	:	1.040
	100%	:	1.400
	200%	:	1.920
5	300%	:	2.540
	Resistencia tensil: psi	:	5.410
	Alargamiento a rotura%	:	520
	Alargamiento de fijación%	:	60
	Resistencia al rasgado psi	:	910
10	Compresión de fijación %	:	29
	Módulo Clash-berg $T_f$ °C	:	-39

La estabilidad del elastómero arriba mencionado -  
respecto a temperaturas de elaboración de 400° F, que se en-  
cuentran en el moldeo de Inyección, se determinó utilizando  
15 un Monsanto Rheometer, en que una carga del elastómero fue -  
mantenida a 400° F en el tambor de extrusión y, a intervalos  
de 5 minutos, se expulsó una cantidad fija de material desde  
al orificio a una presión de 90 psig y el tiempo requerido -  
para hacer la extrusión de este importe de material fijo fue  
20 determinado. Se registraron los siguientes resultados:

	<u>Tiempo transcurrido</u>	<u>Tiempo requerido para expul- sar una cantidad fija</u>
	5 mins.	0,225 minutos
	10 mins.	0,201 minutos
25	15 mins.	0,195 minutos
	20 mins.	0,255 minutos

Los resultados arriba citados indican estabilidad -  
del material a la elaboración en condiciones de extrusión.

1

EJEMPLO 9

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, -  
fue preparado un elastómero de los siguientes ingredientes y  
con las siguientes proporciones (moles):

5

MDI : 12,12 moles  
Poliol 5 (véase Ejemplo 1) : 1,0 mol  
1,4-butanodiol : 10,0 moles  
Polietileno glicol : 1,0 mol  
(peso molecular = 1.500)

10

NCO(OH = 1,01/1.0

El elastómero, después de haber sido moldeado en ho-  
jas prensadas por moldeo de inyección y cura, según se descri-  
be en el Ejemplo 1, se halló que tenía las siguientes propie-  
dades:

15

Dureza: Shore A : 90

Módulo psi

a 50% : 890

100% : 1.140

200% : 1.490

20

300% : 1.980

Resistencia tensil: psi : 4.490

Alargamiento a rotura % : 660

Fijación tensil % : 130

Fijación de compresión % : 37

25

Módulo de Clash-Berg  $T_F^{25C}$  : -45

El elastómero arriba citado no mostró ningún signo  
de degradación cuando se moldeó por inyección para formar las  
hojas prensadas para la determinación de las propiedades arri-  
ba mencionadas.

30

1 EJEMPLO 10

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, - se preparó un elastómero de los siguientes ingredientes y pro-  
porciones (moles):

5

MDI	:	4,2 moles
Poliol 6 (véase Ejemplo 1)	:	1,0 mol
bis(2-hidroxietil)éter de resorcinol	:	3,0 moles
NCO/OH =		1,05/1,0

10 El elastómero así obtenido fue moldeado por inyec-  
ción, sin mostrar signo de degradación, para formar hojas -  
prensadas que fueron curadas según se describe en el Ejemplo  
1 y entonces se encontró que tenían las siguientes propieda-  
des:

15

Densidad	:	1,18 g/cc.
Dureza Shore A	:	89
Módulo tensil psi		
a 50%	:	900
100%	:	1190
300%	:	1570
Resistencial tensil, psi	:	2.630
Alargamiento a rotura %	:	690
Fijación tensil %	:	90
Fijación de compresión %	:	23

25 EJEMPLO 11

Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se preparó un elastómero de los siguientes ingredientes y propor-  
ciones (moles):

30

MDI	:	8,91 moles
-----	---	------------

1           Poliol<sup>1</sup>                               :    1,0 mol  
              1,4-butanodiol               :    7,14 moles  
              Policaprolactona diol       :    0,43 mol  
              CO/OH =                       :    1,04/1,0

5           1: Polioxipropileno polioxietileno glicol teniendo  
52% de residuos E.O, 83% de hidroxilo primario y pH = 7 (L-35:  
Wyandotte)

10           El elastómero, así obtenido, fue moldeado por inyec  
ción sin mostrar ningún signo de degradación, para formar ho-  
jas prensadas, que fueron curadas como se describe en el Ejem-  
plo 1 y después se encontró que tenían las siguientes propie-  
dades:

              Dureza Shore D                       :    39  
              Módulo psi  
15            a 50%                               :    1.050  
              100%                               :    1.320  
              300%                               :    2.260  
              Resistencia tensil, psi           :    5.560  
              Alargamiento %                   :    630  
20            Fijación tensil %                   :    80  
              Fijación de compresión %       :    43

EJEMPLO 12

25           Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se  
prepararon dos elastómeros, en que una parte menor del exten-  
dedor de 1,4-butanodiol fue remplazado por politetrametileno-  
glicol (PTMG) teniendo un peso molecular de 1000 (Teracol -  
1000). Los ingredientes y proporciones molares fueron como si-  
gue:

30

	<u>Elastómero</u>	<u>D</u>	<u>V</u>
1	MDI	7,58	6,93
	Poliol 6 (véase Ejemplo 1)	1,0	1,0
	1,4-butanodiol	6,25	5,55
5	PTMG	0,25	0,11
	NCO/OH =	1,01/1,0	1,04/1,0

Los dos elastómeros fueron moldeados por inyección sin mostrar ningún signo de degradación, para formar hojas - prensadas, que fueron curadas según se describe en el Ejemplo 1 y después se halló que tenían las siguientes propiedades:

	<u>Elastómero</u>	<u>U</u>	<u>V</u>
	Densidad g/cc	1,18	1,18
	Dureza: Shore A	88	87
15	Módulo, psi		
	a 50%	920	920
	100%	1.340	1.180
	200%	1.930	1.530
	300%	2.660	1.900
20	<u>Elastómero</u>	<u>U</u>	<u>V</u>
	Resistencia tensil, psi :	5.790	4.930
	Alargamiento a rotura % :	480	640
	Fijación tensil % :	50	--
	Fijación de alargamiento % :	--	110
25	Resistencia al rasgado troquel C psi :	710	--
	Fijación de compresión % :	27	32,5
	Módulo de Clash-Berg $T_f$ °C :	-38,5	-44

1

EJEMPLO 13

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparó un elastómero, en que una parte menor del extensor de 1,4-butanodiol fue remplazada por polipropileno glicol (PPG) de peso molecular 1.025. Los ingredientes y proporciones molares fueron como sigue:

5

10

MDI	:	6,85
Poliol 6 (véase Ejemplo 1)	:	1,0
1,4-butanodiol	:	5,55
PPG	:	0,11
NCO/OH	:	1,03/1,0

15

El elastómero fue moldeado por inyección, sin mostrar ningún signo de degradación para formar una hoja prensada, que fue curada según se describe en el Ejemplo 1, y después se halló que tenía las siguientes propiedades:

20

25

30

Densidad, g/cc	:	1,18
Dureza: Shore A	:	87
Módulo psi		
a 50%	:	910
100%	:	1.200
200%	:	1.600
300%	:	2.100
Resistencia tensil, psi	:	5.210
Alargamiento a rotura%	:	590
Fijación tensil %	:	90
Fijación de compresión%	:	31
Módulo Clash-Berg T <sub>f</sub> °C	:	-42

- N O T A -  
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de un elastómero de poliuretano, termoplástico, reciclable, caracterizado porque comprende la operación de hacer reaccionar:

(a) 4,4'-metilenobis(fenil isocianato),

(b) un copolímero de bloque de polioxipropileno polioxietileno teniendo un peso molecular en el alcance de alrededor de 1000 a 3000, un pH dentro del alcance de 4,5 a 9, un contenido de hidroxilo primario de no menos de 50 por ciento y un contenido de ión de metal de álcali no mayor de 25 partes por millón, teniendo dicho copolímero de bloque un contenido mínimo de óxido de etileno (E.O) en residuos para cualquier peso molecular dado (MW) correspondiente a:

$$\% \text{ E.O.} = \left[ \frac{\text{MW} - 900}{4} \right] \times 3 \times \left[ \frac{100}{\text{MW}} \right]$$

(c) un extendedor seleccionado de la clase consistente en dioles alifáticos de cadena recta, teniendo de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive, y los bis(2-hidroxietil)éteres de hidroquinona y resorcina y sus mezclas, estando las proporciones molares de dicho copolímero de bloque (b) a dicho extendedor (c) dentro del alcance de alrededor de 1:1 a 1:12, y la proporción de equivalentes de isocianato a equivalentes tota

1

les de grupos hidroxilo dentro del alcance de -  
alrededor de 1:0,96 hasta alrededor de 1:1,10.

2.- Procedimiento para la preparación de un elastó-  
mero de poliuretano, termoplástico, reciclable.

5

Según se describe y reivindica en la presente memo-  
ria descriptiva.

Consta la presente memoria de treinta y cinco hojas  
foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

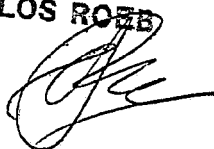
10

MADRID

29 AGO 1970

15

CARLOS ROEB  
P. P.



Fdo. Carlos Póras

20

25

30