

3.ª SERIA

443204

PATENTE DE INTRODUCCION
Le A 10 291-Sp.

Int. Cl.:	C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS
RETICULADOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

5 Ya es conocida la obtención de poliuretanos reti-
culados a partir de poliésteres de hidroxilo lineales, de
alto peso molecular, diisocianatos y agentes prolongadores
de cadena de bajo peso molecular, conteniendo, como mínimo,
dos átomos de hidrógeno, que reaccionan con isocianatos.

Su elaboración a productos elastómeros se puede efectuar según distintos métodos. Una posibilidad de elaboración se basa, por ejemplo, en el procedimiento de colada. El poliéster hidroxílico lineal se hace reaccionar con un exceso de diisocianato y el producto de reacción se cuele, después de agregar un agente prolongador de cadena en una cantidad inferior a la cantidad estequiométrica, en moldes y se calienta.

Según otro procedimiento la mezcla de un poliéster hidroxílico lineal y de un agente prolongador de cadena se hace reaccionar con un exceso de diisocianato y el producto de reacción se conforma termoplásticamente, después de su granulación, bajo presión y calor.

Para obtener materiales sintéticos confeccionables, que sólo en una segunda etapa se han de transformar en el estado reticulado, es, además, posible hacer reaccionar la mezcla de un poliéster hidroxílico lineal y de un agente prolongador de cadena, primeramente, con un defecto de diisocianato. De esta manera se obtienen productos almacenables; laminables, que sólo más adelante se pueden transformar al estado reticulado mediante la ulterior mezcla con diisocianato. Estos productos laminables, almacenables, se pueden reticular, al emplear diisocianatos adecuados, tales como 4,4'-difenilmetandiisocianato con peróxidos, al emplear agentes prolongadores de cadena insaturados adecuados con azufre y formaldehído.

Poliésteres hidroxílicos lineales, a emplear para la obtención de poliuretanos reticulados, son los productos de reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos con glicoles alifáticos, por ejemplo, hexandiol-(1,6). Un ácido dicarboxílico

asimismo utilizable es, además, el ácido carbónico. Al emplear poliésteres hidroxílicos como compuesto hidroxilo de alto peso molecular, se determina la estabilidad a la hidrólisis, la resistencia al esponjamiento y las propiedades mecánicas de los poliuretanos correspondientes, esencialmente por los componentes constructivos del poliéster. Así, se obtiene, por ejemplo, de un poliéster hidroxílico a base de etilenglicol-ácido adípico, después de la reacción con diisocianatos y agentes prolongadores de cadena, materiales sintéticos reticulados, que se caracterizan por buenas propiedades mecánicas y por reducida esponjabilidad en disolventes orgánicos. Estos poliuretanos poseen, además, una resistencia a la hidrólisis aún suficiente para muchos terrenos de aplicación. Elastómeros considerablemente más estables a la hidrólisis se obtienen si, en lugar de un etilenglicol-éster de ácido adípico, se emplea un poliéster de 1,6-hexandirol-ácido adípico. Este poliéster hidroxílico presenta, sin embargo, fuerte tendencia a la cristalización, lo que repercute desventajosamente sobre el comportamiento a las bajas temperaturas de los poliuretanos fabricados de éste. Por esta razón, es necesario prolongar estos poliésteres hidroxílicos con diisocianatos (véase a este respecto las patentes alemanas números 1114318 y número 1218717), para provocar de esta manera, por las agrupaciones de uretano incorporadas como componentes perturbadores, una disminución del punto de fusión del compuesto hidroxilado, lo que es condición previa para un buen comportamiento a las temperaturas bajas de los poliuretanos que se forman.

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de poliuretanos reticulados a partir de poliésteres hidroxílicos lineales de alto peso molecular, diisocianatos y

agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular, conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno que reaccionan con los isocianatos, que consiste en que como poliéster hidroxílico se emplean productos de reacción de hexandiol-(1,6) y diarilcarbonatos.

Los poliuretanos obtenidos según la presente invención, con propiedades elásticas, se caracterizan con respecto a los hasta ahora conocidos, ante todo por una excelente estabilidad a la hidrólisis, así como un buen comportamiento a las temperaturas bajas y, presentan además unas propiedades mecánicas muy buenas, especialmente una alta resistencia al rasgado y resistencia al ulterior rasgado y, en comparación con los elastómeros a base de poliéster un esponjamiento más reducido en hidrocarburos orgánicos.

Sorprendentemente conducen justamente los productos de reacción de hexandiol-(1,6) y diarilcarbonatos a tales poliuretanos elásticos reticulados de alta calidad, mientras el empleo de policarbonatos obtenidos en otra forma, por ejemplo, de hexandiol-(1,6) y fosgeno, cloroformiato o dialquilarbonatos, como poliéster hidroxílico, o bien de policarbonatos de otros glicoles y diarilcarbonatos, suministra poliuretanos reticulados de calidad más inferior.

Para la obtención del 1,6 hexandiol-policarbonato empleado según la presente invención como poliéster hidroxílico, se efectúa por reacción de 1,6 hexandiol con diarilcarbonatos, tales como carbonato difenílico, carbonato ditolílico, carbonato dinaftílico, en forma puramente térmica sin el empleo simultáneo de catalizadores de reesterificación. Con preferencia se emplea el carbonato difenílico. Según las proporciones cuantitativas empleadas en 1,6 hexandiol y diaril-

carbonato se forma bajo separación por destilación de las correspondientes cantidades calculadas de fenol correspondiente, policarbonatos con distintos pesos moleculares. Para el procedimiento de la presente invención son adecuados pesos moleculares de 800 a 3000, preferentemente de 1500 a 2000. El hexandiolpolicarbonato es una cera clara, que según los pesos moleculares presenta un margen de plastificación de 38 a 42°C.

Como ya se ha mencionado los 1,6-hexandiol-policarbonatos se pueden obtener fundamentalmente según varios procedimientos, por ejemplo, por reacción de 1,6-hexandiol con fosgeno o cloroformatos. Los productos de reacción así obtenidos contienen, sin embargo, cloro y presentan una funcionalidad mermada y conducen a poliuretanos con un cuadro de propiedades malos. Si los policarbonatos se preparan por reacción de 1,6-hexandiol y dialquilcarbonatos, tales como dietilcarbonato o etilencarbonato, entonces se emplean para la reesterificación como es sabido, convenientemente catalizadores alcalinos o ácidos que se mantienen contenidos en el policarbonato terminado y siguen repercutiendo negativamente sobre la calidad de los poliuretanos fabricados de ellos. Como procedimiento de obtención para el 1,6-hexandiol-policarbonato a emplear según la presente invención, entra por lo tanto en consideración solo la reacción de 1,6-hexandiol con diarilcarbonatos.

Como diisocianatos a emplear según la presente invención son especialmente adecuados el 1,5-naftilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, p-fenildiisocianato, así como toluidendiisocianatos. Como agentes prolongadores de cadena entran ante todo los glicoles en consideración,

por ejemplo, 1,4 butandiol, 1,6-hexandiol, 2,3-butandiol, p-fenilen-di- β -hidroxietileter, p-xililenglicol, naftalindi-hidroxietileter. De los glicoles insaturados, que se pueden emplear, por ejemplo, para una ulterior reticulaci3n con azufre, sean mencionados glicerín-monoaliléter, dimetilol-5 dihidropirano, 1,4-butan-bis-N,N'-alil-N,N'- β -hidroxietiluretano. Para la reticulaci3n de formaldehido es adecuado, por ejemplo, la m-dioxietil-toluidina. Como ulteriores agentes prolongadores sean mencionados el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, dietil-toluilendiamina, m-xilendiamina y 10 agua.

La obtenci3n segun la presente invenci3n de los poliuretanos reticulados se puede efectuar segun los m3todos de elaboraci3n conocidos para los elast3meros, esto 3s, por 15 ejemplo, segun procedimientos de colada, de inyecci3n o laminaci3n. Naturalmente tambi3n se pueden emplear aqu3 agentes de reticulaci3n tales como per3xidos, azufre y formaldehido.

Obtenci3n de hexandiol(1,6)-policarbonatos como 20 producto de partida:

A) Conduciendo nitr3geno por encima se calientan 1,303 kg de hexandiol-(1,6) y 2,140 kg de difenilcarbonato.

A 181°C se separa el fenol por destilaci3n. La 25 temperatura se aumenta lentamente a 210-215°C y, una vez que la temperatura de transici3n haya bajado y el fenol est3 ampliamente separado por destilaci3n, se aplica vac3o. Los 3ltimos restos de fenol se separan por destilaci3n a una temperatura exterior de 210 a 215°C y un vac3o de 12 mm.

30 La fusi3n enfriada a unos 80°C se vierte sobre el

pas. Se obtiene una cera clara con un índice OH de 81 y un punto de plastificación de 40 a 41°C. Rendimiento 1,5 kg.

B) Bajo las condiciones indicadas bajo A) se rees-
terifican

5 1,265 kg de hexandiol y
2,140 kg de difenilcarbonato.

Se obtiene una cera clara del índice OH 56 y un punto de plastificación de 46 a 47°C.

EJEMPLO I

10 En 200 g de un hexandiol (1,6)-policarbonato anhí-
dro, obtenido según A) índice OH 81= 2,45 % de OH, se intro-
ducen a 130°C bajo agitación 91 g 4,4'-diisocianato-difenil
metano.

15 Después de unos 20 minutos se introducen a la mis-
ma temperatura 18 g de butandiol-(1,4) en la fusión y la mez-
cla homogénea se vierte en moldes. Después de unos 20 minu-
tos ha solidificado la mezcla. Se desmoldea y los cuerpos
conformados se calientan aún ulteriormente durante 20 a 24
20 horas a 100°C. Se ha formado un producto elástico que tiene
las siguientes propiedades mecánicas

		Después de un envejeci- miento por hidrólisis durante 14 días a 70°C 95 % de humedad del aire
Resistencia	234 kp/cm ²	208 kp/cm ²
Alargamiento	373 %	387 %
Alargamiento permanente	20 %	18 %
Carga con un 300 % de alargamiento	183 kp/cm ²	146 kp/cm ²
Dureza	86	85
Elasticidad	33	33

EJEMPLO II

Empleando bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1 las siguientes proporciones cuantitativas de 200 g de hexandiolo-(1,6)-policarbonato, índice Oh 81 (según A)

100 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano

25,2g de butandiolo-(1,4),

se forma un elastómero con las siguientes propiedades:

		Después de un envejecimiento por hidrólisis durante 14 días a 70°C 95 % de humedad del aire
Resistencia	239 kp/cm ²	242 kp/cm ²
Alargamiento	383 %	387 %
Alargamiento permanente	22 %	22 %
Carga con un 300 % de alargamiento	202 kp/cm ²	182 kp/cm ²
Dureza	86	89
Elasticidad	28	29

EJEMPLO III

Empleando bajo las condiciones indicadas en el ejemplo I los siguientes componentes y proporciones cuantitativas de:

200 g de hexandiolo-(1,6)-policarbonato, índice OH 81 (según A)

69,4 g de 1,5-naftilendiisocianato

14 g de butandiolo-(1,4),

entonces se forma un elastómero con las siguientes propiedades:

		Después de un envejecimiento por hidrólisis durante 14 días a 70°C 95 % de humedad del aire.
Resistencia	186 kp/cm ²	171 kp/cm ²
Alargamiento	277 %	205 %
Alargamiento permanente	30 %	18 %
Carga con un 300 % de alargamiento	140 kp/cm ²	141 kp/cm ²
Dureza	98	98
Elasticidad	40	41

EJEMPLO IV

5 En 100 g de un hexandiol-(1,6)-policarbonato obtenido por tratamiento en vacío a 20 mm Hg y 130°C deshidratado, según b), con el índice OH 56 se introducen a 128°C bajo agitación 180 g de 1,5-naftilendiisocianato. Después de 10 minutos presenta la fusión homogénea una temperatura de 130°C y en el plazo de 40 segundos se mezcla con un agitador de hélice con 20 g de 1,4-butandiol. La mezcla se introduce en moldes encerados de 110°C y solidifica en ellos en 10 18 minutos a cuerpos conformados que se siguen tratando térmicamente durante 24 horas a 110°C. Las propiedades físicas son las siguientes:

		Después de almacenar 42 días a 70°C 95 % de humedad del aire	
Resistencia a la tracción kp/cm ²	240		245
Alargamiento a la rotura %	450		513
Resistencia estructural en el anillo de 6 mm en Kg abs.	63		
Elasticidad de rebote %	53		
Dureza Shore A	91		
Alargamiento permanente %	15		21
Abrasión según DIN	21		

Después de almacenar a 80°C en un aceite industrial para usos múltiples, que generalmente ataca muy fuertemente los elastómeros de poliuretano, se aprecia después de 16 días esponjamiento de un 0,5 % en peso y una resistencia a la tracción de 234 kg con un alargamiento a la rotura de un 470 %. La dureza Shore esta invariada.

EJEMPLO COMPARATIVO

Un elastómero obtenido en forma conocida según la receta del ejemplo 4, pero empleando poliéster de hexandiol-ácido adípico, que ya da productos de excelente solidez a la hidrólisis, presenta las siguientes propiedades físicas:

Después de almacenar 42 días a 70°C 95 % de humedad del aire		
Resistencia a la tracción kp/cm ²	290	110
Alargamiento a la rotura %	470	570
Resistencia estructural en el anillo de 6 mm en kg abs.	52	18
Elasticidad de rebote %	41	36
Dureza Shore A	90	83
Alargamiento permanente %	18	42
Abrasión según DIN	25	75

5 En el mismo aceite industrial asciende el esponjamiento bajo las condiciones previamente indicadas a un 4,8 % y la resistencia a la tracción a 170 kg con un alargamiento a la rotura de 510 y una dureza Shore de 86.

EJEMPLO V

10 1000 g del hexandiol-policarbonato del índice OH 55 se mezclan a 80°C con 6l g de 1,4-butandiol e inmediatamente a continuación se agita con 250 g de 1,6-hexametilen-
15 diisocianato. La fusión solidifica en el plazo de 5 minutos a una masa elástica transparente, que se granula en un molino cortador. El material se puede elaborar como elastómero termoplástico de uretano en una máquina de colada por inyección usual en el mercado con plastificación en los tornillos sin-fín, ascendiendo la temperatura del cilindro a 140°C y la temperatura en las toberas a 160°C. El ciclo de inyección se

encuentra en 50 segundos y los artículos terminados tienen las siguientes propiedades físicas:

		Después de almacenar en agua de 100°C durante 5 días
Resistencia a la tracción kp/cm ²	220	210
Alargamiento a la rotura %	730	715
Resistencia estructural según Graves kg/cm	39	
Dureza Shore A	89	85
Elasticidad de rebote	52	
Abrasión según DIN	45	

EJEMPLO VI

5 1000 g del hexandiol-policarbonato del índice OH
56 se funden a 150°C con 203 g de hidroquinondioxietiléter
y a continuación se agita a 170°C con 400 g de difenilmetan-
diisocianato-4,4'. La fusión solidifica en 15 minutos a una
10 masa elástica lechosa, que después de enfriar a temperatura
ambiente se desmenuza en un molino de cuchillos batidores.
El producto se puede conformar por colada de inyección como
un termoplasto, y para lo cual la temperatura en el cilindro
en la parte de entrada hacia la tobera asciende a 160; 170;
180°C. El tiempo de residencia en el molde es de 25 segundos.
15 Las propiedades físicas son:

		Después de almacenar en agua de 80°C después de 3 semanas
Resistencia a la tracción kg/cm ²	270	215
Alargamiento a la rotura %	520	580
Dureza Shore A	88	86
Elasticidad de re- bote	50	
Abrasión según DIN	46	

EJEMPLO VII

En la mezcla calentada a 70°C de 272 g de un
1,6-hexandiol-policarbonato del índice OH 48,7 y 11,4 g de
1,4-butandiol se introducen y agitan 66,8 g de 1,3-bis-(4'-
metil-3'-isocianato-fenil)-uretdiona. La masa se vierte en
el recipiente y se calienta ulteriormente durante 5 horas a
120°C. El resultado es un material estable al almacenamiento
que durante 40 minutos se prensa a 150°C a cuerpos de ensayo
de 4 mm de espesor, que tienen las siguientes propiedades
mecánicas:

		Después de un enrojecimiento por hidrólisis durante 14 días a 70°C 95 % de humedad del aire
Resistencia a la tracción kp/cm ²	301	271
Alargamiento a la rotura %	495	470
Alargamiento perma- nente %	23	16

Dureza Shore A	76	76
Elasticidad de rebote %	36	47

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIURETANOS RETICULADOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos reticulados a partir de hidroxipoliésteres lineales de alto peso molecular, diisocianatos y agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular conteniendo, como mínimo, dos átomos de hidrógeno, que reaccionan con isocianatos, caracterizado porque como poliéster hidroxílico se emplean productos de reacción de hexandiol-(1,6) y diarilcarbonatos.

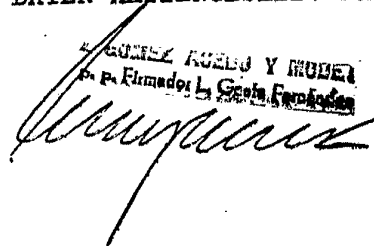
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diarilcarbonato se emplea carbonato difenílico, carbonato ditolílico o carbonato dinaftílico.

3.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos reticulados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, -4 DIC. 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

ROBERT KOEHLER Y ROBERT
S. R. Firmado: L. Sosa, Firmado

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name of the signatory.