



ESPAÑA

PATENTE DE INTRODUCCION

A3 446059 770601 C08J 32/40

(17) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G
--------------------------	--

(24) TITULO DE LA INVENCIÓN
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS RETICULADOS.

(69) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
Patente Alemana DOS 1769869 del 11 Noviembre de 1971

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La obtención de materiales sintéticos reticulados de alto peso molecular a partir de compuestos que contienen grupos hidroxilo de alto peso molecular, diisocianatos y prolongadores de cadena ya es conocida. Según la constitución de los compuestos hidroxilo de alto peso molecular, de los diisocianatos y de los agentes prolongadores de cadena así como según las proporciones cuantitativas empleadas se obtienen materiales sintéticos con distintos cuadros de propiedades. Para la estabilidad a la hidrólisis de estos materiales sintéticos es de importancia esencial la constitución de los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular. Así se obtienen, por ejemplo, de poliésteres de etilenglicol-ácido adípico, diisocianatos y prolongadores de cadena elastómeros de poliuretano, que presentan una estabilidad a la hidrólisis más reducida que aquéllos que se han obtenido, por ejemplo, a base de un poliéster de hexandiol-1,6-ácido adípico. Una muy buena estabilidad a la hidrólisis la presentan los materiales sintéticos de poliuretano elásticos, que se han obtenido de hexandiol-1,6-policarbonatos de alto peso molecular.

Se ha descubierto ahora que al emplear compuestos hidroxílicos de alto peso molecular, que contienen productos de poliadición de aminas primarias o secundarias, hidrazinas o acilhidrazinas con diisocianatos, también se pueden obtener ahora elastómeros de poliuretano con excelente estabilidad a la hidrólisis de poliésteres de etilenglicol-ácido adípico o poliéster de etilenglicol-1,4-butandiol-ácido adípico. Esto resulta sorprendente, ya que según el actual estado de la técnica un aumento de la estabilidad a la hidrólisis solamente se puede lograr mediante el empleo de aqué-

llos poliésteres que están constituidos de glicoles y ácidos dicarboxílicos cada uno conteniendo como mínimo 5 átomos de carbono (véase sobre este particular la patente alemana 1 114 318).

5 La presente invención pone, por lo tanto, a disposición elastómeros de poliuretano estables a la hidrólisis también a partir de, por ejemplo, poliésteres de ácido adipico en sí no estables a la hidrólisis, que están constituidos de glicoles con un número de átomos de carbono bajo,
10 tales como etilenglicol, propilenglicol ó 1,4-butilenglicol. Tales poliésteres son de fácil obtención y se preparan técnicamente en gran escala.

15 La invención comprende, sin embargo, también los poliuretanos a base de poliésteres conteniendo grupos hidroxilo de alto peso molecular tales como, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano, así como a base de, por ejemplo, poliacetales, que ya como tales, en comparación con los elastómeros de poliéster-poliuretano presentan mayor estabilidad a la hidrólisis.

20 Objeto de la presente invención son, por lo tanto, poliuretanos reticulados de alto peso molecular a partir de diisocianatos, compuestos de bajo peso molecular, que llevan como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular hasta 500, y compuestos de
25 alto peso molecular, que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular entre 800 y 5000, que contienen productos de poliadición de aminas primarias o secundarias, hidrazinas o acilhidrazinas con diisocianatos.

30 La invención se refiere, además, también a un procedimiento para la obtención de poliuretanos reticulados de

5 alto peso molecular a partir de compuestos de alto peso molecular, que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular entre 800 y 5000, diisocianatos y compuestos que llevan como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular hasta 500, caracterizado porque se emplean aquellos compuestos de alto peso molecular, que contienen como mínimo dos grupos hidroxilo, que contienen productos de poliadición de aminas primarias o secundarias, hidrazinas o acilhidrazinas con diisocianatos.

10 La obtención de los productos de la presente invención se puede efectuar haciendo reaccionar primeramente los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular con un exceso en diisocianato, agregando el agente prolongador de cadena en tales cantidades, de manera que después de la reacción solamente existan grupos isocianato y la fusión se endurece bajo conformación a temperatura más elevada. La fusión también se puede endurecer en una cinta de transporte calentada, granular el producto de reacción sólido y el granulado almacenable conformar a temperatura más elevada, por ejemplo, en máquinas de colada por inyección. Otro modo de trabajo consiste en disolver el prolongador de cadena en el compuesto hidroxílico de alto peso molecular y efectuar entonces la reacción con el diisocianato en las proporciones cuantitativas arriba indicadas. Según otro procedimiento de elaboración se emplea en la primera etapa menos diisocianato al que corresponde a la suma de los grupos finales en el compuesto hidroxílico de alto peso molecular y agente prolongador de cadena, y reaccionando los productos intermedios almacenables obtenidos en una segunda etapa

con ulterior diisocianato (por ejemplo, toluilendiisocianato dímero) bajo conformación.

5 Como compuestos hidroxílicos de alto peso molecular con un peso molecular entre 800 y 5000, preferentemente entre 1000 y 3000, entran en consideración aquéllos de clase arbitraria. Son especialmente adecuados, por ejemplo, ante todo los poliésteres de ácido glicoladípico, así como los poliésteres de ácido etilenglicol-1,4-butandiol-adípico, poliésteres de ácido dietilenglicol-adípico, poliésteres de 10 ácido 1,2-propilenglicol-adípico, así como poliésteres de ácido etilenglicol-1,2-propilenglicol-adípico. Naturalmente, están también comprendidos por la presente invención los poliésteres que están constituidos de glicoles con un número de carbono superior, tales como, por ejemplo, 1,5-pentandiol, 15 1,6-hexandiol y ácidos dicarboxílicos, así como también los policarbonatos alifáticos de alto peso molecular, que contienen grupos hidróxilo. Los compuestos de alto peso molecular, que contienen como mínimo dos grupos hidroxilo, a emplear según la presente invención con un peso molecular de 800 a 5000 se describen con más detalle, por ejemplo, 20 en la publicación alemana DAS 1 216 142 así como en la patente británica 1 044 267 ó bien en la patente francesa 1 469 457, donde también se indican ejemplos para su obtención. La cantidad de los productos de poliadición contenidos en los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular ascien- 25 de, por regla general, a un 1 hasta 25 % en peso, referido al compuesto de alto peso molecular que contenga dos grupos hidroxilo como mínimo. Preferentemente se emplean 3 a 10 % en peso, referido al compuesto de alto peso molecular, que 30 lleva como mínimo dos grupos hidroxilo. Como productos de

5 poliadición entran fundamentalmente en consideración los productos de adición arbitrarios de aminas primarias o secundarias, hidrazinas o acilhidrazinas con diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y aralifáticos. En especial, sean mencionadas las poliúreas de aminas primarias aromáticas, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifeniléter, 1,5-naftilendiamina, 2,4- y 2,6-toluilendiamina, p-fenilendiamina y diisocianatos aromáticos tales como, por ejemplo, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 4,4'-diisocianato-difeniléter, 1,5-naftilendiisocianato, toluilendiisocianato, p-fenilendiisocianato. Sin embargo, según la presente invención, también están comprendidos los productos de poliadición de diaminas secundarias y alifáticas, tales como N,N'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, N,N'-dimetil-15 etilendiamina, N,N'-dimetil-butandiamina-(1,4), hexametilendiamina, m- y p-hexahidrofenilendiamina, 4,4'-diciclohexilmetandiamina, 1-metilciclohexan-2,4- y -2,6-diamina así como sus mezclas de isómeros o hidrazinas tales como hidrazina, N-metilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina.

20 Como diisocianatos, con los cuales se hacen reaccionar, según la presente invención, los compuestos hidroxilo de alto peso molecular, sean mencionados, por ejemplo, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 4,4'-diisocianatodifeniléter, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros y hexametilendiisocianato.

30 Como compuestos de bajo peso molecular, que contienen como mínimo dos grupos que reaccionan con isocianatos, con un peso molecular hasta 500, los así llamados prolongadores de cadenas, entran en consideración tanto los glicoles, diaminas, así como también agua. De entre los glicoles tie-

nen, ante todo, importancia el 1,4-butandiol y p-fenileno-
bis- β -hidroxiéter. Como diaminas sean mencionadas
el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano y 3,3'-dicloro-
4,4'-diaminodifeniléter. Por lo general, se emplean, según
5 la presente invención, los agentes prolongadores de cadena,
que son usuales para la obtención de los elastómeros de
poliuretano.

Los poliuretanos reticulados según la presente in-
vención tienen amplia aplicación, por ejemplo, como materia-
10 les de empaquetadura resistentes a la hidrólisis, como
material para suelas, como correas dentadas y ruedas denta-
das, revestimientos resistentes al desgaste y asientos de
válvula.

Ejemplo 1:

15 200 g de un compuesto hidroxílico de alto peso
molecular (índice OH 54) obtenido en forma en sí conocida
de 1 kg de poliéster de etilenglicol-ácido adípico (índice
OH 56) y 19,8 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (0,1 mol),
25 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano (0,1 mol) se hacen
20 reaccionar, después de deshidratar, a 130°/12 mm con 80 g
de 4,4'-diisocianato-difenilmetano, bajo agitación. Se pre-
senta una subida de la temperatura hasta unos 138°. Termina-
da la reacción se sigue agitando aún durante 20 minutos,
se introducen 1,8 g de 1,4-butandiol en la fusión y se vier-
25 te en moldes preparados. Después de algunos minutos ha so-
lidificado la fusión y se puede desmoldear después de unos
20 minutos. Después de calentar ulteriormente durante 15 ho-
ras a 100° se ha formado un poliuretano elastómero, que
tiene las siguientes propiedades mecánicas:

			Después de un envejecimiento por hidrólisis durante 14 días a 70° y 95 % de humedad del aire
5			
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	283	257
	Alargamiento a la rotura %	520	555
	Alargamiento permanente %	35	43
10	Resistencia estructural kg/cm	52	45
	Dureza Shore A	88	85
	Elasticidad	37	43
	<u>Ensayo comparativo:</u>		
15	Un poliuretano obtenido bajo las condiciones mencionadas bajo el ejemplo 1 de 200 g de poliéster de stilen-glicol-ácido adípico (índice OH-56) y 80 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano (sin poliúrea preparada in situ) así como		
20	18 g de 1,4-butandiol presenta las siguientes propiedades mecánicas:		
25			Después de un envejecimiento por hidrólisis durante 14 días a 70° y 95 % de humedad del aire
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	330	52
	Alargamiento a la rotura %	780	25
	Alargamiento permanente %	18	-
	Resistencia estructural kg/cm	97	-
30	Dureza Shore A	82	-
	Elasticidad	52	-

Ejemplo 2:

200 g de un compuesto hidroxílico de alto peso molecular (índice OH 57) obtenido de 1 kg de poliéster de etilenglicol-ácido adípico (índice OH 56) y 24,4 g de 2,4-toluilendiamina (0,2 moles) así como 50 g de diisocianato-difenilmetano (0,2 moles) se hacen reaccionar bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1 con 80 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano y 18 g de 1,4-butandiol. Se obtiene un poliuretano elástico con las siguientes propiedades:

		Después de un envejecimiento por hidrólisis durante 14 días a 70° y 95 % de humedad del aire
10		
15		
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	258 227
	Alargamiento a la rotura %	525 493
	Alargamiento permanente %	42 38
20	Resistencia estructural kg/cm	53 41
	Dureza Shore A	91 87
	Elasticidad	35 43

NOTA .-

25 Describa 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos reticulados, de alto peso molecular, a partir de compuestos que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular de 800 a 5000, diisocianatos y compuestos que llevan como mínimo dos grupos reactivos con respecto a isocianatos, con un peso molecular entre 18 y 500, caracterizado porque en una primera etapa se poliadicionan en un compuesto que contiene como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular entre 800 y 5000, in situ aminas primarias o secundarias, hidrazinas o acilhidrazinas con diisocianatos, de manera que el compuesto que lleva los grupos hidroxilo contenga entre un 1 y 25 % en peso de productos de poliadición y, en una segunda etapa, el compuesto que lleva grupos hidroxilo así tratado previamente se hace reaccionar con diisocianatos, en caso dado ulteriores compuestos, que llevan como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular entre 800 y 5000 así como compuestos que llevan como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 18 y 500.

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

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

Madrid, 15 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACELLO Y RUDEY

p. p. Firmado: L. Gueta Fernández

