

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			4.5.1978		

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 47 864.2		25.10.75		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO TERMICAMENTE ESTABLES.

71	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano térmicamente estables, donde un producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final de un compuesto polihidroxílico esencialmente lineal y polisisocianato se hace reaccionar con un diisocianato aromático, simétrico, en exceso y agente prolongador de cadena.

Los elastómeros de poliuretano a base de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, diisocianatos y agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular se caracterizan según el estado de la técnica por un cuadro de propiedades equilibradas y, por esta razón, se han acreditado en una amplia gama de terrenos de aplicación.

A pesar de las ventajas respecto a sus resistencias mecánicas y su comportamiento al desgaste presentan los elastómeros de poliuretano conocidos por el actual estado de la técnica, sin embargo, graves defectos, que limitan considerablemente su utilización.

Son éstos, ante todo, la insuficiente estabilidad térmica que conduce a un reblandecimiento prematuro y con ello al fallo de piezas altamente solicitadas. Esto se aprecia en forma especialmente molesta cuando estas piezas están expuestas a una solicitud dinámica.

Los elastómeros de poliuretano con estabilidad térmica mejorada solamente se podían obtener hasta ahora mediante el empleo de productos de partida muy costosos y de difícil obtención, tales como naftilen-1,5-diisocianato o sustancias fisiológicamente peligrosas, tales como metilen-bis-(2-cloroanilina).

El cometido de la presente invención era la obtención de elastómeros de poliuretano con alta estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas a partir de productos de partida

económicos y técnicamente de fácil obtención.

Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden obtener elastómeros de poliuretano térmicamente estables de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular esencialmente lineales, poliisocianatos, agentes prolongadores de cadena y, en caso dado, catalizadores y aditivos, si los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular se hacen reaccionar con una cantidad tal de poliisocianato, de manera que la proporción de los grupos OH:NCO ascienda a 1 : 0,66 hasta 0,85 y el producto de adición obtenido que lleva grupos hidroxilo en posición final se hace reaccionar a continuación con un exceso de diisocianato aromático de constitución simétrica y un diol como agente prolongador de cadena.

Los elastómeros de poliuretano obtenidos según el procedimiento de la presente invención presentan la ventaja de que además de las altas resistencias mecánicas conocidas poseen temperaturas de plastificación o bien márgenes de plastificación superiores a 150°C, preferentemente desde 150 hasta 200°C (medido por análisis termomecánico con el aparato adicional TMA de DuPont Thermal Analyzer 990).

La reacción de los productos de adición que llevan grupos hidroxilo en posición final de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular y poliisocianatos a los elastómeros de poliuretano se puede realizar en forma en sí conocida bien en una sola etapa según el procedimiento "one-shot" mediante introducción y agitación del agente prolongador de cadena y ulterior adición del diisocianato aromático, o en dos etapas según el así llamado procedimiento de prepolímero por reacción del producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final con diisocianato aromático adicional a un prepolímero que contiene grupos isocianato y ulterior prolongación de cadena con

agente de prolongación de bajo peso molecular. Para la obtención de los elastómeros de poliuretano de la presente invención se emplea preferentemente el procedimiento "one-shot" más económico.

5 Para la obtención de los elastómeros de poliuretano según el procedimiento de la presente invención son adecuados todos los compuestos polihidroxílicos, poliisocianatos y agentes  
10 prolongadores de cadena de bajo peso molecular conocidos por el actual estado de la técnica. Es, sin embargo, esencial y de considerar que para la reacción del producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final con diisocianato en exceso sólo entran en consideración aquellos diisocianatos que con el  
15 agente prolongador de cadena agregado forman productos cristalinos o bien capaces de cristalización, mientras que los mismos productos de adición que contienen grupos hidroxilo se pueden obtener de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular y poliisocianatos arbitrarios.

Como compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular sean mencionados, por ejemplo, los poliésteres, poliésteramidas, poliéteres y/o poliacetales que llevan grupos hidroxilo, con  
20 pesos moleculares de 1000 a 10.000, preferentemente 1000 a 5000. Los compuestos polihidroxílicos deberán ser como mínimo esencialmente lineales, es decir, de constitución difuncional en el sentido de la reacción de isocianato. Los compuestos polihidroxílicos mencionados se pueden emplear como componentes individuales  
25 o en forma de mezclas.

Poliésteres o bien poliésteramidas conteniendo grupos hidroxilo adecuados se pueden obtener, por ejemplo, de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, en caso dado bajo adición de aminoalcoholes o diaminas.  
30 Como ácidos dicarboxílicos entran, por ejemplo, en consideración:

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico y ácido sebácico y los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

5 Los ácidos dicarboxílicos se pueden emplear individualmente o como mezcla. Para la obtención de poliésteroles puede ser, en caso dado, ventajoso emplear en lugar de los ácidos carboxílicos los correspondientes derivados de ácido carboxílico, tales como  
10 éster de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el res-  
to alcohol, anhídridos de ácido carboxílico o cloruros de ácido carboxílico. Ejemplos de alcoholes polivalentes son los glicoles con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, butandiol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, decandiol-1,10, 2,2-dimetil-  
15 propandiol-1,3 y 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, propandiol-1,3, propandiol-1,2, di- y tripropilenglicol. Según las propiedades deseadas se pueden emplear los alcoholes polivalentes solos o, en caso dado, en mezcla entre sí o con reducidas cantidades de diaminas o aminoalcoholes, tales como etilendiamina, 1,4-diami-  
20 nobutano, piperazina, etanolamina o N-metildietanolamina. También son adecuados los ésteres del ácido carbónico con los dioles mencionados, especialmente aquéllos con 4 a 6 átomos de carbono, tales como butandiol-1,4 y/o hexandiol-1,6, los productos de condensación de los ácidos  $\omega$ -hidroxicarboxílicos, por  
25 ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico y preferentemente los productos de polimerización de lactonas cíclicas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactonas, en caso dado sustituidas. Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo o bien las poliésteramidas tienen pesos moleculares de 1000 a 5000.

30 Los poliésteroles adecuados se pueden obtener haciendo reaccionar uno o varios óxidos alquilénicos con 2 a 4 átomos de

carbono en el resto alquileo con una molécula iniciadora, que contenga ligados varios átomos de hidrógeno activo. Óxidos alquilénicos adecuados son, por ejemplo, óxido etilénico, óxido 1,2-propilénico, epiclorohidrina, óxido 1,2- y 2,3-butilénico.

5 Los óxidos alquilénicos se pueden emplear individualmente, alternativamente en forma consecutiva o como mezclas. Como moléculas iniciadoras entran, por ejemplo, en consideración: agua, aminoalcoholes, tales como N-alquildietanolaminas, por ejemplo, N-metildietanolamina y dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butandiol-1,4 y hexandiol-1,6. Poliésteres adecuados  
10 son además los productos de polimerización del tetrahidrofurano, que contienen grupos hidroxilo. Los poliésteres que contienen grupos hidroxilo, que al igual que los poliésteres arriba mencionados son de constitución esencialmente lineal, es decir,  
15 difuncional, tienen pesos moleculares de 1000 a 10.000, preferentemente de 1000 a 5000. Como poliacetales entran, ante todo, en consideración los formales hidrosolubles, tales como poli-butandiol-formal y -hexandiolformal.

Para la obtención de los productos de adición que lle-  
20 van grupos hidroxilo en posición final de compuestos de alto peso molecular son preferentemente adecuados los diisocianatos cicloalifáticos y, en especial, alifáticos y/o aromáticos. En detalle sean mencionados, por ejemplo: los diisocianatos cicloalifáticos, tales como 1,4-ciclohexandiisocianato, 4,4'-diisocianatodíciclohexilmetano y 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclo  
25 hexilisocianato (isoforondiisocianato); los diisocianatos alifáticos, tales como etilendiisocianato, butandiisocianato, decandiisocianato, 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametildiisocianato y, preferentemente, 1,6-hexametilendiisocianato y los diisocianatos  
30 aromáticos, tales como difenildiisocianatos, m- o p-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianatos o bien sus mezclas de

isómeros, 2,2'-, 4,4'-, 2,4'-difenilmetandiisocianatos y sus mezclas de isómeros y preferentemente el 4,4'-difenilmetandiisocianato.

5 Como ya se ha mencionado anteriormente, es esencial para la invención que los productos de adición que contienen grupos hidroxilo en posición final se hagan reaccionar con aquellos diisocianatos que formen con el agente prolongador de cadena uretanos cristalinos o capaces de cristalización. Tales diisocianatos deben mostrar una estructura simétrica. Se han acreditado, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos, tales como 10 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, y 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

15 Los diisocianatos aromáticos mencionados, especialmente, sin embargo, el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, dan elastómeros de poliuretano con propiedades mecánicas especialmente ventajosas y alta estabilidad térmica, por lo que se emplean con preferencia en el procedimiento de la presente invención.

20 Como agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular entran en consideración los dioles con 2 a 6 átomos de carbono y en especial aquellos con un número par de átomos de carbono y ésteres del ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono. Sean mencionados, por ejemplo, el di-(etilenglicol)-tereftalato y di-(1,4-butandiol)-tereftalato. Preferentemente se emplean etilenglicol, butandiol-1,4 y hexandiol-1,6, 25 habiéndose acreditado excelentemente en especial el butandiol-1,4. Siempre que, según el procedimiento de la presente invención, se hayan de obtener elastómeros de poliuretano celulares se puede emplear como agente prolongador de cadena también el agua.

30 Para la obtención de los productos de adición que contienen grupos hidroxilo en posición final se hacen reaccionar

los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular con poliisocianatos arbitrarios, simétricos o asimétricos, de la clase descrita en tales cantidades, de manera que la proporción de los grupos OH:NCO sea de 1:0,66 hasta 0,85, preferentemente de 1:0,71 hasta 0,85. Los productos de adición que contienen grupos hidroxilo obtenidos se hacen reaccionar después con los diisocianatos aromáticos simétricos y agentes prolongadores de cadena. Lo esencial es aquí, para obtener elastómeros de poliuretano con las excelentes propiedades mencionadas, que la proporción del número de los grupos isocianato con respecto al número total de todos los átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato ascienda aproximadamente de 1:1 a 1,2:1, habiéndose logrado los mejores resultados con valores de aproximadamente 1:1 hasta 1,1:1.

Para la obtención de los elastómeros de poliuretano de la presente invención se hacen reaccionar los productos de partida a temperaturas de 80° a 200°C, preferentemente de 100° a 150°C. En detalle, la obtención se efectúa convenientemente de la manera siguiente. El compuesto polihidroxílico de alto peso molecular anhidro se hace reaccionar bajo condiciones de reacción libres de agua con la cantidad fijada de un poliisocianato arbitrario a un producto de adición con grupos hidroxilo en posición final. La ulterior elaboración al elastómero de poliuretano se puede realizar tanto según el procedimiento de prepolímero de dos etapas, como también según el procedimiento one-shot más económico. En el procedimiento one-shot se introduce en la fusión del producto de adición que contiene grupos hidroxilo en posición final primeramente el prolongador de cadena, después el diisocianato aromático simétrico y después de la homogenización de la fusión se retiran los gases disueltos por evacuación. La fusión colable, libre de burbujas, se vierte en

moldes y se endurece. En la ulterior elaboración según el procedimiento de prepolímero se hace reaccionar el producto de adición que contiene grupos hidroxilo en posición final con el diisocianato aromático simétrico a un prepolímero con grupos isocianato en posición final. A continuación se introduce y agita el prolongador de cadena y después de retirar los gases disueltos se cuela en moldes y se endurece.

El endurecimiento de las piezas moldeadas al producto final se efectúa mediante tratamiento térmico a temperaturas de 100°C a 200°C, preferentemente de 100°C a 150°C.

A la mezcla de reacción se le pueden agregar naturalmente también todos los agentes auxiliares y aditivos conocidos y usuales, tales como, por ejemplo, catalizadores, plastificantes, colorantes, materiales de carga, agentes protectores contra el envejecimiento y la hidrólisis.

Los poliuretanos obtenidos según la presente invención se caracterizan además de por las resistencias mecánicas altas conocidas especialmente por sus temperaturas de plastificación más altas en comparación con los materiales conocidos por el estado de la técnica. Por esta razón son excelentemente adecuados especialmente para aquellos terrenos de aplicación, en los cuales el material esté expuesto a una solicitud térmica o dinámica. Sean mencionadas clases de aplicación, tales como rodillos dinámicamente solicitados, neumáticos para vehículos, caperuzas protectoras contra el polvo en motores y engranajes, empaquetaduras, etc. Se pueden emplear tanto en forma compacta como en forma celular.

Las partes y los % indicados en los ejemplos son, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso o bien % en peso.

Ejemplo 1

311,7 partes de un poliéster conteniendo grupos hidroxilo de ácido adípico y etilenglicol con un índice hidroxil de 54, se deshidratan en un matraz provisto de agitador y dotado de termómetro y conexión de vacío durante 1 hora a 100°C y 15 mm Hg y a continuación se hace reaccionar con 31,25 partes de 4,4'-difenilmetan-diisocianato a 100°C durante 30 minutos. El producto de adición que lleva grupos hidroxilo obtenido se transforma con 81,25 partes de 4,4'-difenilmetandiisocianato a 100°C en 20 minutos en un prepolímero que lleva grupos isocianato. Para la obtención del elastómero de poliuretano se le incorpora al prepolímero que contiene grupos isocianato a 80°C una mezcla de 25,1 partes de butandiol-1,4 y 0,05 partes de metilacetona. Después de homogenizar la mezcla se separa el aire disuelto en la mezcla de reacción bajo presión más reducida, la fusión de poliuretano se cuele en moldes y se trata térmicamente durante 24 horas a 120°C. El comportamiento térmico del elastómero de poliuretano obtenido según el procedimiento de la presente invención se comprobó mediante análisis térmico con ayuda de un aparato adicional TMA al DuPont Thermal Analyzer 990, Para ello se solicitó una muestra de 5 mm de espesor con un punzón de ensayo de 2,54 mm de diámetro y un peso de asiento de 100 g y simultáneamente se calentó la muestra con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La plastificación de la muestra se midió a base de la penetración del punzón de ensayo.

La medición señaló una dilatación lineal de la muestra entre la temperatura de vidrio de la fase blanda y la fusión de la fase dura cristalina. El comienzo de la plastificación de la muestra se encontraba en 185° hasta 190°C.

Ejemplo comparativo

Si se procede análogo a las indicaciones del ejemplo 1, pero la cantidad total del 4,4'-difenilmetandiisocianato se agrega en una sola vez al poliéster, que contiene grupos hidroxilo, se obtiene un elastómero de poliuretano, cuya comprobación termomecánica da un margen de plastificación entre 50° y 80°C y un comienzo de plastificación definitivo en unos 140°C.

Con ayuda del procedimiento de obtención de la presente invención se pudo obtener, por lo tanto, de los mismo componentes de partida un elastómero de poliuretano con una estabilidad térmica mejorada en más de 100°C.

Ejemplo 2

311,7 partes de un poliéster conteniendo grupos hidroxilo de ácido adípico y etilenglicol con un índice hidroxilo de 54 se transformaron análogo a las indicaciones del ejemplo 1 primeramente con 31,25 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en un producto de adición llevando grupos hidroxilo en posición final y después con 107,5 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 34,11 partes de butandiol-1,4 en un elastómero de poliuretano.

El análisis termomecánico del producto señaló sólo un margen de plastificación, cuyo comienzo se encontraba en 190°C.

Ejemplo comparativo

De 311,7 partes de un poliéster conteniendo grupos hidroxilo según el ejemplo 2 y 138,75 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se preparó a 100°C un prepolímero conteniendo grupos isocianato, que a continuación se reticuló con 28,96 partes de butandiol.

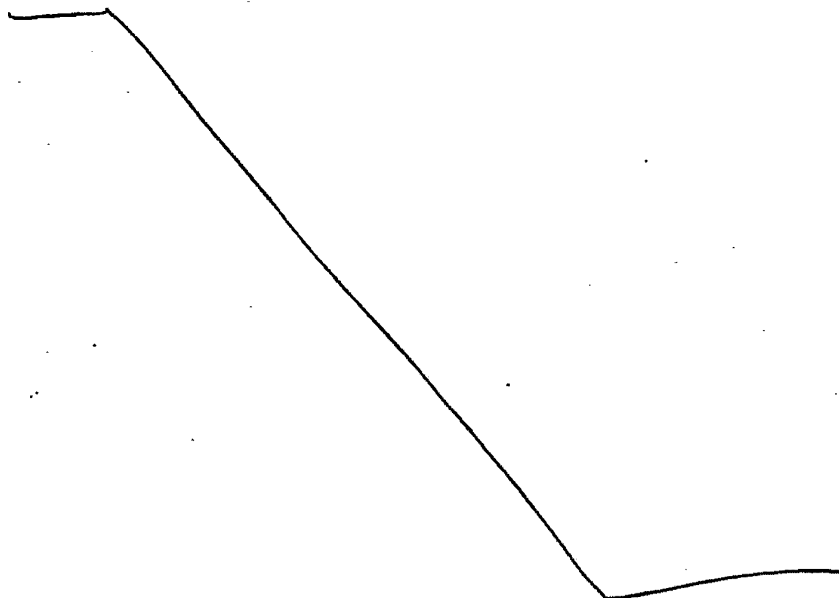
La comprobación termomecánica señaló un margen de

plastificación entre 70° y 90°C y un comienzo de plastificación definitivo en aproximadamente 170-175°C.

Ejemplo 3

5 Si se procede análogo a las indicaciones del ejemplo 1, pero, sin embargo, mediante adición de, primeramente, 25,0 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se prepara un producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final, que en la segunda etapa de reacción se hace reaccionar con 98,75 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 28,96 partes de butandiol-10 1,4, se obtiene un elastómero de poliuretano con un comienzo de la plastificación en 180°C, que no posee ningún segundo margen de plastificación a temperaturas más bajas.

15 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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano térmicamente estables de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, esencialmente lineales, poliisocianatos, agentes prolongadores de cadena y, en caso dado, catalizadores y aditivos, caracterizado porque el compuesto polihidroxílico de alto peso molecular se hace reaccionar con una cantidad tal de poliisocianato, de manera que la proporción de los grupos OH:NCO ascienda a 1:0,66 hasta 0,85, y el producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final obtenido se hace reaccionar a continuación con un exceso de diisocianato aromático de constitución simétrica y un diol como agente prolongador de cadena.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final se hace reaccionar con el diisocianato aromático, de constitución simétrica, empleado en exceso y el diol como agente prolongador de cadena bajo la condición de que la proporción del número de los grupos isocianato con respecto al número total de todos los átomos de hidrógeno reactivos con el isocianato ascienda aproximadamente a 1,0 hasta 1,2:1.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianato para la obtención del producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final se emplea un diisocianato cicloalifático, alifático y/o aromático, simétrico y/o asimétrico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como diisocianato alifático se emplea 1,6-hexametilendiisocianato y como diisocianatos aromáticos 4,4'-diisocianato-difenilmetano ó 1,5-naftilen-diisocianato.

mc

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la reacción del producto de adición que lleva grupos hidroxilo en posición final se emplea un diisocianato aromático simétrico y un agente prolongador de cadena, que con el diisocianato aromático forma un uretano cristalino o capaz de cristalización.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como diisocianato aromático simétrico se emplea 4,4'-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianato-difenilmetano ó 1,5-naftilendiisocianato.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente prolongador de cadena se emplea etilenglicol, butandiol-1,4 o hexandiol-1,6.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poli- y diisocianato se emplea 4,4'-diisocianatodifenilmetano y como agente prolongador de cadena butandiol-1,4.

9.- Procedimiento para la obtención de elastómeros de poliuretano térmicamente estables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1976

BASE AKTIENGESELLSCHAFT.

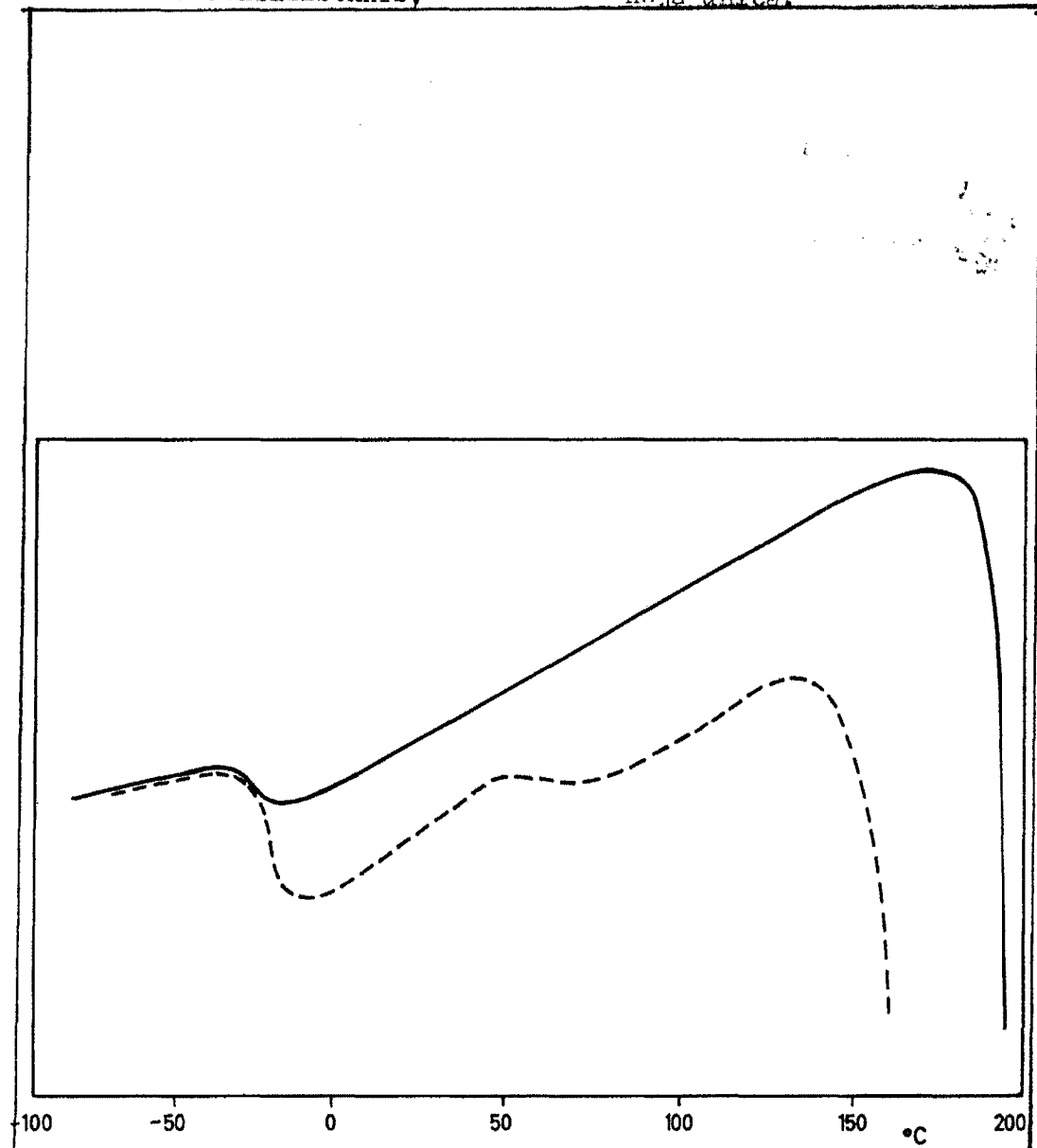
I. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ

Dr. P. Firmado: L. García Fernández

MG

EAST AKTIENGESELLSCHAFT,

Hoja única.



13 DIC. 1978

EAST AKTIENGESELLSCHAFT  
Karl-Liebknecht-Str. 10  
1000 Berlin

*[Handwritten signature]*