



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	456586		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			7 MAR. 1977		

456,586

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
663,086	11-3-1976	EE.UU.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 8 F	
67 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para la preparacion de un elastomero termoplastico de poliuretano.		
68 SOLICITANTE (S)		
THE UPJOHN COMPANY. (sociedad de EE.UU.).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
KALAMAZOO, MICHIGAN (EE.UU.) 301 Henrietta Street.		
69 INVENTOR (ES)		
1) Henry Walter BOMK. (los tres de nacionalidad de EE.UU.). 2) Benjamin Shepard EHRlich. 3) Joseph PLECKAITIS.		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.		

POOR
QUALITY

1 El presente invento se relaciona con un procedimiento para la preparación de elastómeros de poliuretano más particularmente a elastómeros de poliuretano derivados de 4,4'-metilenobis (fenil isocianatos) modificados.

5 Un amplio alcance de poliuretanos termoplásticos no celulares está corrientemente disponible para usos en la preparación de artículos por moldeo de inyección, extrusión y técnicas análogas. Estos elastómeros se preparan generalmente por reacción de un diisocianato, un diol polímero y
10 un extendedor difuncional. Estos materiales requieren cuidados, tanto en los procedimientos usados para su manufactura, como en los procedimientos de moldeo, a los que se someten al producir artículos fabricados.

15 Así, los materiales en cuestión están expuestos a degradación parcial al exponerse a altas temperaturas durante períodos excesivos durante la manufactura o elaboración. Además son extremadamente sensibles, a las temperaturas elevadas empleadas en la manufactura o en la elaboración, a
20 reacción con humedad atmosférica con subsiguientes indeseables efectos sobre las propiedades físicas. La sensibilidad a la humedad se incrementa en proporción directa a la temperatura, a la que se expone el polímero durante la
25 manufactura y elaboración. Por lo tanto, es deseable desarrollar métodos para reducir o disminuir alguno de estos problemas.

Además, es extremadamente importante que las propiedades de cualquier elastómero poliuretano particular se mantengan dentro de límites claramente especificados con el fin
30

1 de asegurar uniformidad de un lote a otro en la conducta de
elaboración y características, así como propiedades físicas
de los artículos fabricados. Uno de los factores, que pue-
den efectuar materialmente la reproducibilidad de propieda-
5 des de estos elastómeros, es la variación de lote en lote
de la reactividad de diisocianato, empleado en su prepara-
ción. De acuerdo con esto, también es deseable diseñar mé-
todos para eliminar o reducir marcadamente la variación en
reactividad de dicho diisocianato.

10 Es un objeto de este invento procurar elastómeros de poliure-
retano, que puedan elaborarse por moldeo, extrusión y aná-
logos, a temperaturas más bajas que aquellas hasta ahora
empleadas para ellos reduciendo la sensibilidad a la degra-
15 dación por calor y humedad atmosférica. Es otro objeto re-
ducir significativamente la variación de reactividad de di-
socianatos facilitando por ello la reproducibilidad de pro-
piedades de elastómeros de poliuretano derivados de ello.

20 Estos objetivos se alcanzan empleando como diisocianato un
4,4'-metilenobis (fenil isocianato) que ha sido prereaccio-
nado con una traza de alcohol monohídrico.

25 El uso de tales alcoholes monohídricos, comunmente mencio-
nados en la técnica como terminadores de cadena, para otros
propósitos, es bien conocido. Véase, por ejemplo, las pa-
tentes de EE.UU. 3.350.371; 3.384.623; 3.425.973; 3.483.187
3.861.439 y 3.823.111. Estas referencias muestran la reali-
zación de varias reacciones formadoras de poliuretano en
30 presencia de alcohol monohídrico o con adición del alcohol

1 monohídrico al final de la reacción para terminar esta última. También se han empleado ampliamente alcoholes monohídricos como agentes rematadores o enmascaradores, por ejemplo, para rematar los grupos libres de isocianato en un pre
5 polímero terminado con isocianato, que deba almacenarse en combinación con un extendedor de cadena para procurar una composición que, al calentar en cualquier tiempo deseado, regenere los grupos libres de isocianato y conduzca a la
10 formación de un poliuretano.

La patente de EE.UU. Nº. 3.294.713 describe la reacción de una mezcla de polimetileno polifenil poliisocianato con un alcohol monohídrico en cantidad suficiente para que este
15 último reaccione con cantidades de 2 a 50 por ciento de los grupos de isocianatos presentes en el poliisocianato. El poliisocianato, así tratado, se dice que ha mejorado la compatibilidad con los otros componentes empleados en la formación de poliuretano y para dar ocasión a productos celulares más flexibles.

20 Según nuestro mejor conocimiento, hasta ahora no se ha sugerido anteriormente que 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) fuese modificado de la manera descrita aquí, ni que tal isocianato modificado se emplease en la preparación de elastómeros de poliuretano. Tampoco se ha reconocido que los
25 elastómeros resultantes tuvieran las propiedades altamente deseables, expuestas más abajo.

El presente invento comprende un elastómero de poliuretano termoplástico mejorado, que es el producto de reacción de
30

1 un diisocianato orgánico, un diol polímero y un extendedor
difuncional y en que la mejora comprende emplear como dii-
socianato orgánico, el producto de reacción de 4,4'-metile-
nobilis(fenil isocianato) y desde 0,0005 hasta 0,05 equivalen-
5 tes, por equivalente de dicho diisocianato, de un alcohol mo-
nohídrico.

El invento también comprende un 4, 4'-metilenobilis (fenil
isocianato) que es el producto de hacer reaccionar 4,4'-me-
10 tilenobilis (fenil isocianato) con 0,0005 hasta 0,05 equiva-
lentes por equivalente de dicho diisocianato, de un alcohol
monohídrico.

Los elastómeros de poliuretano, obtenidos según el invento,
pueden prepararse por procedimientos, convencionales en la
15 técnica, para la síntesis de elastómeros de poliuretano,
siendo la nueva característica el uso de 4, 4'-metilenobilis
(fenil isocianato) que ha sido modificado por reacción con
la cantidad menor de un alcohol monohídrico. Los procedimien-
20 tos preparativos convencionales incluyen el procedimiento
de una clase, en que todos los reactivos se reúnen simul-
táneamente y el procedimiento de prepolímero, en que el iso-
cianato (modificado, según se describe aquí) se hace rea-
ccionar en una proporción, o el total del diol polímero en
25 una primera etapa y el prepolímero terminado con isocianato
así producido, se hace reaccionar subsiguientemente con el
resto del polioliol y/o extendedor. El método de una fase es
el procedimiento preferido para preparar los poliuretanos
elastómeros según el invento. En una ejecución más prefe-
30 rida, los poliuretanos elastómeros del invento se preparan

1 en un procedimiento continuo de una fase, tal como el ex-
puesto en la patente de EE.UU. nº. 3.642.964.

5 El 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) modificado, que se
emplea en la preparación de los elastómeros de poliuretano,
se prepara convenientemente por la reunión de 4,4'-metile-
nobis(fenil isocianato) y el alcohol monohídrico en la pro-
porción apropiada por equivalente, es decir, en proporcio-
nes tales que existan desde 0,0005 hasta 0,05 equivalentes
10 de dicho alcohol por equivalente de dicho isocianato. Pre-
ferentemente existen desde alrededor de 0,001 hasta alrede-
dor de 0,02 equivalentes de dicho alcohol por equivalente
de dicho isocianato. Una proporción más preferida de equi-
valentes de dicho alcohol respecto a dicho isocianato es
15 del orden de 0,01 equivalente.

Ventajosamente, el diisocianato primero se calienta hasta
su punto de fusión (cerca de 43°C) y el alcohol se añade
lentamente con agitación al diisocianato fundido. La rea-
cción ocurre en general espontáneamente sin la necesidad
20 de aplicar ningún calor adicional a la mezcla de reacción.
Preferentemente la reacción se conduce en una atmósfera de
gas inerte, tal como nitrógeno y en ausencia de humedad
atmosférica. El progreso de la reacción es en general bas-
tante rápido y el punto final puede ser detectado por pro-
25 cedimientos de rutina analítica tales como espectroscopía
infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear
y semejante, ejecutado sobre una parte alicuota. Cuando se
estima que la reacción está completa, el 4,4'-metilenobis
30

1 (fenil isocianato) modificado, así obtenido, puede emplearse sin ulterior tratamiento en la preparación de los elastómeros de poliuretano, según el invento.

5 Los alcoholes monohídricos, que han sido empleados en la preparación de dicho 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) modificado, son inclusive alcoholes primarios y secundarios, mono y poli alcoxí alcoholes, alquenoles y alcoholes cicloalifáticos, todos los cuales con preferencia tienen un contenido de átomo, de carbono dentro del alcance de 1 a 18.

10 Son ilustrativos entre alcoholes, n-butil alcohol, sec-butil alcohol, pentil alcohol, 1-hexanol, 2-hexanol, octanol-2, octanol-1, nonil alcohol, decanol-1, decanol-3, undecil alcohol, dodecil alcohol, pentadecil alcohol, hexadecil alcohol, octadecil alcohol y semejantes. Son ilustrativos de mono y poli-alcoxí-alcoholes, los etil, butil, hexil, octil, decil y semejantes alquil mono éteres de etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol, 20 semejantes. Son ilustrativos de alcoholes cicloalifáticos, ciclobutanol, ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol, 1-metilciclohexano-2-ol y semejantes.

25 Son ilustrativos de alquenoles, vinil alcohol, alil alcohol metacrilil alcohol, butenil alcohol, hexenil alcohol, octenil alcohol, dodecenil alcohol, pentadecenil alcohol, octadecenil alcohol y semejantes. Son alcoholes alifáticos monohídricos preferidos para el uso en la preparación de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) modificado, los alcoholes

1 y los mono- y poli-alcoxi alcanoles. Son especies particularmente preferidas, n-butil alcoholes, dodecil alcohol y el monobutil éter de dietileno glicol (mencionado comunmente como butil carbitol).

5 Al preparar los elastómeros de poliuretano, según el invento, a partir de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) modificado, puede emplearse cualesquiera de los dioles polímeros^y extendores empleados convencionalmente en la técnica

10 para la preparación de tales elastómeros. Los dioles polímeros tienen ventajosamente pesos moleculares en el alcance de 400 a 4.000 y con preferencia dentro del alcance de alrededor de 500 hasta alrededor de 3.000. Son ilustrativos de dioles polímeros, poliéster dioles y poliéter dioles

15 teniendo pesos moleculares dentro del alcance arriba indicado. Los poliéster dioles incluyen los dioles polímeros esencialmente lineales, que se obtienen por esterificación de un ácido dibásico alifático o aromático o anhídrido con un glicol. Con preferencia el glicol se emplea

20 en exceso de la proporción estequiométrica respecto al ácido o anhídrido con el fin de asegurar que los poliésteres esten terminados en hidroxilo \neq . Acidos dicarboxílicos representativos (o sus anhídridos) empleados en la preparación de poliéster dioles, son ácido adípico, succínico, pimélico, subérico, aceláico, sebácico, tereftálico, ftálico y ácidos semejantes o sus anhídridos o mezclas de dos o más de dichos ácidos o anhídridos. Acido adípico es el

25 ácido preferido. Glicoles representativos, empleados en la

30 preparación de los poliéster dioles, son los glicoles ali-

1 fáticos de cadena recta conteniendo de 2 a 10 átomos de
carbono inclusive, tales como etileno glicol, propano-1,3-
diol, butano-1,4-diol, 2-buteno-1,4-diol, hexano-1,6-diol,
5 octano-1,8-diol, decano-1,10-diol y semejantes o mezclas de
dos o más de tales glicoles. En adición al arriba indicado
tipo de poliéster dioles, también pueden usarse los poli-
caprolactona dioles, que han sido preparados polimerizando
la caprolactona apropiada con el apropiado iniciador difun-
10 cional, tal como un glicol alifático como se ha citado a
título de ejemplo arriba, o una alcanolamina, tal como eta-
nolamina, propanolamina, butanolamina y semejantes. Tales
procedimientos y productos son muy conocidos en la técnica;
véase por ejemplo, patente de EE.UU. 2.914.556. Un poliés-
15 ter diol particularmente preferido es aquél obtenido por
iniciar la polimerización de ϵ -caprolactona con 1,4-butano
diol.

20 Los poliéter polioles, empleados en la preparación de los
elastómeros de poliuretano, según el invento, incluyen los
poliéter glicoles, teniendo pesos moleculares en el alcan-
ce arriba definido y preparados haciendo reaccionar óxido
de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas
de los mismos, con agua o con dioles, tales como etileno
25 glicol, 1-2-propileno glicol, 1,3-propano diol, 1,4-butano
diol, 2,3-butano diol, 1,5-pentano diol, 1,2-hexano diol,
dietanolamina, resorcinol, catechol, bis (p-hidroxifenil)
metano, dietileno glicol, dipropileno glicol y semejantes.
Los extendedores, que se emplean al preparar los elastóme-
30

1 ros de poliuretano del invento pueden ser cualesquiera de
los extendores conteniendo hidrógeno activo difuncional, em-
pleados comunmente en la técnica. Estos últimos incluyen
5 glicoles, diaminas, amino alcoholes y semejantes. Son ilus-
trativos de extendores de diol, dioles alifáticos, venta-
josamente conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono inclusive,
tales como etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,2-pro-
pileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol, neopentil
10 glicol y semejantes; y los compuestos aromáticos dihidro-
xialquilizados, tales como, los bis (2-hidroxietyl) éteres
de hidroquinona y resorcinol; p-xileno- α, α' -diol; el bis
(2-hidroxietyl)éter de p-xileno- α, α' -diol; m-xileno α, α' -
diol y su bis (2-hidroxietyl)éter. Son ilustrativos de ex-
15 tendedores de diamina, diaminas aromáticas tales como p-fe-
nilenodiamina, m-fenilenodiamina, bencidina, 4, 4'-metile-
nodianilina, 4, 4'-metilenobis (2-cloroanilina) y semejan-
tes. Son ilustrativos de amino-alcoholes, etanolamina, pro-
panolamina, butanolamina y semejantes.

20 Como se ha expuesto arriba, los elastómeros de poliuretano
se hacen preferentemente por el procedimiento de una fase y
con más preferencia por un procedimiento continuo de una fa-
se. En tales procedimientos los reactivos se reunen en cual-
25 quier orden. Ventajosamente, el diol polímero y el extende-
dor son mezclados previamente y alimentados a la mezcla de
reacción como un componente simple, siendo el otro componen-
te mayor el diisocianato modificado. El mezclado de los
30 reactivos puede realizarse por alguno de los procedimientos

1 y aparatos convencionales en la técnica. Con preferencia
los componentes individuales se dejan sustancialmente li-
bres de la presencia de humedad extraña usando procedimien-
tos convencionales, por ejemplo, por destilación aceotró-
5 pica, usando benceno, tolueno y semejantes o calentando a
presión reducida a una temperatura por encima del punto de
ebullición del agua a la presión empleada.

La mezcla de los reactivos puede realizarse a temperatura
10 ambiente (del orden de 25°C) y la mezcla resultante enton-
ces se calienta a una temperatura del orden de 40°C hasta
alrededor de 130°C, con preferencia a una temperatura des-
de alrededor de 90°C hasta alrededor de 120°C. Alternativa
y preferentemente, uno o varios de los reactivos se pre-ca-
15 lientan a una temperatura dentro de los alcances arriba in-
dicados, antes de realizarse la mezcla aditiva. Ventajosa-
mente, en un procedimiento de lote, los componentes de rea-
cción calentados se someten a desgasificación con el fin de
20 eliminar burbujas arrastradas de aire u otros gases antes
de que tenga lugar la reacción. Esta desgasificación se
realiza convenientemente reduciendo la presión, bajo la que
los componentes se mantienen hasta que no ocurra ulterior
evolución de burbujas. Los componentes de reacción desga-
25 sificados entonces se mezclan aditivamente y transfieren
a moldes adecuados equipos de extrusión o semejantes y se
curan a una temperatura del orden de alrededor de 20°C has-
ta alrededor de 115°C. El tiempo requerido para curar va-
riará con la temperatura de cura y también con la natura-

1 leza de la composición particular. El tiempo requerido en
cualquier caso dado, puede determinarse por un procedimien
to de prueba y error. Frecuentemente es deseable, pero no
5 esencial, incluir un catalizador en la mezcla de reacción
empleada para preparar las composiciones del invento. Cua-
lesquiera de los catalizadores empleados convencionalmente
en la técnica para catalizar la reacción de un isocianato
compuesto conteniendo hidrógeno reactivo, pueden emplearse
10 para este propósito; véase, por ejemplo, Saunders y otros,
Polyurethanes, Ehemistry and Technology, parte I, Inters-
cience, Nueva York, 1963, páginas 228-232; véase también
Britain y otros, J.Applied Polymer Science, 4, 207-211, 1960.
Tales catalizadores incluyen sales ácidas orgánicas e inor
15 gánicas y derivados organo-metálicos de bismuto, plomo, es-
taño, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, sodio, alu-
minio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio,
cobre, manganeso y circonio, así como fosfinas y aminas or-
gánicas terciarias. Son catalizadores representativos de
20 organo-estaño, octoato estannoso, oleato estannoso, dibutil
estaño dioctoato, dibutil estaño dilaurato y semejantes. Ca-
talizadores, representativos de aminas orgánicas terciarias
son trietilamina, trietilenodiamina, N, N, N', N'-tetrame-
25 tiletilenodiamina, N, N, N', N'-tetraetiletienodiamina, N-me-
tilmorfolina, N'-etilmorfolina, N, N, N', N'-tetrametilguani-
dina, E, R, N', N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N, N-dimete-
tanolamina, N, N-dietiletanolamina y semejantes. La cantidad
de catalizador empleada está generalmente dentro del alcan

1 ce desde alrededor de 0,02 hasta alrededor de 2,0 por cien-
to de peso, basado en el peso total de los reactivos.
Cuando las composiciones están preparadas por el procedimien
to menos preferido de prepolímero, el diisocianato modifi-
5 cado y el diol polímero se hacen reaccionar, si se desea,
en presencia de un catalizador, según se define arriba, en
una etapa preliminar para formar un prepolímero terminado
con isocianato. Las proporciones de diisocianato modifica-
do y diol polímero, empleadas en la preparación de este
10 prepolímero, son consistentes con los alcances arriba de-
finidos. El diisocianato y el diol polímero se hacen pre-
ferentemente libres de la presencia de humedad extraña usan-
do los métodos arriba descritos, antes de efectuar la for-
15 mación del prepolímero. La formación del prepolímero se eje-
cuta ventajosamente a una temperatura dentro del alcance
de alrededor de 60°C hasta alrededor de 130°C bajo una at-
mósfera inerte tal como gas nitrógeno de acuerdo con proce-
dimientos convencionales. El prepolímero, así formado, en-
20 tonces puede ser reaccionado a cualquier tiempo deseado, con
el extendedor para formar los elastómeros del invento. Esta
reacción se realiza ventajosamente dentro del alcance de
las temperaturas de reacción, arriba especificadas para el
procedimiento de una fase. En general, el prepolímero y el
25 extendedor se mezclan y calientan dentro del alcance de
temperatura requerido, mientras la mezcla se desgasifica
según se ha descrito anteriormente. La mezcla desgasifica-
da entonces se transfiere a un molde, aparato de extrusión
30 o semejantes adecuados y se cura según se describe para el

1 procedimiento de una fase.

Al poner en práctica las reacciones arriba descritas, tanto por el método de una fase, como de prepolímero, los varios reactivos se emplean en proporciones tales que la relación de grupos de isocianato en el diisocianato modificado respecto al número total de grupos hidroxilo en el diol polímero y extendedor esté dentro del alcance de 0,95:1 a 1,10:1 y, preferentemente, dentro del alcance de 0,98:1 a 1,04:1. Además, como se apreciará por alguien experto en la materia, la proporción de diol polímero a extendedor puede variarse dentro de un amplio alcance, dependiendo ampliamente de la dureza deseada del elastómero del poliuretano final. Ventajosamente, la proporción molar de diol polímero a extendedor está dentro del alcance de 0,05:1 a 2:1 y con preferencia, dentro del alcance de 0,1:1 a 1:1. Si se desea, los elastómeros pueden tener incorporado en ello en cualquier etapa apropiada de preparación, aditivos, tales como pigmentos, rellenos, lubricantes, estabilizadores, antioxidantes, agentes colorantes, retardadores de fuego y semejantes, que se usan comunmente en conjunción con elastómeros de poliuretano.

Los elastómeros de poliuretano obtenidos según el procedimiento se caracterizan por propiedades mejoradas, particularmente respecto a su conducta durante la fabricación por moldeo de inyección o extrusión en comparación con los correspondientes elastómeros de poliuretano preparados de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) mismo, en lugar del diisocianato modificado. Así, los elastómeros de poliuretano

1 del invento poseen viscosidad de fusión significativamente inferior a la de los elastómeros de poliuretano, que corresponde a todos los aspectos excepto que son preparados a partir de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) no modificado.

5 Esta viscosidad de fusión rebajada permite que los polímeros sean moldeados por moldeo de inyección o extrusión a temperaturas más bajas y con facilidad mucho mayor.

Además, los inventores han hallado que los polímeros, obtenidos según el invento, muestran mucho menor tendencia a degradarse bajo fuerzas de cizallamiento, aplicadas en las arriba citadas técnicas de moldeo. Los polímeros son también mucho menos sensibles a degradación por reacción con

10 humedad atmosférica durante la elaboración de lo que son los polímeros correspondientes en todos los aspectos, excepto que se usó para su preparación de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) no modificado. Las arriba citadas diferencias se ilustran por los datos expuestos en los ejemplos que siguen. Es conveniente tomar nota de que la mejora arriba

20 citada en la conducta de los polímeros durante el moldeo, no va acompañada de ninguna disminución en las propiedades físicas deseables de los poliuretanos elastómeros.

25 El 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) modificado, preparado según se ha descrito anteriormente aquí y empleado como nuevo intermediario en la preparación de elastómeros de poliuretano, según el invento, también representa un medio valioso para normalizar las características de reactividad del 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) y, por lo tanto, puede

30 de usarse en lugar de 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) en

1 cualesquiera de los muchos modos variados, en que se em-
plea corrientemente este diisocianato. Así, 4,4'-metileno-
bis (fenil isocianato) aún en la forma altamente purifica-
da, en que se suministra comercialmente de modo corriente,
5 contiene impurezas de traza, que afectan a su reactividad,
es decir, el régimen y manera, en que el diisocianato rea-
cciona con compuestos conteniendo hidrógenos activos. Ade-
más, puesto que las cantidades y proporciones de estas im-
purezas de traza pueden variar de un lote a otro, frecuen-
10 temente es necesario modificar las formulaciones normali-
zadas, empleadas para preparar poliuretano a partir de dii-
socianato, ajustando los niveles de catalizador y semejan-
tes, antes de que pueda usarse el diisocianato. Esto repre-
senta un problema particularmente para el fabricante, re-
lativamente pequeño, que puede no estar equipado con ade-
cuadas facilidades de ensayo, para hacer los necesarios
ajustes de formulación y análogos.

20 Modificando el 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) por rea-
cción con muy pequeñas cantidades de alcohol monohídrico,
de la manera arriba descrita, se ha hallado, sorprendente-
mente, que las variaciones en la reactividad entre lotes
de diisocianatos hasta ahora observadas, pueden ser redu-
cidas a niveles aceptables y resolverse por ello los arri-
25 ba citados problemas. Por lo tanto, el desarrollo del 4,4'-
metilenobis (fenil isocianato) modificado según este in-
vento, representa una contribución significativa a la téc-
nica por encima de la utilidad particular de este material.

1 para preparar los elastómeros de poliuretano del invento.
Los siguientes ejemplos describirán la manera y el proce-
dimiento para hacer y usar el invento y exponen el mejor
modo considerado por los inventores para poner en práctica
5 el invento, pero no deben estimarse como limitadores.

Ejemplo 1

Una serie de 4 elastómeros fue preparada usando los reac-
tivos y las proporciones expuestos en la Tabla I, que si-
gue. En el caso de elastómero A, no se empleó ningún alco-
10 hol monohídrico, mientras que, en el caso de los elastó-
meros B,C y D, se hizo reaccionar previamente un alcohol
monohídrico con el diisocianato antes de la fabricación
del elastómero. El procedimiento comprendido en la rea-
15 cción del diisocianato y del alcohol monohídrico, compren-
dió el calentamiento del diisocianato a 51,66°C bajo ni-
trógeno y bajo condiciones anhidras y añadiendo el alcohol
monohídrico al diisocianato con agitación. La mezcla en-
tonces fue agitada y mantenida a 51,66°C bajo nitrógeno
20 antes de desgasificarse a presión reducida y se usó en la
preparación del elastómero.

El procedimiento comprendido en la última preparación fue
el mismo en todos los casos y fue como sigue. El politetra-
25 metileno glicol fue desgasificado calentando a 110°C a pre-
sión reducida durante 30 minutos. El butanodiol, antioxi-
dante y lubricante fueron añadidos al tetrametileno glicol
y la mezcla resultante de nuevo fue desgasificada a 110°C
a presión reducida. Al producto resultante se añadió el
30 catalizador de octoato estannoso y el diisocianato. La

1 mezcla, así obtenida, fue sometida a agitación mecánica de
alta velocidad durante 15 segundos y después se vertió en
una bandeja de aluminio de poco fondo. El elastómero verti-
do y la bandeja se dejaron reposar a temperatura ambiente
5 (cerca de 20°C) durante 24 horas. Después de ello, el elas-
tómero fue cortado y después granulado y secado durante 3
horas a 100°C. Una pieza de ensayo (una lámina de 4,5x4,5
x 1/16 pulgadas) fue hecha de cada elastómero por moldeo de
10 inyección y se sometió a ensayos físicos. Las propiedades
de estas piezas de ensayo se resumen en la tabla I. En adi-
ción, una porción de elastómero granulado, en cada caso,
fue sometida a (i) determinación de viscosidad de fusión
usando las condiciones del ensayo de Tinius Olson (Astm D-
15 1238) (ii) estudio de sensibilidad a cizallamientos obser-
vando la variación en el par de torsión (indicación de vis-
cosidad: un cambio en el par de torsión indica degradación
por calor del polímero (al flujo durante un periodo pro-
longado en un aparato Brabender Plasti-corder, accionado
20 a temperaturas de 370-380°F y registrando la diferencia en
tantos por ciento en el par de torsión, observados después
de 10 minutos y después de 20 minutos de flujo en (iii) de-
terminación de solubilidad en tetrahidrofurano a 0,25 por
25 ciento de peso/volumen. Detalles de los resultados de es-
tos ensayos también se registran en la tabla I. Se obser-
vará que los elastómeros B, C y D, todos los cuales corres-
ponden al presente invento, son claramente superiores en
viscosidad de fusión, sensibilidad al calor y solubilidad
30 en comparación con el elastómero A, que fue preparado sin

1 el tratamiento previo del diisocianato con un alcohol monohídrico.

5 Como un ulterior ensayo de la cantidad de depresión de la temperatura de fusión conseguida en los elastómeros B y D arriba citados, la conducta de estos elastómeros fue comparada con aquella del elastómero A en el aparato normalizado Monsanto reómetro de extrusión capilar (véase Encyclo
10 pedia of Polymer Science and Technology, 8, 609, John Wiley and Sons, New York, 1968) usando una presión de 90 libras por pulgada cuadrada y un orificio de 15/1 (longitud /diámetro). Se encontró que el volumen normalizado de cada uno de los elastómeros B y D, pudo expresirse en 0,21 minutos a 375°F mientras que, con el fin de exprimir la
15 misma cantidad normalizada de elastómero A, en el mismo tiempo (0,21 minutos) y bajo la misma presión fué necesario trabajar con el extrusor a 397°F.

TABLA I

20	<u>Elastómeros</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	4,4'-metilenobis (fenil isocianato), equiv.	2,35	2.37	2.37	2.37
	n-butanol, equivs.	---	---	0.012	0.024
25	Dodecil alcohol, equivs. politetra- metileno glicol (M.W. = 1000), equivs.	---	0.024	---	---
		1.0	1.0	1.0	1.0

30

		<u>TABLA I</u>			
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
1	1,4-butanodiol antioxidante (fenol impedido) % w/w peso/volumen.	1.3	1.3	1.3	1.3
5	Lubrificante (cera amida) % w/w	0.25	0.25	0.25	0.25
	octoato estannoso % w/w	0.5	0.5	0.5	0.5
	NCO/OH	0.05	0.05	0.05	0.05
10		1.02/1	1.03/1	1.03/1	1.03/1
	<u>Propiedades Físicas</u>				
	Resistencia tensil psi	7320	6260	5810	6320
	módulo tensil psi a 50%	760	735	675	640
15	100%	900	920	900	830
	300%	1590	1765	2559	1560
	Alargamiento %	535	530	410	580
	Ajuste tensil %	25	35	20	35
20	Dureza, Shore A	83 ± 3	83 ± 3	83 ± 3	83 ± 3
	Viscosidad de fusión, condiciones de Tinius Olson l				
	Segundos para exprimir 1 pulgada.	68	24	45	25
25	Solubilidad a 0,25% w/v en tetrahidrofurano	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble
	Sensibilidad de cizallamiento: % de diferencia en par de torsión determinada a 10 mins. 20 mins. de flujo.	-18	-----	-3	-----
30	<u>Nota:</u> 1:Orificio 4/1 (L/D); temp.224°C; carga sobre pistón 1100 g.				

1 Ejemplo 2.

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 fue pre-
 parado un elastómero E usando los componentes y las propor-
 ciones mostradas en la Tabla II siguiente. El n-metanol fue
 5 hecho reaccionar previamente con el 4, 4'-metilenobis (fe-
 nil isocianato) de la manera descrita en el Ejemplo 1. Las
 propiedades físicas y características de flujo del elastó-
 mero E se exponen en la Tabla II.

10 TABLA II

		<u>Elastómero E</u>
	4.4'-metilenobis (fenil isocianato); ; equivalents.	3.05
	n-butanol ; equivalents.	0.0183
15	Tetrametileno glicos (M.W.= 1000) ; equivalents.	1.0
	1,4-butanodiol ; equivalents.	2.0
	Antioxidante (fenil im- pedido). % w/w	0.4
20	Lubrificante (cera de amida) % w/w	0.5
	Octoato estannoso % w/w	0.03
	Indice NCO/OH	1.015/1.0
	<u>Propiedades Mécicas</u>	
	Dureza, Shore A	90
25	Fuerza tensil psi	5225
	Módulo tensil psi a 50%	1130
	100%	1460
	300%	3540
30	Alargamiento %	390

1	Viscosidad fusión Tinius Olson ¹	1100 g.	37.6
	(segundos requeridos para ex- primir 1")	2060 g.	19.8
	<u>Exprimibilidad</u>		Good

5 Nota:

1: Lote de ensayo como en el Ejemplo 1 con pesos de 100 g. y 2060 g. sobre el pistón.

Ejemplo 3

10 Usando el procedimiento expuesto en el Ejemplo 1, se prepararon los elastómeros F y G, usando los componentes y las proporciones mostrados en la Tabla III siguiente. El n-butanol fue hecho reaccionar previamente con el 4, 4'-metilenobis (fenil isocianato) de la manera descrita en el

15 Ejemplo 1. Las propiedades físicas y características de flujo de los elastómeros también se exponen en la Tabla III.

20 Cada uno de los elastómeros F y G, fue sometido a determinación de viscosidad de fusión usando el Monsanto reómetro de extrusión capilar bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 1. La temperatura de operación fue de 365°F. Los siguientes son los tiempos requeridos para exprimir un volumen normalizado en los distintos intervalos de tiempo (tiempo de permanencia en el estrusor) mostrado. Las cifras mostradas para control son las cifras determinadas

25 sobre una muestra de material preparado exactamente según se ha descrito para los elastómeros F y G, pero usando diisocianato no modificado.

TABLA III

		<u>Elastómeros</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
1	4,4'-metilenobis (fenil isocianato)	; equivs.	4.171	6.304
5	n-butanol	; equivs.	0.041	0.124
	policaprolactona diol (M.W. = 2000)	; equivs.	1.0	1.0
	1,4-butanodiol		3.0	5.0
	octoato estannoso	% w/w	0.05	0.05
10	NCO/OH		1.03	1.03
<u>Propiedades Físicas</u>				
	Resistencia tensil psi		5100	5250
	Módulo tensil psi			
15	a 50%		800	1500
	100%		900	1700
	200%		1200	2000
	300%		1600	2800
	Alargamiento %		650	575
20	Ajuste tensil %		75	110
<u>Tiempo de recalentamiento.</u>		<u>Tiempo de extrusión (min.)</u>		
<u>(minutos)</u>		<u>Elastómeros</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
				<u>Control</u>
25	5	0.17	0.10	>5.00
	10	0.16	0.11	>5.00
	15	0.18	0.11	>5.00
	20	0.18	0.12	>5.00
30	La presente patente de invención recae sobre las siguientes reivindicaciones.			

REIVINDICACIONES

- 1
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 1.- Procedimiento para la preparación de un elastómero termoplástico de poliuretano, en que se hace reaccionar un diisocianato orgánico, un diol polímero, teniendo un peso molecular desde alrededor de 400 hasta alrededor de 4000 y un extendedor difuncional, opcionalmente en presencia de un catalizador, en proporciones tales que la proporción general de isocianato a hidroxilo en grupos esté en el alcance de 0,95:1 a 1,10:1, caracterizado porque el diisocianato empleado es el producto de reacción de 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) y de 0,0005 a 0,05 equivalentes, por equivalente de diisocianato, de un alcohol alifático monohídrico, teniendo de 1 a 18 átomos de carbono.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico es butanol.
 - 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol alifático monohídrico es el monobutil éter de dietileno glicol.
 - 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol alifático saturado monohídrico es dodecil alcohol.
 - 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diol polímero es un poliéter glicol, teniendo un peso molecular en el alcance de 500 a 3.000.
 - 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el extendedor difuncional es un diol alifático te-

1 niendo de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive.

7 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -
porque el diol polímero es un politetrametileno glicol tenien
de un peso molecular de alrededor de 1000 y el extendedor di-
5 funcional es butano-1,4-diol.

8 - Procedimiento para la preparación de un elastómero termo-
plástico de poliuretano.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Y cuya memoria descriptiva consta de 24 hojas de texto, folia
das y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10 Madrid, a 7 de Marzo de 1977.

CARLOS ROEB
P.P.

Fdo: Felipe Holmerson

15

20

25

30