

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES

11	456615
21	
23	FECHA DE PRESENTACION
	8 MAR. 1977

A 1

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	22	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		11-3-1976		EE.UU.
	666.087				

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para la preparaci3n de una composici3n revestidora..

71	SOLICITANTE (S)
	THE UPJOHN COMPANY. (sociedad de EE.UU.).

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	KALAMAZOO, MICHIGAN (EE.UU.) 301 Henrietta Street.

72	INVENTOR (ES)
	Edward Joseph THOMPSON. (nacionalidad de EE.UU.).

73	TITULAR (ES)
	THE UPJOHN COMPANY. (sociedad de EE.UU.).

74	REPRESENTANTE
	D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

1 El presente invento se refiere a la preparación de
elastómeros y a composiciones de revestido, preparadas de
ellos y concierne más particularmente a elastómeros de poliuretano con métodos para su preparación y con métodos para
5 la preparación de composiciones de revestimiento a partir de los mismos.

Elástomeros de poliuretano, que son solubles en disolventes orgánicos y, por lo tanto, son útiles en la preparación de composiciones de revestimiento, son bien conocidos en la técnica. No se ha encontrado posible preparar un elastómero de poliuretano sólido, en esencia completamente curado, que tenga buenas propiedades físicas, tales como resistencia tensil, elasticidad y semejantes, y que también sea suficientemente soluble en disolventes orgánicos para ser útil en la preparación de composiciones de revestimiento para ser empleadas como pinturas, juntas, adhesivos y semejantes.

Así, con el fin de conseguir un elastómero de poliuretano soluble en disolventes, ha sido generalmente necesario emplear índices bajos de NCO/OH es decir, 0,95: 1 o aún más bajo. Las propiedades físicas de tales productos son pobres y se reflejan en la conducta de las composiciones revestidoras preparadas de ellos.

Por lo tanto, muchas de las composiciones de revestimiento de elastómero de poliuretano, que están al presente disponibles, comprenden soluciones de prepolímeros terminados con isocianato que se curan al tiempo de la aplicación bien sea por adición a un extendedor inmediatamente antes

1 de la aplicación, o por exposición a humedad atmosférica
después de la aplicación.

Solamente es en la etapa de cura, en que se introdu-
cen los segmentos "duros" del elastómero de poliuretano.

5 La introducción de estos segmentos en cualquier etapa más
temprana reduce la solubilidad, en disolventes, del produc-
to, a niveles inaceptables.

10 Al preparar tales prepolímeros de poliuretano termi-
nados con isocianato, para el uso en composiciones revesti-
doras, se usan frecuentemente alcoholes monohídricos y se-
mejantes terminadores de cadenas, para controlar la visco-
sidad, dureza y propiedades semejantes; véanse por ejemplo
15 las patentes de EE.UU. númrs. 3.384.623; 3.350.371; 3.823.
111; 3.761.439 y 3.483.177. El uso de terminadores de ca-
dena en la preparación de elastómeros de poliuretano en
presencia de disolventes orgánicos, es decir la preparación
de composiciones revestidoras sin aislamiento del polímero
sólido, se ha descrito; véase, por ejemplo, la patente de
20 EE.UU. 3.425.973. Sin embargo, se encuentra que tales téc-
nicas no dan poliuretano de propiedades reproduciblemente
consistentes, y, por lo tanto, tales técnicas no son úti-
les donde sea esencial la consistencia de propiedades de
25 productos de un lote a otro.

El uso de terminadores de cadena, de los tipos arriba
mencionados, incluyendo alcoholes monohídricos de peso mo-
lecular relativamente alto, en la preparación de elastóme-
ros de poliuretano, para controlar la dureza en los mismos,
30 también se conoce en la técnica; véase, por ejemplo, paten

1 tes de EE.UU. 3.272.098 y 3.875.086. Sin embargo, los pro-
ductos en cuestión no son solubles en disolventes y no se
muestran como capaces de conversión en materiales solubles
en disolventes y, por lo tanto, para ser útiles en composi-
5 ciones revestidoras conteniendo disolventes.

Muy recientemente ha sido descrito un procedimiento
(patente de EE.UU. 3.887.525) para la preparación de elas-
tómeros de poliuretano, solubles en disolvente, cuyo pro-
cedimiento comprende el calentamiento a temperaturas de
10 180 a 220°C, un poliuretano derivado haciendo reaccionar
un extendedor de diol en un prepolímero terminado con iso-
cianato desde un diisocianato y un polipropileno glicol.
Según la ejecución preferida del procedimiento, la etapa
15 de calentamiento se acopla con elaboración mecánica, es
decir, extrusión, del poliuretano. El procedimiento, se
dice que, hace que el poliuretano sea soluble en disolven-
tes "poderosos" por lo que se quiere indicar dimetilfor-
mamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido, ninguno de
20 los cuales se emplea convencionalmente (a causa de consi-
deraciones de toxicidad) en una composición revestidora.

Ahora se ha encontrado que pueden prepararse elastó-
meros de poliuretano completamente curados que, aunque no
solubles en sí a temperaturas ambientes en disolventes or-
25 gánicos polares, tales como aquellos comunmente empleados
en composiciones de revestimiento, pueden fácilmente con-
vertirse a una forma, en que pasarán a solución en dichos
disolventes. Además, las propiedades físicas de los elas-
30 tómeros de poliuretano en cuestión, no se deterioran sig-

1 nificativamente como resultado de la elaboración, y las
composiciones revestidoras resultantes poseen propiedades
altamente ventajosas.

5 El presente invento comprende un procedimiento para
la preparación de elastómeros de poliuretano que son sus-
tancialmente insoluble en disolventes orgánicos a tempera-
turas ambientes pero que, después de calentar a temperatu-
ras de 100°C a 180°C en la presencia de un disolvente polar
10 orgánico, forma soluciones en el mismo, que son estables a
temperaturas ambientes, siendo dicho poliuretano el produc-
to de reacción de :

(a) 4,4'-metilenodi(fenilisocianato);

(b) un poliol teniendo un peso molecular en el
15 alcance desde alrededor de 750 hasta alrededor de 2.000 y
estando seleccionado de la clase consistente en dioles de
poliéster y polieterdioles;

(c) Un extendedor de diol alifático y

(d) Un alcohol monohídrico teniendo un peso mole-
20 cular en el alcance desde alrededor de 32 hasta alrededor
de 500; en que la proporción de equivalentes de isocianato
respecto a equivalentes totales de hidroxilo en los compo-
nentes (b), (c) y (d) está dentro del alcance de 0,99: 1
25 hasta 1,06: 1 y en que la proporción de equivalentes del
componente (d) a equivalentes de diisocianato (a) está den-
tro del alcance de alrededor de 0,10:1 hasta alrededor de
0,01:1.

30 Este procedimiento también comprende la preparación
de composiciones revestidoras, que se obtienen calentando

1 Los arriba citados poliuretanos a una temperatura en el al
cance desde alrededor de 100°C hasta alrededor de 180°C en
presencia de un disolvente polar orgánico.

5 El término de "punto de reblandecimiento" como se usa
a través de las memorias y reivindicaciones, significa la
temperatura, a la que la muestra del elastómero del poli-
uretano primero se deforma de una manera no elástica cuando
se aplasta entre placas de vidrio.

10 El término de "temperatura ambiente" significa la tem
peratura del medio ambiente, que rodea la composición de
poliuretano bajo condiciones de almacenaje. Esta temperatu-
ra obviamente variará dependiendo de una variedad de facto-
res, tales como situación geográfica de las instalaciones
15 de almacén y plantas de fabricación en que el elastómero
de poliuretano o las composiciones revestidoras derivadas
del mismo se someten a almacenaje o elaboración. Hablando
en general, las temperaturas ambientes pueden variar desde
20 un punto tan bajo como 0°C hasta uno tan alto como alrede-
dor de 30°C o incluso más elevadas en climas tropicales o
subtropicales.

25 Los elastómeros de poliuretano obtenidos según el pro
cedimiento, pueden prepararse por procedimientos convencio-
nales en la técnica para la síntesis de elastómero de po-
liuretano a condición de que la elección de los reactivos
y sus proporciones estén de acuerdo con los requisitos más
abajo discutidos. Los procedimientos convencionales de pre-
paración incluyen el procedimiento de una base en que to-
30 dos los reactivos se reúnen simultáneamente juntos y el

1 procedimiento de prepolímero, en que el isocianato se hace
reaccionar con una porción del poliol en una primera etapa
y el prepolímero terminado con disocianato, así producido,
se hace reaccionar subsiguientemente con el resto del poli-
5 ol o extendedor. El método de una fase es el procedimiento
preferido para preparar los poliuretanos elastómeros, se-
gún el invento. En una ejecución más preferida los elastó-
meros de poliuretano del invento son preparados por un pro-
cedimiento continuo de una fase, tal como se expone en la
10 patente de EE.UU. 3.642.964.

Los polioles, que se emplean en la preparación de los
elastómeros del procedimiento pueden ser cualquier diol po-
límero a, condición de que el peso molecular esté dentro
15 del alcance desde alrededor de 750 hasta alrededor de 2.000
y preferentemente del orden de 1.000. Son ilustrativos del
diol, polímeros, poliéster dioles y éter dioles, teniendo
pesos moleculares dentro del alcance antes mencionado. Los
poliéster dioles incluyen los dioles polímeros esencialmen-
20 te lineales, que se obtienen por esterificación del ácido
alifático o aromático, dibásico o anhídrido con un glicol.
Preferentemente el glicol es empleado en exceso de la pro-
porción estequiométrica respecto al ácido o anhídrido, con
25 el fin de asegurar que los poliésteres estén terminados con
hidroxilo. Ácidos dicarboxílicos representativos (o anhí-
dridos), empleados en la preparación de los poliéster dio-
les, son ácido adípico, succínico, pimélico, subérico, ace-
láico, sebácico, tereftálico, ftálico y semejantes o sus
30 anhídridos, en mezcla de dos o más de dichos ácidos o an-

1 hídridos. El ácido adípico es el preferido. Glicoles repre-
sentativos, empleados en la preparación de poliéster dioles
son glicoles alifáticos, conteniendo de 2 a 10 átomos de
5 carbono, inclusive, tales como etileno glicol, propano-1,3-
diol, 2,-dimetilpropano-1,3-diol, butano-1,4-diol, 2-butano-
1,4-diol, hexano-1,6-diol, oxano-1,6-diol, octano-1,8-diol,
decano-1,10-diol y semejantes en mezclas de dos o más de
tales glicoles.

10 En adición al arriba mencionado tipo de poliéster dio-
les también pueden usarse los policaprolactona- dioles, que
se preparan polimerizando la apropiada caprolactona con el
apropiado iniciador bifuncional, tal como un glicol alifá-
tico, como se cita, por ejemplo, arriba o una alcanolamina,
15 tal como etanolamina, propanolamina, butanolamina y seme-
jantes. Tales procedimientos y productos son bien conocidos
en la técnica; véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 2.
914.556. Un poliéster diol, particularmente preferido, es
aquel obtenido iniciando la polimerización de ϵ -caprolac-
20 tona con 1,4-butanodiol.

Los poliéster/polióles, empleados en la preparación
de elastómero de poliuretano, según el invento, incluyen
los poliéster glicoles teniendo pesos moleculares en el al-
25 cance arriba definido y preparados haciendo reaccionar óxi-
do de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus
mezclas, con agua o con dioles, tales como etileno glicol,
1,2-propileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,
3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, dietanola-
30 mina, resorcinol, catechol, bis (p-hidroxifenil) metano,

1 dietileno glicol, dipropileno glicol y semejantes.

5 Polieterdioles particularmente preferidos son copolí-
meros de óxido de etileno y óxido de propileno conteniendo
aproximadamente 50 por ciento de grupos hidroxilos prima-
rios.

10 Eos extendedores de diol alifático, empleados para pre-
parar los elastómeros de poliuretano del invento, pueden
ser cualesquiera de los dioles alifáticos conocidos, te-
niendo de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive, tales como
etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dime-
til-1,3-propanodiol, dietilenoglicol, dipropileno glicol,
2,3-dibromo-1,4-butanodiol, 2,2-di (bromo metil)-1,3-pro-
panodiol, 1,2-dibromoetileno glicol y semejantes. Un grupo
15 preferido de extendedores de diol son aquellos, que contie-
nen cadenas alifáticas ramificadas, de las que son ejemplos
típicos 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dipropileno glicol y
2,2-di(bromometil)-1,3-propanodiol.

20 El alcohol monohídrico, empleado como terminador de
cadena al preparar los elastómeros de poliuretano, según
el invento, pueden ser cualquier compuesto, que contenga
un grupo hidroxilo alifático simple reactivo con un grupo
isocianato y que esté libre de otros sustituyentes que
25 reaccionen con isocianato o interfieran de otro modo con
la reacción deseada y que tienen un peso molecular dentro
del alcance de 32 a 500. Son ilustrativos de tales alco-
holes monohídricos, los alcoholes alifáticos inferiores
primarios o secundarios, tales como metanol, etanol, ise-
30 propanol, butanol, amil alcohol, hexil alcohol, octanol,

1 decil alcohol, tribromoneopentil alcohol, metacrilil alcohol,
2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil metacrilato,
alil alcohol, vinil alcohol, etoxietanol, los alquil ésteres de etilo, propilo, butilo, hexilo y semejantes de dietileno glicol y dipropileno GLICOL Y ANALOGOS; alcoholes
5 cíclicos tales como ciclobutanol, ciclopentanol, ciclohexanol, metilciclohexanol, cicloheptanol, ciclooctanol y semejantes; alcoholes aralifáticos, tales como bencil alcohol, feniletanol, 3-fenilpropanol, bencidril alcohol y semejantes,
10 incluyendo también alcoholes aralifáticos conteniendo grupos fenólicos, que están impedidos por grupos vecinos en tal extensión que el grupo fenólico sea relativamente no reactivo con grupos disocianatos. Son ilustrativos de alcoholes aralifáticos, conteniendo grupos fenólicos impedidos,
15 3,5-bis-t-butil-4-hidroxibencil alcohol, 4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)butanol, 2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenoxi)etanol y semejantes. Un grupo preferido de alcoholes monohídricos, está constituido por etoxietano, n-butanol y
20 n-propanol.

Las proporciones, en que los varios reactivos se emplean para preparar los elastómeros de poliuretano del invento son importantes. Así, la proporción de equivalentes de isocianato respecto al total combinado de equivalentes de hidroxilo en el tiolpolímero el extendedor de diol y el alcohol monohídrico están dentro del alcance de alrededor
25 de 0,99:1 hasta alrededor de 1,06:1 y preferentemente dentro del alcance de 1,01:1 hasta 1,03:1. La proporción de
30 equivalentes de diol polímeros a equivalentes de extendedor

1 de diol están ventajosamente dentro del alcance desde alrededor de 0,5:1 hasta 2:1 y preferentemente dentro del alcance de 0,70:1 a 1:1 dependiendo de la dureza deseada del polímero acabado.

5 Además, la proporción de alcohol monohídrico se elige de tal modo que la proporción de equivalente de dicho alcohol monohídrico a equivalentes de diisocianato esté dentro del alcance desde alrededor de 0,10: 1 hasta alrededor de 10 0,01:1. Preferentemente la proporción de equivalente de alcohol monohídrico a diisocianato está dentro del alcance de 0,05:1 a 0,02:1. La proporción exacta de alcohol monohídrico, requerido en cualquier caso dado, será una función de la naturaleza y proporción de los otros componentes de 15 poliol, empleados en el sistema particular. La proporción más apropiada en cualquier caso dado puede determinarse fácilmente por un procedimiento de pruebas y error.

20 Como se ha expuesto arriba, los elastómeros de poliuretano se preparan preferentemente por el procedimiento de un fase y más preferentemente por un procedimiento continuo de una fase. En tales procedimientos, los reactivos se llevan a unirse, bien sea como reactivos individuales y, ventajosamente después de premezclado de uno o varios componentes. Como ilustración, los varios componentes de poliol 25 se premezclan antes de añadir como mezcla con el diisocianato. El alcohol monohídrico, empleado como terminador de cadena puede ser premezclado con los componentes de poliol, añadidos separadamente o, en una ejecución particular que se ha encontrado que da resultados ventajosos, pre- 30

1 mezclado con el diisocianato. El mezclado de los varios
reactivos, bien sea que estén previamente mezclados o no,
se realiza por cualesquiera de los procedimientos y utili-
5 zando cualquier clase de aparato convencional en la técni-
ca. Con preferencia dos componentes individuales se hacen
que estén sustancialmente libres de la presencia de hume-
dad extraña usando procedimientos convencionales, por ejem-
10 plo, por destilación azeotrópica usando benceno, tolueno
y semejantes o calentando a presión reducida a una tempe-
ratura por encima de punto de ebullición del agua a la pre-
sión empleada.

El mezclado de los reactivos puede realizarse a tem-
peratura ambiente (del orden de 25°C) y la mezcla resultan-
15 te se calienta a una temperatura del orden de 40°C hasta
alrededor de 130°C, preferentemente a una temperatura des-
de alrededor de 90°C hasta alrededor de 120°C. Alternativa-
mente y con preferencia uno o varios de los reactivos se
20 precalienta a una temperatura dentro de los alcances arri-
ba citados antes de realizarse la mezcla de adición. Ven-
tajosamente en un procedimiento de lote, los componentes de
reacción calentados se someten a desgasificación con el
fin de eliminar burbujas de aire arrastradas u otros gases
25 antes de que tenga lugar la reacción. Esta desgasificación
se realiza convenientemente, reduciendo la presión, bajo
la que se mantienen los componentes, hasta que ya no ocu-
rra ulterior evolución de burbujas. Los componentes de rea-
cción desgasificados, entonces se mezclan y transfieren a
30 moldes adecuados o equipos de extrusión o análogos y se

1 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 la cura y también con la natu-
raleza de la composición particular.

5 El tiempo requerido en cualquier caso dado, puede de-
terminarse por un procedimiento de prueba y error.

Es frecuentemente deseable, pero no esencial, incluir
un catalizador en la mezcla de reacción empleada para pre-
parar las composiciones del invento. Pueden emplearse a
10 este propósito los catalizadores convencionalmente emplea-
dos en la técnica para catalizar la reacción de un isocia-
nato con un compuesto conteniendo hidrógeno reactivo; véa-
se por ejemplo, Saunders y otros, Polyurethanes, Chemistry
and Technology, Parte I, Interscience, Nueva York, 1.963,
15 páginas 228-232; véase también Britain y otros J. Applied
Polymer Science, 4, 207-211, 1.970. Tales catalizadores in-
cluyen sales de ácido orgánico e inorgánico y derivados
20 órgano-metálicos de bismuto, plomo, estaño, hierro, antimo-
nio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, metilo, zi-
nc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y
circonio, así como fosfinas y aminas orgánicas terciarias.
Son catalizadores representativos de órgano-estaño, octoa-
25 to estannoso, oleato estannoso, dibutil estaño dioctoato,
dibutil estaño dilaurato y análogos. Son catalizadores de
amina orgánica terciaria representativas, trietilamina,
trietilenodiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina N,N,
N', N'-tetraetiletilenodiamina, N-metilmorfolina, N-etil-
30 morfolina, N,N,N', N'-tetrametilguanidina, N,N,N',N'-te-

1 trametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-die-
tiletanolamina y análogos. La cantidad de catalizadores em-
pleados es generalmente dentro del alcance desde alrededor
de 0,02 hasta alrededor de 2 por ciento de peso basado en el
5 peso total de los reactivos.

Cuando las composiciones utilizadas según el invento
se preparan por el método de prepolímero menor preferido,
el diisocianato, el diol polímero y, opcionalmente, el al-
cohol monohídrico se hacen reaccionar en presencia de un
10 catalizador, si se desea, en una etapa preliminar para for-
mar un prepolímero terminado con isocianato. Las proporci-
ones de diisocianato, diol polímero y alcohol monohídrico,
empleados en la preparación de este prepolímero, son con-
15 sistentes con los alcances arriba definidos. Los reactivos
preferentemente se hacen esencialmente libres de la presen-
cia de humedad extraña, usando los métodos arriba descritos
antes de realizar la formación del prepolímero. La forma-
ción del prepolímero se realiza ventajosamente a una tempe-
20 ratura dentro del alcance desde alrededor de 70°C hasta al-
rededor de 130°C bajo una atmósfera inerte, tal como gas de
nitrógeno, de acuerdo con procedimientos convencionales .
El prepolímero, así formado, entonces debe hacerse reaccio-
25 nar en cualquier tiempo deseado con el diol extendedor (y
con el alcohol monohídrico, si el mismo no ha sido incorpo-
rado dentro del prepolímero) para formar los elastómeros del
invento. Esta reacción se efectúa ventajosamente dentro del
alcance de temperaturas de reacción arriba especificado pa-
30 ra el procedimiento de una etapa. En general el prepolímero

1 y el extendedor se mezclan y calientan dentro de alcance
de temperatura requerido, mientras que la mezcla se desga-
sifica, según se ha descrito anteriormente. La mezcla des-
gasificada entonces es transferida a un molde adecuado, apa-
5 rato de extrusión o semejante y se cura como se describe
para el procedimiento de una etapa.

Como se ha expuesto arriba, los elastómeros prepara-
dos pueden ser incorporados en soluciones, que son estables
al almacenaje a temperaturas ambientes y que pueden conte-
10 ner hasta alrededor de 50% de elastómero. Así, se ha en-
contrado que, aunque los elastómeros mismos, cuando se pre-
paran y aíslan, según se describe arriba, no sean solubles
en ninguna extensión significativa en disolventes polares
15 orgánicos, los elastómeros pueden ser calentados a una tem-
peratura en el alcance alrededor de 100°C hasta 180°C en
presencia de disolvente polar orgánico teniendo un punto
de ebullición más alto a la temperatura, a la que deba ca-
20 lentarse la mezcla y después de ello se pasa en solución
en el disolvente. Ventajosamente, el disolvente es emplea-
do en una cantidad por lo menos igual en peso a la canti-
dad de elastómero. Preferentemente, el disolvente es usa-
do en una cantidad de peso en exceso de la cantidad de
25 elastómero, que deba disolverse. La solución resultante,
después de refrigerar a temperatura ambiente, no muestra
ninguna tendencia a depositar sólido, a condición de que
la concentración de elastómero esté dentro del alcance
arriba expuesto.

30 Ilustrativo de disolventes orgánicos polares teniendo

1 puntos de ebullición de por lo menos alrededor de 100°C, que
pueden ser empleados en el procedimiento arriba indicado,
son acetatocellosolve, acetato de metil cellosolve, acetato
de butil cellosolve, etil carbitol acetato (dietileno gli-
5 col monoetil éter acetato), butil carbitol acetato (dieti-
leno glicol monobutil éter acetato), y etileno glicol mono-
metil éter, dietileno glicol monoetil éter, dietileno gli-
col monobutil éter, dietileno glicol monoisobutil éter, di-
10 sobutil cetona, ciclohexanol, diacetona alcohol, cetil, amil
cetona, etil lactato y análogos. Si se desea, pueden aña-
dirse cantidades menores de disolventes, tales como etil
acetato, butil acetato, isopropil acetato y semejantes, te-
niendo puntos de ebullición inferiores a 100°C, a condición
15 de que el punto de ebullición de los disolventes mixtos no
caiga por debajo del nivel deseado.

Las soluciones de poliuretano, así obtenidas, pueden
ser diluidas, si se desea, para ajustar la viscosidad a un
alcance apropiado, dependiendo de la aplicación particular,
20 para la que deban emplearse las composiciones revestidoras,
por disolventes de punto de ebullición más bajo, tal como
tetrahidrofurano, etil acetato, isopropil acetato, butil
acetato, isopropanol, etanol, butanol, acetona, metil etil
25 cetona y disolventes análogos, comunmente empleados en for-
mulación de lacas y semejantes composiciones revestidoras.

En una ejecución particular del procedimiento, el di-
solvente orgánico de punto de ebullición más abajo, emplea-
do para preparar las composiciones revestidoras del invento
30 comprende una cantidad menor, del orden de alrededor de 5

1 hasta alrededor de 15 por ciento de peso basado en el peso total de la composición, de un alcohol alifático inferior, tal como metanol, propanol, etanol, isopropil alcohol, butanol, hexanol y semejantes.

5 Si se desea, pueden añadirse otros diluyentes, comúnmente empleados en la técnica de revestimiento, tales como agua, tolueno, benceno, xileno, nafta y análogos, en proporciones menores a las composiciones revestidoras.

10 En la mayoría de los casos, los puntos de reblandecimiento de los elastómeros están situados dentro del alcance de temperatura arriba mencionado al que se completa la etapa solubilizadora, pero, en ciertos casos, los elastómeros tienen puntos de reblandecimiento mucho más altos.

15 Sin embargo, los últimos elastómeros se plastifican fácilmente por los disolventes orgánicos a las temperaturas operantes arriba discutidas y pasan a formar solución.

20 En general, la concentración de elastómeros en la solución final se elige de tal modo que la viscosidad de la solución esté situada dentro del alcance de 1.000 cps. hasta alrededor de 10.000 cps. Este es un alcance de viscosidad particularmente adecuado, en que las composiciones revestidoras deben aplicarse como empaquetadores de junta, pinturas y semejantes. Pueden aplicarse consideraciones de viscosidad algo diferentes para otros usos de las soluciones.

25 Si se desea, pueden incorporarse cualesquiera de los aditivos convencionalmente empleados en la técnica de elastómeros y/o de revestimiento, bien sea en la mezcla de

30

1 reacción usada para formar el elastómero original o dentro
de la solución final obtenida como se ha descrito arriba.
Tales aditivos incluyen rellenos, pigmentos, tales como
óxido de titanio, lubricantes, antioxidantes, retardantes
5 de llamas, tales como óxido de antimonio, hidrato
de alumina, óxido de zinc y semejantes.

Las soluciones obtenidas como se ha descrito arriba
cuando se aplican como revestimientos en superficies exte-
riores, tales como tejados, muros y semejantes, dan origen
10 a películas elastómeras de poliuretano, teniendo excelente
resistencia y elasticidad, como resultará más evidente de
los datos expuestos en los ejemplos citados más abajo. Los
siguientes ejemplos describen la manera y el procedimiento
15 para hacer y usar el invento y se exponen del mejor modo
contemplado por los inventores para poner en práctica el
procedimiento, pero no deben estimarse como limitaciones.

EJEMPLO 1

Este ejemplo muestra el efecto de la proporción de
20 NCO/OH usada para confeccionar elastómeros de poliuretano
típicos, en ausencia de alcohol monohídrico, de acuerdo
con el invento, - sobre la solubilidad de dichos elastóme-
ros en disolventes revestidores típicos. Una serie de elas-
tómeros (A-G) fue preparada usando proporciones variables
25 de NCO/OH, de 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) y una mez-
cla de poliol, usando las proporciones de la tabla I de
más abajo. La mezcla de poliol tuvo un peso equivalente
general de 275 y fue preparada como sigue. Una mezcla de
30 1.877,4 gr. (3,6 equivalentes) de un polioxietileno-polioxi-

1 propileno glicol teniendo 50% de grupos primarios de hidro
xilo (peso equivalente = 521,5), 524 gr. (4 equivalentes)
de dibromoneopentil glicol y 100,5 gr. (1,5 equivalentes)
de dipropileno glicol fue calentada a 85°C a una presión
5 de 2 mm. de mercurio durante 2,5 horas y después se enfrió
a temperatura ambiente (alrededor de 20°C) y se mantuvo
bajo nitrógeno durante la manipulación subsiguiente.

Los varios elastómeros A-G, cada uno fueron preparados
usando una cantidad alicuota de 275 gr. de la arriba men-
10 cionada mezcla de poliol. Al poliol, calentado a 80°C, se
añadió 0,08 gr. de octoato estannoso seguido de la canti-
dad requerida (mostrada en la tabla I) de 4,4'-metilenobis
(fenil isocianato) que se había precalentado a 50°C. La
15 mezcla fue vigorosamente agitada hasta que se obtuvo una
colución clara y entonces se vertió sobre una bandeja. El
elastómero de poliuretano resultante fue curado durante
16 horas a 70°C y después triturado. La solubilidad de ca-
da elastómero, en una mezcla de acetato de cellosolve y
20 etil acetato, entonces se investigó como sigue. Una por-
ción de 50 gr. de cada elastómero triturado fue calentada
a reflujo (temperatura de la mezcla de reflujo= cerca de
1°C) en una mezcla de 50 gr. de acetatp de cellosolve y
25 25 gr. de etil acetato. Se encontró que los elastómeros A,
B y G no mostraron ningún signo de disolverse, aún después
de 6 horas de reflujo. El elastómero C no fue completamen-
te disuelto después de 6 horas de calentamiento, mientras
que los elastómeros D,E y F, se disolvieron fácilmente des-
30 pués de un breve periodo (menor de 1 hora) de reflujo.

1 La Tabla I muestra las cantidades de mezcla de polioliol y diisocianato, usadas para hacer los varios elastómeros A-G, la proporción de NCO/OH y los puntos de reblandecimiento de los varios elastómeros.

5

TABLA I

Elastó- mero.	Peso (g.) Mezcla de Poliol.	Peso (g.) Diisocia- nato.	NCO/OH	Punto de reblandecimien to. (°C)
------------------	-----------------------------------	---------------------------------	--------	---

10	A	275	125.5	1.0	180
	B	275	121.7	0.97	160
	C	275	119.2	0.95	135
	D	275	116.7	0.93	110
	E	275	114.2	0.91	65
15	F	275	110.4	0.88	40
	G	275	129.3	1.03	190

La dureza de cada uno de los varios elastómeros estuvo en el alcance de 40-45 Shore D.

20 Ejemplo 2.-

Este ejemplo muestra el efecto sobre la solubilidad del uso de un alcohol monohídrico en la preparación de una serie de elastómeros H-L empleando índices de NCO/OH desde 0,95 hasta 1,05, usando los mismos reactivos que para los elastómeros A-G del ejemplo 1, salvo la presencia de alcohol monohídrico.

25

La misma mezcla de polioliol, que se ha descrito en el ejemplo 1, fue preparada exactamente como se ha descrito allí, pero se añadieron a la mezcla 27 gr. (0,45 equiva-

30

1 lentes) de n-propil alcohol, con agitación, después de
haberse secado a la mezcla al vacío y enfriada a tempera-
tura ambiente. Los elastómeros H-L fueron preparados exac-
tamente como se ha descrito en el Ejemplo 1, usando las
5 cantidades de mezcla de polioli y 4,4'- metilenobis(fenil
isocianato) mostradas en la Tabla II.

TABLA II

10	Elastó- mero.	Peso (g.) Mezcla de Poliol.	Peso (g.) Diassocia- nato.	NCO/OH	Punto de reblandecimien- to. (°C)
	H	265.1	119.2	0.95	55
	I	265.1	123.0	0.98	75
	J	265.1	125.5	1.0	120
15	K	265.1	129.3	1.03	140
	L	265.1	131.8	1.05	145

Cada uno de los elastómeros H-L fue triturado y se
calentaron 50 gr. del material triturado a reflujo con una
mezcla de 50 gr. de acetato de collosolve y 25 gr. de etil
20 acetato. En contraste directo con los elastómeros A,B,C y
G, (índices de NCO/OH correspondientes a aquellos de los
elastómeros J, I, H y K respectivamente) todos los elastó-
meros H-L se disolvieron muy fácilmente (menos de 1 hora
25 de calentamiento) en la mezcla disolvente. Fueron vertidas
películas desde una porción de cada solución y se secaron
al vacío. Las propiedades físicas de las películas fueron
ensayadas y se muestran en la tabla III a continuación jun-
30 to con las viscosidades de las varias soluciones.

TABLA III

Propiedades de la película

Elastó- mero.	Viscosidad (cps. a 25°C) de la solución.	Grosor (pulga- das).	Tensil (libras por pul- gada cua- drada.	Alargamien- to a rotura (%)
H	712	0.0082	400	1100
I	2500	0.0080	730	980
J	4800	0.0088	1470	830
K	16750	0.0086	2320	710
L	9000	0.0085	2350	610

Muestras de las películas de los elastómeros J, K y L, fueron extendidas manualmente hasta el punto de rotura y cada una mostró una mancha evidenciando cristalinidad inmediatamente antes de la rotura.

Ejemplo 3

Una composición revestidora de acuerdo con el invento fue preparada como sigue.

Prepolímetro terminado con isocianato, fue preparado mezclando 228 partes de peso (0,437 equivalentes) del polioxietilenopolioxipropileno glicol empleado en el ejemplo 1, con 41 partes de peso (0,61 equivalentes) dipropileno glicol y secando la mezcla a 85°C, bajo vacío antes de añadir la mezcla, con agitación a 60°C durante un periodo de 1 hora, a 500 partes de peso (2,98 equivalentes) del 4,4'-metilenobis (fenil isocianato). Después de haber completado la adición, la mezcla de reacción fue mantenida a 60°C con agitación durante otra hora antes de dejarse enfriar a temperatura ambiente (cerca de 20°C).

Una mezcla de poliol de 542 partes de peso (1,04 equi

1 valentes) del mismo polioxietilenopolioxipropileno glicol,
usado para hacer el prepolímero, 213 partes de peso (1,62
equivalentes) de dibromoneopentil glicol y 1,5 partes de
5 peso de antioxidante (hidroxi tolueno butilado) se calentó
a 85°C bajo vacío durante 4 horas antes de enfriarse a tem-
peratura ambiente. A la mezcla enfriada se añadió con agi-
tación, un total de 13,125 partes de peso (0,146 equivalen-
tes) de etileno glicol monoetil éter.

10 Una mezcla de 100 partes de peso de la mezcla de pol-
liol así preparada y 0,04 partes de peso de octoato esta-
nnoso precalentado a 110°F entonces se mezclaron con vigo-
rosa agitación con 100 partes de peso del prepolímero ter-
minado con isocianato, preparado como se ha descrito arri-
15 ba y se precalentó a 110°C y la mezcla resultante fue ver-
tida en una bandeja. El elastómero vertido fué curado a 70
°C, durante 20 horas antes de molerse a un polvo, usando
un granulador. Un total de 200 partes de peso de elastóme-
ro molido fueron mezcladas con 300 partes de peso de ace-
20 tato de cellosolve y una parte de peso de un estabilizador
de color de epoxi. La mezcla fue calentada a 155°C y man-
tenida a aquella temperatura durante 3 horas. La solución
clara resultante fue enfriada a 70°C y entonces fue dilui-
da con 300 partes de peso de isopropil acetato y 20 partes
25 de peso de isopropil alcohol para producir una composición
de revestimiento de acuerdo con el invento. Una muestra de
la solución, antes de diluir con los últimos disolventes,
tuvo una viscosidad de 22.000 cps. a 25°C. La composición
30 revestidora final, después de adición de diluyentes, tuvo

1 una viscosidad de 840 cps. a 25°C.

Ejemplo 4.

Una composición de revestimiento, de acuerdo con el invento, fue preparada como sigue. Una mezcla de polioliol de
5 901,8 gr. (1,8 equivalentes) de un polioxipropileno glicol de peso molecular de 1.000 y 264 gr. (2 equivalentes) de dibromoneopentil glicol se secó calentando a 80°C al vacío durante 2 horas.

10 Una mezcla de 495,7 gr. (3,95 equivalentes) de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) y 2,81 gr. (0,038 equivalentes) de 1-butanol se calentó a 50°C durante 3 horas. Una porción (131,2 gr.) de la mezcla resultante entonces se
15 añadió con vigorosa agitación, a una porción (306,8 gr.) de la arriba mencionada mezcla de polioliol, a la que se había añadido 0,09 gr. de octoato estannoso. La mezcla resultante fue vertida en una bandeja y curada por calentamiento a 70°C durante 20 horas. El elastómero resultante, que había tenido una dureza de 45 Shore D, se cortó en gránulos
20 y se calentó con 657 gr. de acetato de cellosolve a 155°C, hasta que se obtuvo una solución clara (alrededor de 1 hora de calentamiento). La composición de revestimiento resultante, conteniendo 40% de peso de elastómero tuvo una
25 viscosidad de 14.900 cps. a 25°C. Una película fue vertida desde esta solución y se encontró que tenía una resistencia tensil de 2.100 libras por pulgada cuadrada y un alargamiento a la rotura de 820%.

Ejemplo 5.

30 Una composición revestidora, de acuerdo con el inven-

1 to, fue preparada como sigue.

Una mezcla de 400 g.(1,45 equivalentes) de la mezcla de poliol, preparada según se describió en el Ejemplo 1, 9.85 gr. (0,076 equivalentes) de 2-hidroxietil metacrilato
5 y 0,17 gr. de octoato estannoso se calentó a 79°C y se mezcló, con vigorosa agitación con 190g (1,514 equivalentes) de 4,4'-metilenobis (fenil isocianato) precalentado a 50°C. La mezcla resultante fue vertida en una bandeja de aluminio para pastas y se curó calentando a 75°C durante 20 horas.
10 El elastómero resultante fue granulado. Un total de 240 gr. del polímero granulado fue calentado a reflujo con una mezcla de 240 gr. de acetato de cellosolve y 120 gr. de etilacetato hasta que se obtuvo una solución clara (3 horas
15 de calentamiento). La solución resultante fue enfriada a temperatura ambiente para dar una composición de revestimiento teniendo una viscosidad de 2.880 cps. a 23°C.

Ejemplo 6.

20 El procedimiento descrito en el Ejemplo 5, fue repetido exactamente como se ha descrito, excepto que el 2-hidroxietil metacrilato, allí usado, fue remplazado por una mezcla de 4,58 gr. (0,05 equivalentes) de etileno-glicolmonoetil éter y 5,91 gr.- (0,025 equivalentes) de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil alcohol- (antioxidante 754). El elastómero
25 resultante fue granulado y 320 gr. del elastómero granulado, fueron calentados a reflujo con una mezcla de 320 gr. de acetato de cellosolve y 160 gr. de etil acetato, hasta que se obtuvo una solución clara (4 horas de calentamiento)
30 para dar una composición revestidora de acuerdo

1 con el invento.

5

o-o-o-o-o-o-o-o-o

o-o-o-o-o

o-o

10

15

20

25

30

N O T A

El presente registro consta de las siguientes reivindicaciones:

1.-Procedimiento para la preparación de una composición revestidora, caracterizado porque se calienta, de 100°C a 180°C en presencia de un disolvente polar orgánico, teniendo un punto de ebullición no menor que la temperatura empleada en el procedimiento de calentamiento, un elastómero de poliuretano, que ha sido obtenido haciendo reaccionar 4,4'-metilenobis (fenil isocianato), un poliéster o poliéter diol, teniendo un peso molecular en el alcance de alrededor de 750 a 2000, un extendedor de diol alifático y un alcohol monohídrico, teniendo un peso molecular en el alcance de alrededor de 32 hasta alrededor de 500 en proporciones tales que la relación de equivalentes de isocianato respecto a equivalentes totales de hidroxilo esté dentro del alcance de 0,99:1 hasta 1,06:1, y la proporción de equivalentes de dicho alcohol monohídrico a equivalentes de diisocianato está dentro del alcance de 0,10:1 hasta 0,01:1, continuándose dicho calentamiento hasta que se obtenga una solución homogénea.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico es butanol.

3.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico es propanol.

4.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico es etileno glicol monoetil éter.

1

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico es 2-hidroxiethyl metacrilato.

5

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol monohídrico es 3, 5-di-t-butyl-4-hidroxi-benzil alcohol.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el extendedor de alcohol alifático es dipropileno glicol, dibromoneopantil glicol o una mezcla de estos dos glicoles.

15

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente polar orgánico es acetato de cellosolve.

20

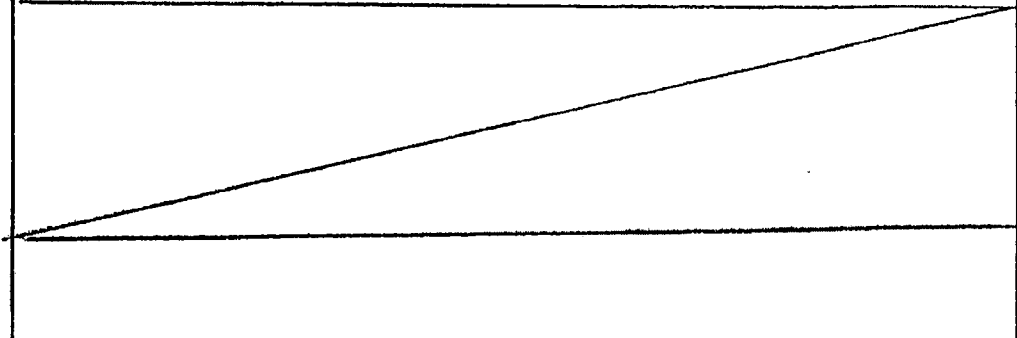
9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el acetato de cellosolve contiene una cantidad menor de etil acetato.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución homogénea, que resulta, es enfriada a temperatura ambiente y se le añade a la solución refrigerada una cantidad de un alcohol inferior, en exceso de la requerida para reaccionar con cualquier grupo de isocianato libre en el elastómero de poliuretano.

25

11.- Procedimiento para la preparación de una composición revestidora.

30



1 Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva. La cual memoria consta de 28 hojas
de texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de
sus caras.

5 Madrid, 8 MAR. 1977

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Pedro Matamoros

10

15

20

25

30