



(10) ES	(11) NUMERO 473.063	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 4.9.1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 830.472	(32) FECHA 6.9.1977	(33) PAIS Estados Unidos
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE POLIETER URETANO.		
(71) SOLICITANTE (S) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Wilmington, Delaware 19898, ESTADOS UNIDOS.		
(72) INVENTOR (ES) Engelbert Pechhold.		
(73) TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
(74) REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1 Esta invención se refiere a polímeros de poliéter uretano y a un procedimiento para su preparación.

5 Los polímeros de uretano urea preparados con el empleo de copoliéter glicoles (copolímeros de tetrahidrofurano (THF) y óxido de etileno (EO) como uno de los materiales de partida, son muy conocidos. La preparación de un polímero de estos puede verse en la Patente Estadounidense 3.425.999 para Axelrood y Lajiness, y supone la reacción de un copolímero THF/EO con un poliisocianato orgánico para formar un prepolímero, y la subsiguiente reacción del prepolímero con un agente amínico de alargamiento de cadena para formar un polímero de uretano urea. Mientras que los polímeros de uretano urea de este tipo son por lo general satisfactorios empleados como elastómeros, han resultado deficientes para ciertas aplicaciones, en cuanto a su resistencia a la degradación en presencia de humedad. Además, los agentes amínicos de alargamiento de cadena utilizados preferentemente por Axelrood y Lajiness, diclorobencidina y metilen bis(2-cloroanilina), han sido clasificados como carcinógenos por la U.S. Occupational Safety and Health Administration, y esto predispone ahora en contra de su empleo.

RESUMEN DE LA INVENCION

25 Se ha encontrado que pueden obtenerse productos de poliuretano con mejor resistencia a la degradación en presencia de humedad que los de Axelrood y Lajiness empleando como reactivos,

- 30 (a) un copolímero de THF y EO u
 óxido de propileno (PO), el
 copolímero que contiene 20%
 aproximadamente a 70% aproxi-
 madamente en peso de unida-
 des de EO o PO con un peso

1

molecular medio de aproximadamente 550 a aproximadamente 3.000 y una funcionalidad hidroxilo de 2,0;

5

(b) un diisocianato orgánico;

y

(c) un diol alifático lineal de 2 a 10 átomos de carbono.

10

El empleo de dioles como agentes de alargamiento de cadena en la preparación de los poliuretanos de la invención no solo proporciona poliuretanos con mejor resistencia a la degradación en presencia de humedad que los de Axelrood y Lajiness, sino que también elimina la utilización de aminas carcinógenas.

15

MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA INVENCION

20

Los copoliésterglicoles utilizados para preparar los polímeros de poliéter uretano de la invención son copolímeros de THF y EO o PO, que contienen de aproximadamente 20% a aproximadamente 70% en peso de unidades de EO o PO, preferiblemente aproximadamente 35% a aproximadamente 50%. Los copolímeros tienen pesos moleculares medios de aproximadamente 550 a aproximadamente 3.000, preferiblemente de aproximadamente 650 a 1.000, y tienen una funcionalidad hidroxilo de 2,0.

25

El peso molecular medio del copolímero se determina determinando en primer lugar el número de hidroxilos del copolímero por volumetría con anhídrido acético según ASTM-D-1638 y transformando después este número en peso molecular medio según la fórmula

30

$$\text{Peso molecular} = \frac{112,200}{\text{número de hidroxilos}}$$

1 El copoliéster glicol puede prepararse por el método
descrito en la Patente Británica 854.958, en el que se co-
polimerizan THF y EO o PO utilizando una tierra de blan-
queo activada por ácido (arcilla montmorillonita) como ca-
5 talizador y agua o un glicol como regulador del peso mole-
cular. La cita de la Patente Británica 854.958 se incor-
pora a esta solicitud como referencia para mostrar como
se preparan dichos glicoles.

10 Los diisocianatos orgánicos utilizados en la pre-
paración de polímeros de poliéster uretano de la invención
pueden ser cualesquiera de los diisocianatos alifáticos
empleados ordinariamente para preparar poliuretanos. Como
ejemplos están 2,4-toluen diisocianato, 2,6-toluen diiso-
cianato, hexameten-1,6-diisocianato, tetrameten-1,4-
diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-
15 diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, dicitclohexil
metano-4,4'-diisocianato y 4,4'-bifenilen-diisocianato. Tam-
bién pueden utilizarse mezclas de diisocianatos. Se prefie-
re utilizar el difenilmetano-4,4'-diisocianato debido a que
su empleo confiere propiedades deseables a los productos
de poliuretano.

20 Los dioles empleados como alargadores de cadena en
la preparación de polímeros de poliéster uretano de la in-
vención son los dioles alifáticos lineales que contienen
2 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos están el etilengli-
col, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Los dioles como la
25 hidroquinona bis(betahidroxietil)eter, aún cuando contie-
nen anillos aromáticos, se consideran como dioles alifáti-
cos para los propósitos de esta invención. También se pue-
den utilizar mezclas de dioles. Se prefiere el 1,4-buta-
nodiol debido a las deseables propiedades que su empleo
confiere a los productos de poliuretano.

30 Los poliuretanos de la invención se preparan en

1 dos etapas, cada una de las cuales se realiza bajo atmós-
fera de nitrógeno y a presión ambiente para evitar la oxi-
dación de los reactivos y del producto, y para evitar que
5 la masa de reacción quede expuesta a la humedad atmosféri-
ca. En la primera etapa se eliminan los gases del material
de partida copoliéter glicol por calefacción al vacío, des-
pues se calienta entre 60° y 100° C, preferiblemente a 80°
C aproximadamente, y se mantiene así mientras se añade un
exceso estequiométrico, preferiblemente doble o cuádruple,
10 de diisocianato orgánico, con agitación. La masa de reac-
ción se mantiene durante aproximadamente 1 a 4 horas a
60° - 80° C, con agitación, y entonces se determina el
contenido de isocianato libre de la masa por volumetría
con di-n-butilamina, como se describe en Analytical Che-
mistry of the Polyuretanes, Volume XVI, Part III, D.J. Da-
vid and H.B. Staley, Wiley-Interscience, 1969, páginas 357
15 a 359.

Después se precalienta una cantidad de alargador
de cadena diol calculada para dar una relación molar de
aproximadamente 0,9-1,1 a 1 en la masa de reacción hasta
20 60° a 80° C y se añade rápidamente a la masa de reacción.

En este punto se puede añadir, si se desea, un ca-
talizador de curado convencional. Como ejemplos de catali-
zadores que pueden utilizarse están dilaurato de dibutil-
estaño y octoato estannoso. Se puede añadir el catalizador
a la masa de reacción para dar una concentración de aproxi-
25 madamente 0,001% a aproximadamente 0,1%, en peso, preferi-
blemente aproximadamente 0,01%, en peso.

La masa de reacción se mantiene agitándola a 60°
a 80° C hasta que se hace homogénea, lo que normalmente
ocurre al cabo de 1 a 5 minutos. Se introduce entonces la
masa en moldes precalentados y se cura a unos 110° C du-
30

1 rante 15 a 24 horas. El moldeado se enfría, se saca del
molde y se envejece durante aproximadamente una semana, y
queda ya listo para su uso.

5 Los polímeros de poliéter uretano preparados de es-
ta forma son elastómeros útiles como rodillos para recubri-
mientos, y para la fabricación de piezas de máquinas, neu-
máticos sólidos para automóviles, cinturones industriales,
suelas y tacones de zapatos, camisas para cables, aisla-
mientos y parachoques de automóviles.

10 EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos se dan todos los porcen-
tajes y partes en peso, a menos que se indique otra cosa.

15 Ejemplo 1

Se mezclan, formando una papilla, cincuenta partes
de bentonita de Wyoming con cincuenta partes de THF, y se
añade a esta papilla, a la temperatura ambiente y mientras
se agita, a lo largo de un periodo de una hora, una mezcla
de 450 partes de THF, 94,7 partes de EO y 6 partes de agua.

20 Se mantiene la masa de reacción resultante a 55° C
durante una hora, agitando al mismo tiempo, y se elimina
después la arcilla por filtración. Las materias volátiles
se separan del filtrado calentando en baño de vapor con un
vacío de 3 a 5 mm de mercurio. El producto es un copoli-
éterglicol líquido incoloro que tiene un contenido en EO
de 36%, un peso molecular medio de 990 y una funcionalidad
de hidroxilo de 2,0.

25 Ejemplo 2

30 Se vierten en una caldera de polimerización 100
partes (1 mol) del copoliéter glicol del Ejemplo 1. Se
seca el glicol con vacío de 5 a 10 mm de mercurio durante
1/2 hora a 80° C y se le añade entonces, a 80° C, mientras

1 se agita, 64,8 partes (2,57 moles) de difenilmetan-4,4'-
-diisocianato.

5 Se mantiene la reacción bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación durante 2 horas a 80° C para dar un prepolímero que contiene 7,91% de isocianato libre.

10 Se eliminan los gases del prepolímero durante 1/2 hora a 80° C con un vacío de 5 a 10 mm de mercurio, y se añade a 155 partes del mismo 12,5 partes de 1,4-butanodiol precalentado a 70° C, para dar una relación molar isocianato/hidroxilo en la masa de reacción de 1,05 a 1. La masa de reacción se mantiene a 80° C, agitando al mismo tiempo y bajo atmósfera de nitrógeno hasta que se hace homogénea, y se vierte después en moldes precalentados a 110° C y se cura a 110° C durante 15 horas.

15 Se saca entonces del molde el polímero elastómero de poliéter uretano y se envejece durante 7 días en condiciones del ambiente.

Las propiedades del elastómero resultante se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

20 Se prepara un prepolímero como en el Ejemplo 2.

25 Se elimina el gas de ciento cincuenta partes de este prepolímero, con un contenido en isocianato libre de 7,86%, durante 1/2 hora a 80° C bajo un vacío de 5 a 10 mm de mercurio. Se le añade entonces con agitación, a 80° C, 15,8 partes de 1,6-hexanodiol precalentado a 70° C, para dar una relación molar isocianato/hidroxilo en la masa de reacción de 1,05 a 1. La masa de reacción se mantiene entonces a 80° C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, hasta que se hace homogénea.

30 El polímero de poliéter uretano elastómero resultante se moldea, se cura y se envejece tal como se ha vis-

1 to en el Ejemplo 2. Sus propiedades se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 4

5 Se prepara un copoliéter glicol con un contenido de EO de 49,3%, un peso molecular medio de 954 y una funcionalidad hidroxilo de 2,0, tal como se describe en el Ejemplo 1, empleando 450 partes de THF, 378 partes de EO y 11,7 partes de agua en lugar de las cantidades señaladas.

10 El copolietter resultante se utiliza para preparar un prepolímero, tal como se indica en el Ejemplo 2. Se añaden a ciento cincuenta partes de este prepolímero, que tiene un contenido en isocianato libre de 7,76 %, 11,9 partes de 1,4-butanodiol precalentado para dar una relación molar isocianato/hidroxilo en la masa de reacción de 1,05 a 1. La reacción se lleva a cabo como se muestra en el Ejemplo 2. Entonces se moldea, se cura y se envejece el producto también como se muestra en el Ejemplo 2.

15 Las propiedades del polímero de poliéter uretano elastómero resultante se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 5

20 Se prepara un copoliéter glicol que tiene un contenido en EO de 35,7 %, un peso molecular medio de 610 y una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 tal como se indica en el Ejemplo 1, empleando 450 partes de THF, 94,7 de EO y 11,3 partes de agua en lugar de las cantidades indicadas.

25 Se ponen en contacto cien partes del copolietter glicol (una mol) con 86,2 partes (2,1 moles) de difenilmetan-4,4'-diisocianato como se indica en el Ejemplo 2, para producir un prepolímero.

30 Se añaden entonces a 175 partes del prepolímero, que tiene una concentración de isocianato libre de un 7,8%, 13,9 partes de 1,4 - butanodiol precalentado a 70° C, para dar una relación molar isocianato/hidroxilo en la masa de

1 reacción de 1,05 a 1. La reacción se lleva a cabo como se indica en el Ejemplo 2. Entonces se cura, moldea y envejece el producto como asimismo se indica en el Ejemplo 2.

5 Las propiedades del polímero de poliéter uretano se dan en la Tabla 1.

Ejemplo 6

10 Se obtiene un copoliéter glicol THF/PO con un contenido en PO de 34%, un peso molecular medio de 1,034 y una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 según el método indicado en el Ejemplo 1, empleando 450 partes de THF, 141 partes de PO y 6,6 partes de agua en lugar de las cantidades indicadas.

15 Se pone en contacto cien partes del copoliéter glicol (1 mol) con 64 partes de difenil-metan-4,4-diisocianato (2,65 moles), como se muestra en el Ejemplo 2, para obtener un prepolímero.

20 Se añaden entonces a 175 partes del prepolímero, que tiene una concentración de isocianato libre de 8,07, 12,8 partes de 1,4-butanodiol precalentado a 70° C., para dar una relación molar isocianato/hidroxilo en la masa de reacción de 1,05 a 1. La reacción se lleva a cabo como se ve en el Ejemplo 2. El producto, entonces, se cura, moldea y envejece, también como se indica en el Ejemplo 2.

Las propiedades del polímero de poliéter uretano resultante se dan en la Tabla 1.

25

30

TABLA 1

Propiedades Elastómeras

1

5

10

15

20

25

30

Ensayo	Método de Ensayo ASTM	
Dureza, Shore A	D 2240	89
Módulo, 100%, kilogramos/cm ²	D 412	83
Módulo, 300%, kilogramos/cm ²	D 412	158
Resistencia a la tensión, kilogram/cm ²	D 412	384
Elongación, %	D 412	485
Rasgado, kilogramos/cm	D 470	19,8
Resiliencia, Bashore Percusión, %	D 2632	40
Compresión, %	D 395-B	54
Clash-Berg, °C T ₄ -Módulo (E) 703 kilogramos/cm ²	D 1043	-23
T _F -Módulo (E) 9490 kilogramos/cm ²		-52

TABLA 1
Propiedades Elastómeras

Método de Ensayo ASTM	Ejemplo Nº.				
	2	3	4	5	6
D 2240	89	90	85	85	87
D 412	83	71	63	84	77
D 412	158	119	115	213	131
gram/cm ² D 412	384	268	279	330	250
D 412	485	600	600	430	525
D 470	19,8	25,9	8,2	21,2	23,2
D 2632	40	40	41	17	36
D 395-B	54	52	54	64	40
D 1043	-23	-14	-14	-1	-12
	-52	-46	-38	-3	-49

1 En resumen la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de un po-
límico de polieter uretano, que comprende

(a) hacer reaccionar,

10 (1) un copolímero de tetrahidrofurano y óxido
de etileno u óxido de propileno, copolíme-
ro que contiene de aproximadamente 20% a
aproximadamente 70%, en peso, de unidades
de óxido de etileno u óxido de propileno
y con un peso molecular de aproximadamente
550 a aproximadamente 3.000 y una funcio-
nalidad de hidroxilo de 2,0;

15 (2) con un exceso estequiométrico de un diiso-
cianato orgánico,

para formar un prepolímico; y después

20 (b) hacer reaccionar el producto de la etapa
anterior con una cantidad de un diol ali-
fático lineal que contiene de 2 a 10 áto-
mos de carbono calculada para dar una re-
lación molar isocianato/hidroxilo en la
masa de reacción de aproximadamente 0,9-
1,1 a 1.

25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el diisocianato empleado es difenilmetan-4,4'-diisociana-
to.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1,
en el que el diol empleado es 1,4-butanodiol.

30 4. Un procedimiento, según la reivindicación 1,

1 en el que la cantidad de diol se calcula para dar una relación molar isocianato/hidroxilo de 1,05 a 1.

5 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el copolímero empleado en la etapa a) tiene un peso molecular medio de aproximadamente 650 a aproximadamente 1.000.

10 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el copolímero de la etapa (a) (1) contiene 35 a 50% en peso de unidades de óxido de etileno y un peso molecular medio de aproximadamente 650 a 1000 y una funcionalidad hidroxilo de 2; donde el diisocianato orgánico de la etapa (a) (2) es difenil-metan-4-4'-diisocianato y donde el diol de la etapa (b) es 1,4-butanodiol.

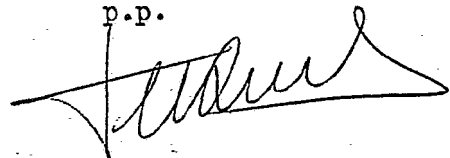
15 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE POLIETER URETANO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 septiembre 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.



25

30