



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

10 ES	11 473751	12 A1
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	28 SET. 1978	

PATENTE DE INVENCION FEB. 1979¹

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
838.017	29 de septiembre de 1.977	EE.UU. de A.

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

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para producir un elastómero de poliéter poliuretano sólido o microcelular.

71 SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, New York, State of New York, 10017, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
RICHARD JAROSLAV ZDRAHALA, FRANK EDWARD CRITCHFIELD.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar elastómeros de poliéter poliuretano termoplásticos.

5 En el arte se conoce una variedad de elastómeros de poliéster poliuretano termoplásticos. Tales elastómeros incluyen a los elastómeros de polilactona poliuretano que son algo inestables hidrolíticamente y resultan costosos. No obstante, dentro de lo conocido, las únicas variedades de elastómeros de poliéter poliuretano termoplásticos que tienen propiedades satisfactorias son los revelados en las patentes estadounidenses 3.933.937 y 3.933.938.

10 La patente estadounidense 3.932.927 revela, entre otras cosas, un procedimiento para preparar un elastómero de poliéter poliuretano termoplástico moldeable por inyección haciendo (I) reaccionar un diisocianato aromático con un poliol (polímero/poliéter diol) para producir un cuasi-prepolímero de poliuretano que tiene un contenido de NCO libre de 7 a 15 por ciento (preferiblemente de 8 a 12 por ciento) y luego (II) reaccionar dicho prepolímero con un alcano diol de cadena corta para producir un elastómero de calidad de moldeo por inyección en ausencia de catalizador. Sin embargo, la resistencia al alargamiento y al desgarramiento Matriz "C" de estos elastómeros no son tan buenos como sería de desear. La patente estadounidense 3.933.938 revela un procedimiento similar para preparar un elastómero termoplástico donde se usa un polialcano éter diol (poliéter diol) como reactivo adicional en el pa-

so (I) de la patente estadounidense 3.932.937 para mejorar, aparentemente, la resistencia al desgarramiento y el alargamiento de los elastómeros. No obstante, el único polialcanoéter diol específico revelado en esta patente (politetrametilénéterglicol - "PIEGG") es costoso.

Además, los cuasi-prepolímeros que tienen contenidos relativamente bajos de NCO libre, tales como los revelados en las patentes mencionadas, tienen viscosidades inconvenientemente altas por lo general y los elastómeros de poliéter uretano termoplásticos poseen un módulo flexural (rigidez) y dureza de bajos a moderados. Además, los procedimientos para producir elastómeros de poliéter uretano termoplásticos revelados en las patentes mencionadas se caracterizan por sus tiempos de procesamiento relativamente lentos.

Es sabido que se pueden obtener tiempos de procesamiento rápidos inferiores a un minuto haciendo reaccionar y formar formulaciones de elastómero de poliéter poliuretano simultáneamente, utilizando un procedimiento tal como el procedimiento Moldeo por Reacción e Inyección (RIM). Sin embargo, tales formulaciones producen generalmente elastómeros termofraguables y de este modo el material de desecho producido es relativamente inútil.

Es un objeto de la presente invención proveer elastómeros de poliéter poliuretano termoplásticos que tienen satisfactorias propiedades (incluso el alargamiento y la resis-

tencia al desgarramiento) a partir de materiales iniciales relativamente baratos.

Es un objeto más de la presente invención producir elastómeros de poliéter poliuretano termoplásticos que tienen un alto módulo flexural (rigidez) y dureza a partir de cuasi-prepolímeros que tienen viscosidades relativamente bajas.

Otro objeto de esta invención es proveer un procedimiento relativamente rápido para producir elastómeros de poliéter poliuretano útiles, por ejemplo, en el procedimiento RIM.

Otro objeto más de esta invención es proveer un poliuretano cuasi-prepolímero que sea útil en el procedimiento RIM.

Estos objetos y otros más de la presente invención resultarán evidentes por una lectura de la siguiente memoria descriptiva detallada.

La presente invención se refiere, en parte a un procedimiento para producir elastómeros de poliéter poliuretano sólidos o microcelulares que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene:

(a) un poliuretano cuasi-prepolímero líquido que tiene un contenido de NCO libre de aproximadamente 16 por ciento a aproximadamente 25 por ciento, que está presente en la mezcla de reacción en una cantidad que provee de 0,8 a 1,1 grupos isocianato por cada grupo de hidrógeno activo en la mezcla de reacción y que se produce haciendo reaccionar un poli(oxipro-

pileno-oxietileno)diol que tiene un peso molecular de por lo menos 500 con un exceso de diisocianato aromático,

5 (b) un poli(oxipropileno-oxietileno)diol que tiene un peso molecular de por lo menos 1000, que tiene grupos oxietilénicos terminales, y con un contenido de hidroxilo primario de por lo menos 50 (preferiblemente por lo menos 70) por ciento molar,

10 (c) un extendedor de diol seleccionado entre el grupo que consiste en alcanodiolos de cadena corta y oxialquilenglicoles de cadena corta, y

15 (d) una cantidad catalítica de catalizador para curar la mezcla de reacción para producir el elastómero, conteniendo dicha reacción de 95 a 25 partes ponderales de (b) y de 5 a 75 partes ponderales de (c) por cada 100 partes ponderales de (b) y (c).

Cuando se desea un elastómero microcelular, las mezclas de reacción usadas en el procedimiento de la presente invención también incluyen:

20 (e) un agente de soplado en una cantidad suficiente para producir una estructura microcelular en el elastómero.

La presente invención también se refiere a los elastómeros producidos mediante el procedimiento descrito precedentemente.

25 En un aspecto ulterior de la presente invención, el elastómero de la presente invención se puede re-formar median-

te un procedimiento que comprende:

(1) "pelletizar" un elastómero de la presente invención formado de acuerdo a lo descrito precedentemente para producir gránulos ("pellets", y

5 (2) moldear por inyección dichos "pellets" a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 260°C. Este procedimiento de reforma puede ser aplicado a los elastómeros de la presente invención ya sea solo o en combinación con otros elastómeros de poliuretano termoplásticos empleando 10 tecnología de moldeo por inyección o de extrusión convencional.

Los elastómeros de la presente invención se pueden producir empleando Moldeo por Reacción e Inyección (RIM) o tecnología de fundición convencional. Los elastómeros son útiles en la producción de tableros de carrocería de automotores, engranajes, sellados y lo similar. 15

Los poli(oxipropileno-oxietileno)dioles útiles en el procedimiento de la presente invención (véanse componentes (a) y (b) de la mezcla de reacción especificada precedentemente) son el óxido de propileno y el óxido de etileno en aductos de 20 dihidroxialcanos. Los aductos de óxido de propileno-óxido de etileno de dihidroxialcanos incluyen entre otros, aquellos aductos de etilenglicol, propilenglicol, 1,3-dihidroxiopropano, 1,3-dihidroxiбутano, 1,4-dihidroxiбутano, 1,4-, 1,5-, y 1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6- y 1,8-dihidroxi octano, 25 1,10-dihidroxi decano, y lo similar; y aquellos aductos de die-

5 tilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, dibutilenglicol, así como los polioxietilenglicoles de alto peso molecular, polioxipropilenglicoles de alto peso molecular, etileno-
propilenglicoles mixtos, polioxietileno-polioxipropilenglicoles mixtos y lo similar. El óxido de propileno y el óxido de etileno se pueden incorporar en el esqueleto del diol como al-
men-tación de monómeros mixtos o como copolímeros en bloque.

10 Los dioles útiles tienen desde aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por ciento ponderal de contenido de óxido de etileno y desde aproximadamente 95 a aproximadamente 40 por ciento ponderal de óxido de propileno sobre la base del peso total del
15 óxido de etileno y el óxido de propileno en el diol, de lo cual de alrededor del 5 a alrededor del 25 por ciento ponderal de óxido de etileno se agrega como terminación. Estos dioles con extremos de óxido de etileno (terminados en $-OC_2H_4OH$) son
útiles en la presente invención debido a su mayor reactividad sobre los dienes no terminados en óxido de propileno-óxido de etileno, proporcionando así los tiempos de desmoldado menores para la técnica RIM.

20 Los poli(oxipropileno-oxietileno)dioles útiles para producir los cuasi-prepolímeros empleados en la presente invención (véase componente (a) de la mezcla de reacción específica
25 da precedentemente) tienen un peso molecular de por lo menos 500. Los poli(oxipropileno-oxietileno)dioles útiles para produ

5 cir grupos uretano por reacción con los cuasi-prepolímeros em-
pleados en la presente invención (véase componente (b) de la
mezcla de reacción especificada precedentemente) tienen un pe-
so molecular de por lo menos 1000 (preferiblemente de 3.000 a
5.000) y un número de hidroxilo de 20 a 120 (preferiblemente
de 25 a 50), y tienen grupos oxietileno terminales y un conte-
nido de hidroxilo primario de por lo menos 50 (preferiblemente
por lo menos 70) por ciento molar.

10 Los poli(oxipropileno-oxietileno)dioles útiles en
el procedimiento de la presente invención pueden ser políme-
ro/poli(oxipropileno-oxietileno)dioles. Estos polímero/dioles
se producen a partir de los poli(oxipropileno-oxietileno)dio-
les descritos precedentemente y monómeros tales como olefinas
15 hidrocarbúricas (por ejemplo, estireno, cloroestireno), nitrilo-
los olefínicos (por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo),
alquencilésteres de ácidos alifáticos (por ejemplo, acetato de
vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo), acrilatos
de alquilo (por ejemplo, acrilato de metilo y acrilato de etil-
lo), metacrilatos de alquilo (por ejemplo metacrilato de metil-
lo y metacrilato de etilo), ácidos alifáticos insaturados (por
20 ejemplo ácido acrílico y ácido metacrílico). La olefina pre-
ferida es el acrilonitrilo solo o en mezcla con estireno. Pre-
feriblemente, el componente polimérico es formado in situ po-
limerizando uno o más monómeros polimerizables en el diol.

25 El polímero en los polímero/dioles útiles en la pre-

sente invención es disuelto o dispersado en el componente diol. El contenido de polímero del polímero/diol varía desde aproximadamente 5 por ciento ponderal hasta aproximadamente 60 por ciento ponderal sobre la base del peso del polímero/diol, dependiendo de las necesidades de la aplicación de uso final. Para aplicaciones en las cuales se emplea un sistema todo de acrilonitrilo o de acrilonitrilo/estireno, se prefiere un contenido de polímero de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 por ciento ponderal.

Debe quedar entendido además que el polímero/diol se puede mezclar con cualquiera de los poli(oxipropileno-oxietileno)dióles a fin de reducir el contenido de polímero hasta el nivel requerido para una aplicación en particular. En verdad, se preferirá generalmente el mezclado cuando se necesitan cantidades relativamente bajas de contenido de polímero (por ejemplo, menos de aproximadamente 10 por ciento ponderal) en vista del castigo económico involucrado en la formación de polímero/dióles con un contenido de polímero tan bajo relativamente en primer lugar.

Las técnicas para preparar polímero/dióles son bien conocidas. De acuerdo con un procedimiento de la técnica anterior, se mantiene una baja relación de monómero a diol en toda la mezcla de reacción durante el procesamiento de la reacción. Esto es logrado empleando condiciones de procedimiento que dan una rápida conversión de monómero a polímero. En la práctica,

se mantiene una baja relación de monómero a diol, en el caso de una operación por semi-lotes (o semidiscontinua) y continua, mediante el control de la temperatura y las condiciones de mezclado, y, en el caso de la operación semidiscontinua, agregando lentamente los monómeros al diol.

El cuasi-prepolímero de poliuretano útil en la presente invención es un líquido que tiene un contenido de NCO libre de aproximadamente 16 a aproximadamente 25 por ciento (preferiblemente de aproximadamente 18 a aproximadamente 22 por ciento), producido haciendo reaccionar al poli(oxipropileno-oxietileno)diol con un diisocianato aromático, utilizando técnicas convencionales. Los cuasi-prepolímeros útiles tienen una viscosidad de 150 a 5000 (preferiblemente de 300 a 1000) centipoises a 25°C. El cuasi-prepolímero debe estar presente en una cantidad que provea de 0,8 a 1,1 grupos isocianato por cada grupo de hidrógeno activo en la mezcla de reacción. Los diisocianatos aromáticos útiles incluyen al diisocianato m,p-fenileno, diisocianato de p-xileno, diisocianato de 4,4'-bisfenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bisfenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-metilen-bis-ortotolilo, diisocianato de isoforona y diisocianato de 4,4'-difenilmetano ("MDI"). El diisocianato preferido es el diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Los poliéterdicoles útiles son aquellos que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a aproxi-

madamente 4.000, preferiblemente desde aproximadamente 1,500 a aproximadamente 2.500. En la patente francesa 1.478.664 y en las patentes estadounidenses 3.883.571 y 3.905.925 se revelan procedimientos para preparar quasi-prepolímeros.

5 Cualquiera de los extendedores de cadena conocidos, alcanol de cadena corta, cicloalifático diol u oxialquilen glicol que tienen un esqueleto de 2 a 6 átomos de carbono, se pueden utilizar en el procedimiento de formación de los elastómeros de la presente invención. Los extendedores de cadena útiles
10 les incluyen al 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 1,5-pentanol diol; 1,6-hexanol diol; etilenglicol; y dietilenglicol. También es útil el aducto de 2 moles de óxido de etileno de la hidroquinona. Los extendedores de cadena preferidos son el 1,4-bu tanodiol y el etilenglicol.

15 La cantidad de extendedor de cadena empleado, desde luego, variará en un amplio margen, dependiendo de las necesidades de las propiedades físicas del elastómero para la particular aplicación de uso final. La cantidad de extendedor presente en la mezcla de reacción puede comprender desde aproxima
20 madamente 5 a aproximadamente 75 por ciento ponderal, sobre la base del peso del poli(oxipropileno-oxietileno)diol del compuesto (b).

25 Los catalizadores que resultan útiles para producir elastómeros de poliuretano de acuerdo con la presente invención incluyen: (a) aminas terciarias tales como bis(2-(N,N-

5 dimetilamino)etil)éter, trimetilamina, trietilamina, N-metil-
morfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dime-
tiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, tri-
etanolamina, 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, óxido de piridina
y lo similar; (b) sales de ácidos orgánicos con una variedad
de metales tales como metales alcalinos, metales alcalinoté-
reos, aluminio, estaño, plomo, manganeso, cobre, níquel y
cobalto, incluyendo, por ejemplo, al acetato de sodio, laurato
de potasio, hexanoato de calcio, acetato estannoso, y octoato
10 estannoso y lo similar; (c) derivados organometálicos de esta-
ño tetravalente, arsénico trivalente y pentavalente, antimo-
nio y bismuto, y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.
Los compuestos organoestaño útiles incluyen a las sales dial-
quilestaño de los ácidos carboxílicos, por ejemplo, diacetato
de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de di-
butilestaño, diacetato de dilaurilestaño, diacetato de dioct-
15 tilestaño, bis(4-metilaminobenzoato) de dibutilestaño, bis(6-
metilaminocaproato) de dibutilestaño, y lo similar.

20 Las aminas terciarias se pueden emplear como catali-
zadores primarios para acelerar la reacción hidrógeno reacti-
vo/isocianato o como catalizadores secundarios en combinación
con uno o más de los catalizadores metálicos mencionados pre-
cedentemente. Los catalizadores metálicos, o combinaciones
de catalizadores metálicos, también se pueden emplear como
25 agentes acelerantes, sin el uso de aminas.

Cuando se desea producir un elastómero microcelular de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se emplea un agente de soplado. Los agentes de soplado útiles incluyen a cualquier compuesto capaz de generar un gas inerte bajo las condiciones empleadas para curar al elastómero (por ejemplo, por reacción para producir un gas o por volatilización). Los agentes de soplado apropiados incluyen al agua, N₂, CO₂ y halocarburos volátiles (especialmente clorocarburos y clorofluorocarburos) tales como cloruro de metileno, tricloro monofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorometano, diclorometano, triclorometano, bromotrifluorometano, clorodifluoroetano, clorometano, 1,1-dicloro-1,1-difluorometano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, cloropentafluoroetano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1-cloro-2-fluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano, 2-cloro-1,1,2,3,3,4,4-heptafluorobutano, hexafluorociclo-butano y octafluorobutano. Otros agentes de soplado útiles incluyen hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como butano, pentano, hexano, ciclohexano y lo similar. La cantidad de agente de soplado empleado se determina por los elementos deseados en el elastómero microcelular a ser producido. Los elastómeros microcelulares tienen generalmente densidades de 320 a 1120 gramos/litro y tales densidades se pueden lograr empleando de 3 a 20 partes ponderales de agente de soplado (tal como dicloruro de metileno o tricloromonofluorometano) por cada 100 partes ponderales de los componentes con

5

10

15

20

25

contenido de hidrógeno activo y el isocianato en la mezcla de reacción.

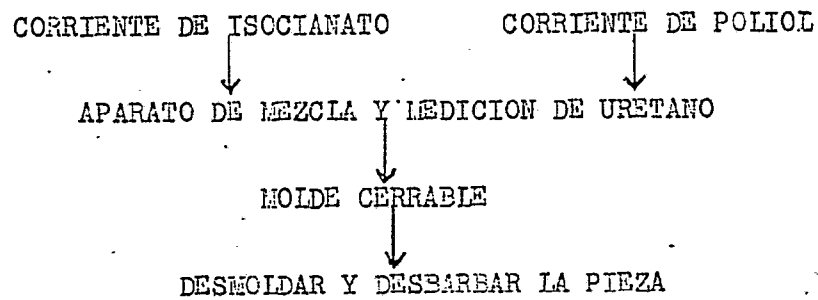
También se halla dentro del alcance de la presente invención emplear pequeñas cantidades, por ejemplo de 0,001% a 5,0% ponderal, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción, de un estabilizador de espuma. Los estabilizadores útiles son los agentes tensioactivos copolímeros en bloque, incluyendo los copolímeros en bloque polioxialquileno no iónicos, tales como los copolímeros en bloque polioxietileno-poli-oxipropileno, Además son útiles los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialquileno "hidrolizables" tales como los copolímeros en bloque descritos en las patentes estadounidenses 2.834.748 y 2.917.480. Otra clase útil de emulsificantes son los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialquile-
no "no hidrolizables" tales como los copolímeros en bloque descritos en la patente estadounidense 3.505.377; la memoria de la patente británica 1.341.028, y la memoria de patente británica 1.220.471. La última clase de copolímeros difiere de los copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialquileno en que el radical polisiloxano está ligado al radical polioxi-
alquileno a través de enlaces carbono a silicio directos, en lugar de enlaces de carbono a oxígeno a silicio. Estos diver-
sos copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialquileno contienen preferiblemente de 5 a 50 por ciento ponderal de po-
límero de polisiloxano siendo el resto polímero polioxialqui-

leno.

Si se lo desea, se pueden emplear otros ingredientes adicionales en cantidades menores para producir los elastómeros de poliuretano de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Son ilustrativos de los aditivos que se pueden emplear: cargas; colorantes; pigmentos; agentes antioxidantes; y lo similar. En verdad, de acuerdo con otro aspecto más de la presente invención el uso de elastómeros cargados se puede realizar para obtener elastómeros extremadamente duros. Así, por ejemplo, cuando una aplicación particular de uso final requiere una dureza Shore D relativamente alta, en lugar de utilizar cantidades excesivas de extendedor de cadena, la formulación podría incluir cantidades adecuadas de cualquier material de carga de acrecentamiento del módulo convencional para dar un elastómero con dicha dureza.

Los elastómeros de acuerdo con la presente invención se pueden formar en el producto final deseado por cualquier técnica conocida. Sin embargo, es preferible preparar los elastómeros formados de acuerdo con la técnica conocida como moldeo por reacción e inyección o moldeo por reacción líquida. Esta técnica se describe en Rubber Age, Volumen 7, páginas 46 a 48 (1975). Cuando se aplica esta técnica a la presente invención, se pueden lograr tiempos de desmolde de apenas 15 segundos por parte, en contraposición a los 60 segundos o más de tiempo de desmolde necesario típicamente en las presentes

aplicaciones comerciales. Una secuencia de procesamiento adecuada es la siguiente:



De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el elastómero de "desecho" producido empleando el procedimiento de la presente invención puede ser granulado ("pelle-
10 tizado") o reducido a trozos y reprocesado por cualquier tecnología que utilice masas fundidas de polímero (por ejemplo, moldeo por compresión, moldeo por inyección, extrusión y lo similar). Dicho elastómero de "desecho" puede ser vuelto a
15 formar ya sea por sí solo o en mezclas con otros elastómeros de poliuretano termoplásticos.

Los elastómeros microcelulares y sólidos producidos de acuerdo con la presente invención son útiles para la producción de tableros de carrocería exterior de automotores, en
granajes, sellados y lo similar.

20 Tal como se emplea en esta memoria, "elastómero" significa una composición elástica que cuando se solidifica tiene un valor porcentual de alargamiento hasta el punto de rotura mayor del 50 por ciento; elastómero de "desecho" abarca

5 aquel que se origina directamente durante la producción del elastómero y aquel elastómero en producto terminado que está por ser desechado y reciclado; el elastómero "pelletizado" se refiere a elastómero que ha sido subdividido por cualquier medio en trozos, "pellets" o partículas con fines de reprocesamiento.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención, pero no están destinados a limitarla.

EXPERIMENTAL

10 La siguiente descripción experimental ilustra la presente invención. En la descripción experimental, se emplean las siguientes abreviaturas:

<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
15 Diol I	Un poli(oxipropileno-oxietileno)diol iniciado con propilenglicol que tiene un contenido de óxido de etileno del 50% ponderal (35% ponderal incorporado al azar en el esqueleto, 15% ponderal de terminación) sobre la base de la cantidad total de óxido de etileno más óxido de propileno en el diol. El número de hidroxilo del diol fue de 28 y el peso molecular fue de aproximadamente 4.000. El contenido de hidroxilo primario del diol fue de aproximadamente 80% molar.
20	
25	

	<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
5	Polímero/Diol I	Un polímero/diol que contiene aproximadamente 16 por ciento ponderal de acrilonitrilo polimerizado in situ en un diol de base. El diol de base es el Diol I. La viscosidad Brookfield de este polímero/diol fue de 3.056 centipoises a 25°C.
10	Polímero/Diol II	Un polímero/diol que contiene aproximadamente 20 por ciento ponderal de un polímero polimerizado in situ en un diol de base. El polímero comprende el 78% ponderal de acrilonitrilo y 22% ponderal de estireno. El diol de base es el Diol I. La viscosidad Brookfield de este polímero/diol fue de 2.468 centipoise a 25°C.
15	Catalizador I	Dilaurato de dibutilestano.
	Extendedor I	: 1,4-butanodiol.
20	Agente tensioactivo I	Un agente tensioactivo de copolímero en bloque polioxietileno-polioxipropileno no iónico.
25	Prepolímero de Isocianato I	Un cuasi-prepolímero de poliuretano preparado haciendo reaccionar 13 moles de 4,4'-difenilmetano-diisocianato

Abreviatura

Significado

5

10

15

("MDI") con un mol de un diol. El diol es un polioxipropileno/polioxietileno diol iniciado con un propilenglicol de número de hidroxilo 57, peso molecular 2000, al cual se le agregó óxido de etileno como una terminación del 30% ponderal. El diol tenía un índice de acidez de 0,005 mg KOH/g, un contenido acuoso de 0,011% ponderal, y un contenido de hidroxilo primario de aproximadamente 80 por ciento molar. El contenido de NCO libre de este cuasiprepolímero es del 19,5 por ciento y la viscosidad es de aproximadamente 300 centipoise a 25°C.

Porcentaje pond. (%pond) Porcentaje ponderal

Partes Partes ponderales.

20

EW (Peso equivalente) Una base unitaria para el cálculo de relaciones ponderales de reactivos. Es el peso de una sustancia que teóricamente combinase con un gramo de hidrógeno u ocho gramos de oxígeno, es decir, EW (hidrógeno) = 1 y EW(Oxígeno) = 8.

25

<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
Número hidroxilo (No. OH)	Una medida del peso equivalente de una sustancia que contiene hidroxilo. $\text{No. OH} = \frac{56,1 \times 1000}{\text{EW}}$ Expresado como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de material.
FNCO (NCO libre)	Una medida del EW de un material que contiene isocianato. $\% \text{ FNCO} = \frac{4,2}{\text{EW}} \times 1000$

5

10

Tiempo de gel significa el intervalo de tiempo en segundos para que el elastómero adquiriera resistencia suficiente como para ser manipulado.

15

Tiempo libre de pegajosidad significa el intervalo de tiempo en segundos para que el elastómero quede libre de pegajosidad.

Procedimiento A - Preparación del Isocianato Prepolímero I.

20

En un reactor de cuatro bocas, seco, colocado en un manto calentador y equipado con una entrada de nitrógeno gaseoso seco, un agitador, un termómetro y un embudo de goteo se cargaron 1400 gramos de diisocianato de 4,4'-difenilmetano líquido (MDI) recién filtrado. Se agregaron al reactor 785 gramos de Diol I por gotas por medio del embudo de goteo con

25

agitación moderada de la mezcla en el reactor. Una temperatura de reactor de 60 a 65°C fue mantenida durante el agregado. Después del agregado, se mantuvo la mezcla de reacción a 75°C a 85°C con agitación bajo un manto de nitrógeno gaseoso seco durante aproximadamente cuatro horas y media. Durante este tiempo la mezcla de reacción cambió de clara e incolora a un color ligeramente amarillo. La mezcla fue mantenida en el reactor durante la noche bajo suave agitación y luego fue transferida a una botella de boca angosta. La botella fue purgada con nitrógeno gaseoso y sellada con cinta aislante. El contenido de NCO libre del producto cuasi-prepolímero de poliuretano fue del 19,5 por ciento. El producto fue almacenado en estufa a 45°C.

Procedimiento B - Técnica de Fundición a mano para la preparación de los elastómeros de uretano del ejemplo 2.

En un matraz de fondo redondo equipado con agitador, termómetro, manto calentador y salida de vacío se cargaron 71 partes de Polímero/Diol I, 29 partes de Extendedor I y 0,032% ponderal de Catalizador I sobre la base de la formulación total del elastómero. La mezcla resultante fue agitada y desgasificada; se detuvo la agitación, y se agregaron 104 partes de Isocianato-Prepolímero I preparado en el procedimiento A a la mezcla. Se volvió a aplicar agitación bajo vacío durante un corto período de tiempo, y luego se la detuvo y se interrumpió el vacío. El contenido del matraz fue

vertido en un molde de vidrio de tipo abierto, que consistía en una empaquetadura de "Teflon" con forma de "U" entre dos trozos de vidrio de doble peso. Después de llenarlo con la mezcla, el molde fue sujetado con una abrazadera del tipo de resorte y colocado vertical en una estufa durante un tiempo de hasta 16 horas a fin de curar completamente el elastómero.

Los elastómeros de los ejemplos 1 y 3 fueron preparados de acuerdo con un procedimiento análogo.

Procedimiento C - "Pelletización" y moldeo por inyección de Elastómeros.

Los elastómeros producidos de acuerdo con el procedimiento B precedente fueron molidos a baja temperatura en un Cumberland Dicer y secados durante una semana. Los "pellets" (gránulos) resultantes fueron entonces secados por vacío durante la noche a 70°C y luego moldeados por inyección a una temperatura de boquilla de 171 a 193°C para producir barras destinadas a las pruebas.

Los elastómeros de la presente invención también se mezclaron con elastómeros de poliuretano "pelletizados" comerciales para moldeo por inyección y para prueba. En este caso, los elastómeros fueron mezclados en seco a mano, secados al vacío durante la noche a 70°C y moldeados por inyección a temperaturas de boquilla de 171 a 193°C.

Procedimiento D - Técnica RIM para la preparación de elastómeros de uretano de las pasadas 23-30 del ejemplo 5.

5 En un cilindro de un aparato RIM a escala de laboratorio que contenía una bomba de dos cilindros, de una carrera accionada eléctricamente, se cargaron 71 partes de Polímero/
Diol I, 29 partes de Extendedor I y la cantidad seleccionada (0,10 ó 0,075 parte) de Catalizador I sobre la base de la for-
mulación total del elastómero. En las pasadas 25 a 28 y 30,
10 también se incluyó 1,0 parte de Agente Tensioactivo I en la carga. En el otro cilindro de la bomba se cargaron 104 partes de Isocianato Prepolímero I. El contenido de los dos cilindros se mezcló usando el mezclador impulsado por aire de alta velocidad y la mezcla resultante fue descargada por la bomba en un molde para formar el elastómero.

15 Se usó dos tipos diferentes de molde: un molde de aluminio de tipo abierto similar al molde de vidrio de tipo abierto del Procedimiento B, y un molde de aluminio de tipo cerrado.

Tabla A

Métodos de Ensayo Físico

<u>Propiedad</u>	<u>Método ASTM</u>
Dureza, Shore D	D-2240
Módulo, 100 y 300%	D-412
Resistencia a la tracción	D-412
25 Alargamiento	D-412 (ccntinúa)

Tabla A (continuación)

	<u>Propiedad</u>	<u>Método ASTM</u>
	Módulo Flexural	D-790
	Desgarramiento Matriz "C"	D-624
5	Hundimiento - La magnitud con que una muestra de 25,4 mm por calor de ancho con un voladizo de 101,6 mm se hunde cuando es calentada en un horno durante 60 minutos a 121°C.	
10	Resiliencia - El número de grados menos de su recuperación total de una muestra de 25,4 mm x 152,4 mm x 3,17 mm que es doblada 180 grados sobre un mandril de 12,7 mm de diámetro y luego es soltada. La recuperación es medida al cabo de 30 segundos y al cabo de 300 segundos.	
15	Indice de fusión - Tiempo en segundos necesario para extruir un extrudado de 25,4 mm de largo a través de un orificio con un diámetro de 2,09 mm a 100°C bajo un peso de 1,100 gramos.	

Ejemplos 1 a 3

20 Se preparó un lote de Isocianato Prepolímero I de acuerdo con el procedimiento A precedente. Empleando el procedimiento B se prepararon varios elastómeros en la forma siguiente: los elastómeros del ejemplo I fueron producidos usando el Diol I, los elastómeros del ejemplo 2 fueron producidos usando Polímero/Diol I, y los elastómeros del Ejemplo 3 fue-

25

ron producidos usando Polímero/Diol II. Además, se emplearon Catalizador I, Extendedor I y el Isocianato Prepolímero I en cada una de las formulaciones precedentes.

Los resultados se dan en la Tabla I siguiente.

<u>Formulación</u>	<u>TABLA I</u>		
	<u>Ejemplo 1</u> ⁵	<u>EJEM-6</u> <u>PLO 2</u>	<u>EJEMPLO</u> <u>3</u>
Diol, ppc ¹	65		
Polímero/Diol, I ppc ²		71	
Polímero/Diol II ppc ²			71
Catalizador I, porcentaje ponderal de formulación total	0,032	0,032	0,032
Extendedor I, ppc ³	35	29	29
Prepolímero I Isocianato, Índice 104	104	104	104
Tiempo de Gel, segundos	45	47	60
Tiempo libre de pegajosidad, segundos	50	53	65
<u>Propiedades del elastómero⁴</u>			
Índice de fusión	23,85	13,2	8,43
Dureza, Shore D	52	50	50
Módulo, kg/cm ²			
100%	124,3	129,4	134,0
100%	177,4	171,8	190,0
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	245,0	236,5	219,6
Alargamiento, porcentaje	499	439	378

TABLA I (continuación)

<u>Propiedades del elastómero⁴</u>		<u>Ejem- plo 1⁵</u>	<u>Ejem- plo 2⁶</u>	<u>Ejemplo 3⁷</u>
Módulo flexural, kg/cm ²	-29°C	2799	3471	3770
	24°C	1400	1504	1299
	70°C	1026	1071	1093
Módulo flexural, relación, -29°C/70°C		2,84	3,24	3,45
Desgarramiento Matriz "C"		494	480	485
Pandeo por calor, centímetros a 121°C		0,3048	0,3048	0,445
Resiliencia, grados (30 segundos/300 segundos)		6/4	6/5	8/6

1. Partes por cada cien partes de Diol I más Extendedor I.
2. Partes por cada cien partes de Polímero/Diol I más Extendedor I.
3. Partes por cada cien partes de Extendedor I más el Diol o Polímero/Diol respectivo.
4. Los métodos de prueba se dan en la tabla A.
5. Promedio de 42 pasadas.
6. Promedio de 3 pasadas.
7. Promedio de 2 pasadas.

Los resultados presentados en la tabla I demuestran claramente las excelentes propiedades físicas y mecánicas proporcionadas por el elastómero de la presente invención. Por ejemplo, en el ejemplo 1 en el cual se midieron las propiedades como un promedio de 42 pasadas, se obtuvo una Dureza Shore D de 52 y una resistencia a la tracción de 245,0 kg/cm². Además, también se debe observar que la relación de Módulo Flexural (igual al Módulo Flexural a -29°C dividido por el módulo flexural a 70°C) para el ejemplo 1 es un valor bajo de 2,84, indicando que el elastómero del ejemplo 1 permite la retención de la flexibilidad en una amplia gama de temperatura de -29°C a 70°C. Los ejemplos 2 y 3 que son el promedio de 3 pasadas y 2 pasadas, respectivamente, proporcionan resultados similares.

Ejemplo 4

De acuerdo con un aspecto ulterior de la presente invención, el elastómero fue "pelletizado" y vuelto a formar por moldeo por inyección, y se probaron las propiedades del elastómero comparándolas con tres elastómeros de poliuretano comerciales "pelletizados". En otras pasadas, el elastómero de la presente invención también fue pelletizado y mezclado con tres elastómeros comerciales antes de la prueba.

Los resultados se dan en la tabla II siguiente.

NO NO

TABLA II

Ejemplo 4 - Moldeo por inyección de elastómeros en "pellets"

Pasada	Formulación	Condiciones Moldeo por Inyección				Propiedades					
		Temp. Zona Tras. °C	Temp. Zona Del. °C	Pres. Inyec. kg/cm ²	Ciclo Inyec. segun	Resistencia a la tracción kg/cm ²	Grado de deformación AS	Grado de deformación AS	Alargamiento Grado de deformación AS		
1	100% Elastómero A1 ²	212	199	182	33,4	35	724	175	-	600	-
2	50% Elastómero A1, 50% Elastómero B ³	235	243	185	33,4	35	499	527	-	770	-
3	25% Elastómero A1, 75% Elastómero B	235	243	185	35,1	35	464	527	-	916	-
4	100% Elastómero B	235	243	185	36,9	35	710	440	-	447	-
5	50% Elastómero A1, 50% Elastómero C	235	218	190	29,8	35	843	527	-	> 100	-
6	25% Elastómero A1, 75% Elastómero C	229	218	190	29,8	35	899	351	-	638	-
7	100% Elastómero C	235	218	190	35,1	45	885	532	-	440	-
8	100% Elastómero A2 ⁵	210	187	171	42,1	30	935	244	195	423	433
9	100% Elastómero A2	221	198	182	35,1	30	680	240	210	433	477
10	100% Elastómero A2	221	210	193	28,1	30	678	218	169	423	463
11	50% Elastómero A2, 50% Elastómero B	232	204	182	35,1	30	738	444	322	518	587
12	50% Elastómero A2, 50% Elastómero B	235	215	185	31,6	30	581	457	306	515	560

TABLA II

Ejemplo 4 - Moldeo por inyección de

Condiciones Moldeo por Iny

<u>Pasada</u>	<u>Formulación</u>	<u>Temp. Zona Tras. °C</u>	<u>Temp. Zona Del. °C</u>	<u>Bo- quilla °C</u>	<u>Pres. Inyec. kg/cm2</u>
1	100% ¹ Elastómero A1 ²	212	199	182	33,4
2	50% Elastómero A1, 50% Elastó- mero B ³	235	243	185	33,4
3	25% Elastómero A1, 75% Elastómero B	235	243	185	35,1
4	100% Elastómero B	235	243	185	36,9
5	50% Elastómero A1, 50% Elastómero C ⁴	235	218	190	29,8
6	25% Elastómero A1, 75% Elastómero C	229	218	190	29,8
7	100% Elastómero C	235	218	190	35,1
8	100% Elastómero A2 ⁵	210	187	171	42,1
9	100% Elastómero A2	221	198	182	35,1
10	100% Elastómero A2	221	210	193	28,1
11	50% Elastómero A2, 50% Elastomero B	232	204	182	35,1
12	50% Elastómero A2, 50% Elastomero B	235	215	185	31,6

TABLA II								
Condiciones Moldeo por Inyección ⁷					Propiedades ⁸			
Temp. Zona Del. °C	Boquilla °C	Pres. Inyec. kg/cm ²	Ciclo Inyec. segun dos	Módulo lo kg/cm ²	Resistencia a la tracción kg/cm ²	Grado de deformación A ₉	Alargamiento Grado de deformación A ₉	Grado de deformación B ₁₀
199	182	33,4	35	724	175	-	600	-
243	185	33,4	35	499	527	-	770	-
243	185	35,1	35	464	527	-	916	-
243	185	36,9	35	710	440	-	447	-
218	190	29,8	35	843	527	-	> 100	-
218	190	29,8	35	899	351	-	638	-
218	190	35,1	45	885	532	-	440	-
187	171	42,1	30	935	244	195	423	433
198	182	35,1	30	680	240	210	433	477
210	193	28,1	30	678	218	169	423	463
204	182	35,1	30	738	444	322	518	587
215	185	31,6	30	581	457	306	515	560

TABLA II (continuación)
Ejemplo 4 - Moldeo por inyección de Elastómero en "pellets"

Prueba	Formulación	Condiciones Moldeo por Inyección ⁷							Propiedades ⁸		
		Temp. Zona Tras. °C	Temp. Bo- Zona Del. °C	Pres. qui-lla kg/cm ²	Ciclo Inyec. segs	Modulo Inyec. kg/cm ²	Resistencia a la tracción kg/cm ²	Alargamiento Grado de deformación %	Grado de deformación	Grado de deformación	Grado de deformación
13	25% Elastómero A2, 75% Elastómero B	223	204	179	36,9	30	738	499	340	479	567
14	25% Elastómero A2, 75% Elastómero B	235	215	185	29,8	30	752	548	331	570	628
15	100% Elastómero B	235	215	185	36,9	35	1272	440	328	447	630
16	50% Elastómero A2, 50% Elastómero D6	229	198	185	42,1	30	698	428	342	383	422
17	50% Elastómero A2, 50% Elastómero D	232	210	187	35,1	30	780	361	299	450	483
18	25% Elastómero A2, 75% Elastómero D	232	210	187	40,4	30	752	573	573	437	442
19	25% Elastómero A2, 75% Elastómero D	237	221	193	38,5	30	864	572	460	457	510
20	100% Elastómero D	235	218	190	43,5	45	1040	617	506	372	437

TABLA II (co
Ejemplo 4 - Moldeo por inyecc

<u>Pasada</u>	<u>Formulación</u>	<u>Condiciones Moldeo</u>			
		<u>Temp. Zona Tras.</u> °C	<u>Temp. Zona Del.</u> °C	<u>Bo-lla</u> °C	<u>Pres. Inyec.</u> kg/cm ²
13	25% Elastómero A2, 75% Elastómero B	223	204	179	36,9
14	25% Elastómero A2, 75% Elastómero B	235	215	185	29,8
15	100% Elastómero B	235	215	185	36,9
16	50% Elastómero A2, 50% Elastómero D6	229	198	185	42,1
17	50% Elastómero A2, 50% Elastómero D	232	210	187	35,1
18	25% Elastómero A2, 75% Elastómero D	232	210	187	40,4
19	25% Elastómero A2, 75% Elastómero D	237	221	193	38,6
20	100% Elastómero D	235	218	190	43,9

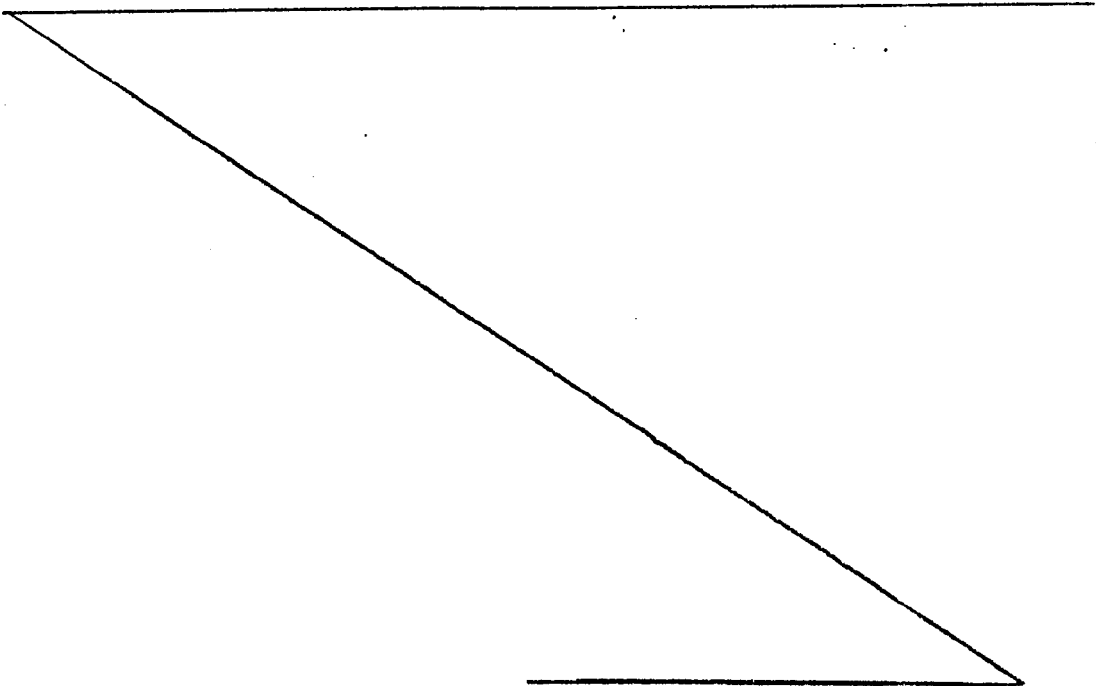
TABLA II (continuación)

4. Moldeo por inyección de Elastómero en "pellets"

Condiciones Moldeo por Inyección ⁷					Propiedades ⁸				
No. s.	Temp. Zona	Bo-lla	Pres. Inyec.	Ciclo Inyec.	Modulo	Resistencia a la tracción		Alargamiento	
	°C	°C	kg/cm ²	según	kg/cm ²	Grado de formación	Grado de formación	Grado de deformación	Grado de deformación
				dos		A ⁹	B ¹⁰	A ⁹	B ¹⁰
	204	179	36,9	30	738	499	340	479	567
	215	185	29,8	30	752	548	331	570	628
	215	185	36,9	35	1272	440	328	447	630
	198	185	42,1	30	698	428	342	383	422
	210	187	35,1	30	780	361	299	450	483
	210	187	40,4	30	752	573	573	437	442
	221	193	38,6	30	864	572	460	457	510
	218	190	43,9	45	1040	617	506	372	437

TABLA II (Continuación)

1. % significa porcentaje ponderal.
2. El elastómero A1 corresponde a la formulación de elastómero dada en el ejemplo 1, tabla I.
- 5 3. El elastómero B corresponde a un elastómero de poliuretano termoplástico en "pellets" que no es de la presente invención ("Pellethane 2354-45D").
4. El elastómero C corresponde a un elastómero de poliuretano termoplástico en "pellets" que no es de la presente invención ("Pellethane 2300-55D").
- 10 5. El elastómero A2 corresponde a la formulación de elastómero dada en el ejemplo 2, tabla I.
6. El elastómero D corresponde a un elastómero de poliuretano termoplástico en "pellets" que no es de la presente invención ("Pellethane 2103-55D").
- 15 7. Moldeo por inyección de elastómeros en "pellets" de acuerdo con el procedimiento C precedente.
8. Propiedades medidas de acuerdo con los procedimientos de la tabla A precedente.
9. El grado de deformación A corresponde a un grado de deformación de 5,08 cm por minuto.
- 20 10. El grado de deformación B corresponde a un grado de deformación de 50,8 cm por minuto.



Los resultados dados en la tabla II indican que los elastómeros de la presente invención son apropiados para la reformación después de "pelletizar". De este modo, los elastómeros de "desecho" producidos de acuerdo con la presente invención se pueden reducir a "pellets" o trozos y reprocesarlos empleando tecnología de moldeo por inyección según el Procedimiento C. Las propiedades del elastómero re-formado (es decir, Elastómero A1 y A2) son casi tan buenas, y en algunos casos comparables a, aquellas de los elastómeros de poliuretano pelletizados comerciales (es decir, Elastómeros B, C y D). Además, después de pelletizar, el elastómero de la presente invención puede ser re-formado en mezclas con elastómero de poliuretano pelletizado comercial para proveer un elastómero re-formado con buen Módulo, Resistencia a la Tracción y Alargamiento. Por ejemplo, las pasadas 13 y 14 que emplean 25% ponderal de Elastómero A2 y 75% ponderal de Elastómero B proveen mayor Módulo, Resistencia a la Tracción y Alargamiento a un grado de deformación de 50,8 mm por minuto que el proporcionado por el Elastómero B comercial al 100% ponderal (Pasada 15), y estas pasadas presentan solamente el Alargamiento a un grado de deformación de 508 mm por minuto que es mayor para el elastómero B. En contraposición, las pasadas 8 a 10, que emplean 100% ponderal de Elastómero A2 proporcionan valores de Resistencia a la Tracción que son considerablemente inferiores que los dados por las pasadas 15 y 20 que emplean 100% ponderal de Elastómero A2.

tómero B y D, respectivamente.

Ejemplo 5

5 A fin de determinar la adecuación de los elastóme-
ros de la presente invención para producción con el uso de
6 Moldeo por Reacción e Inyección (RIM), se realizaron varias
pasadas en un aparato RIM a escala de laboratorio con un mol-
de de aluminio de tipo abierto (Pasadas 23 a 28) y con un mol
de de aluminio cerrado (Pasadas 29 a 30). Como comparación,
se efectuaron dos pasadas (Pasadas 21 y 22) usando la técnica
10 de moldeo o fundición a mano del procedimiento B. Cada uno
de los elastómeros de las pasadas 21 a 30 fue producido a par-
tir de una formulación que contenía Polímero/Diol I, Extende-
dor I, Isocianato Prepolímero I, y Catalizador I, y las for-
mulaciones para los elastómeros de las pasadas 22, 25 a 28 y
15 30 también contenían Agente Tensioactivo I.

Los resultados figuran en la tabla III siguiente.

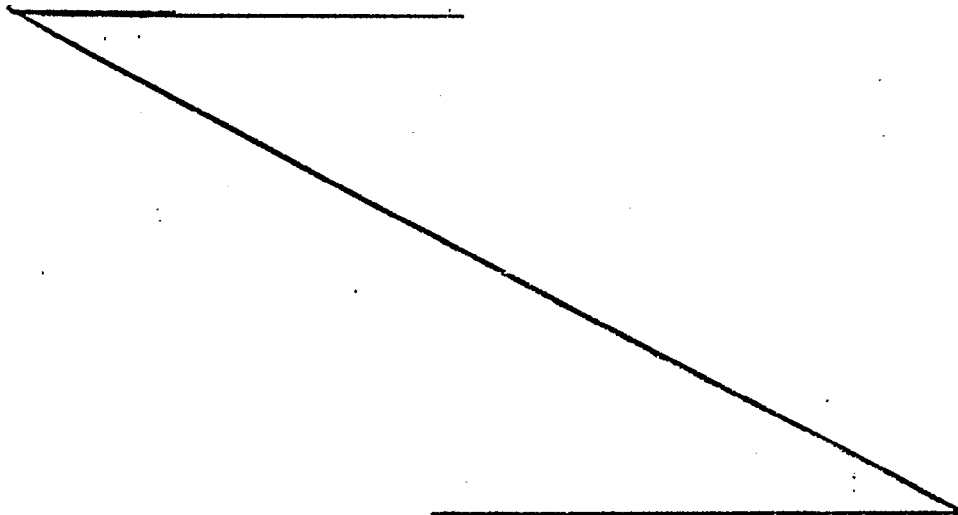


TABLA III

Número de pasada	21 ³	22 ³	23 ⁴	24 ⁴	25 ⁴	26 ⁴	27 ⁴	28 ⁴	29 ⁵	30 ⁵
<u>Formulación</u>										
Polímero/Diol I, ppc ¹	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71
Catalizador I, ppc ¹	0,038	0,038	0,10	0,10	0,10	0,10	0,075	0,075	0,10	0,10
Extendedor I, ppc ¹	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
Isocianato Prepolímero I índice 104, ppc ¹	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104
Agente tensioactivo I, ppc ¹	0	1,0	0	0	1,0	1,0	1,0	1,0	0	1,0
Polímero/Diol I más Eufen- dador I, temp. °C	~ 23	~ 23	23	23	23	23	57	57	23	23
Isocianato, Temperatura °C	~ 23	~ 23	43	44	44	44	44	44	45	45
Tiempo de gel, segundos	35-40	38	9	9	10	10	10	10	11	11
Temperatura del molde, °C	100	100	~ 55	~ 55	~ 55	~ 55	~ 55	~ 55	~ 55	~ 55
Tiempo de curado, (horas/°C)	16/100	16/100	0,5/100	16/100	0,5/120	16/100	0,5/121	16/100	0,5/121	0,5/121
<u>Propiedades del elastómero²</u>										
Dureza, Shore D	50	51	49	49	48	48	48	59	59	48
Módulo, kg/cm ²										
100%	130,3	130,3	120,3	117,8	125,2	119,7	119,9	119,4	118,8	122,6
300%	179,8	164,0	188,5	165,5	189,7	173,6	181,7	171,4	181,7	166,6
Resistencia a la tracción kg/cm ²	249,5	204,3	252,5	171,8	220,1	175,9	217,4	183,2	269,4	273,4

<u>TABLA III</u>					
Número de pasada	21 ³	22 ³	23 ⁴	24 ⁴	25 ⁴
<u>Formulación</u>					
Polímero/Diol I, ppc ¹	71	71	71	71	71
Catalizador I, ppc ¹	0,038	0,038	0,10	0,10	0,10
Extendedor I, ppc ¹	29	29	29	29	29
Isocianato Prepolímero I Índice 104, ppc ¹	104	104	104	104	104
Agente tensioactivo I, ppc ¹	0	1,0	0	0	1,0
Polímero/Diol I más Exfen- dedor I, temp. °C	~ 23	~ 23	23	23	23
Isocianato, Temperatura °C	~ 23	~ 23	43	44	44
Tiempo de gel, segundos	35-40	38	9	9	10
Temperatura del molde, °C	100	100	~ 55	~ 55	~ 55
Tiempo de curado, (horas/°C)	16/100	16/100	0,5/100	16/100	0,5/12
<u>Propiedades del elastómero²</u>					
Dureza, Shore D	50	51	49	49	48
Módulo, kg/cm ²					
100%	130,3	130,3	120,3	117,8	125,2
300%	179,8	164,0	188,5	165,5	189,7
Resistencia a la tracción kg/cm ²	249,5	204,3	252,5	171,8	220,1

TABLA III

23 ⁴	24 ⁴	25 ⁴	26 ⁴	27 ⁴	28 ⁴	29 ⁵	30 ⁵
71	71	71	71	71	71	71	71
0,10	0,10	0,10	0,10	0,075	0,075	0,10	0,10
29	29	29	29	29	29	29	29
104	104	104	104	104	104	104	104
0	0	1,0	1,0	1,0	1,0	0	1,0
23	23	23	23	57	57	23	23
43	44	44	44	44	44	45	45
9	9	10	10	10	10	11	11
5	~55	~55	~55	~55	~55	~55	~55
/100	16/100	0,5/120	16/100	0,5/121	16/100	0,5/121	0,5/121
9	49	48	48	48	59	59	48
0,3	117,8	125,2	119,7	119,9	119,4	118,8	122,6
0,5	165,5	189,7	173,6	181,7	171,4	181,7	166,6
0,5	171,8	220,1	175,9	247,4	183,2	269,4	273,4

TABLA III (continuación)

Propiedades del elastómero ²	213	223	234	244	254	264	274	284	295	305
Alargamiento, porcentaje	448	429	421	323	353	303	430	430	448	444
Módulo flexural, kg/cm ² -29°C	3059	2693	3243	3324	3167	3187	3190	2938	3253	2954
24°C	1179	1439	1121	1148	1096	1179	1154	1104	950	1040
70°C	979	1146	694	719	742	758	790	730	646	733
Módulo flexural, Relación 29°C/70°C	3,12	2,35	4,67	4,62	4,27	4,21	4,04	4,02	5,03	4,03
Desgarramiento Matriz "C"	473	524	590	565	547	589	585	561	543	565
Pandeo por calor, en a 121°C	0,635	0,203	--	--	--	--	--	--	0,762	0,787
Resiliencia, % (30 segundos/300 segundos)	10/6	8/6	--	--	--	--	--	--	8/6	8/6

1. Partes por cada 100 partes de Polímero/Diol I má. Extensidor I.
2. Los métodos de prueba se dan en la tabla 4.
3. Fundido a mano de acuerdo con el procedimiento B
4. Usado Máquina de Laboratorio RIM de acuerdo con procedimiento D empleado el molde de aluminio de tipo abierto.
5. Usado Máquina de Laboratorio RIM de acuerdo con el procedimiento D, empleado el molde de aluminio de tipo cerrado.

<u>Propiedades del elastómero²</u>	TABLA III (cont.)			
	21 ³	22 ³	23 ⁴	24 ⁴
Alargamiento, porcentaje	448	429	421	323
Módulo flexural, kg/cm ² -29°C	3059	2693	3243	3324
24°C	1179	1439	1121	1148
70°C	979	1146	694	719
Módulo flexural, Relación 29°C/70°C	3,12	2,35	4,67	4,62
Desgarramiento Matriz "C"	473	524	590	585
Pandeo por calor, cm a 121°C	0,635	0,203	--	--
Resiliencia, grados (30 segundos/300 segundos)	10/6	8/6	--	--

1. Partes por cada 100 partes de Polímero/Diol I má. Extendido
2. Los métodos de prueba se dan en la tabla A.
3. Fundido a mano de acuerdo con el procedimiento B
4. Usando Máquina de Laboratorio RIM de acuerdo con el procedimiento A el molde de aluminio de tipo abierto.
5. Usando Máquina de laboratorio RIM de acuerdo con el procedimiento B el molde de aluminio de tipo cerrado.

TABLA III (continuación)

22 ³	23 ⁴	24 ⁴	25 ⁴	26 ⁴	27 ⁴	28 ⁴	29 ⁵	30 ⁵
29	421	323	353	303	430	430	448	444
93	3243	3324	3167	3187	3190	2938	3253	2954
39	1121	1148	1096	1179	1154	1104	950	1040
46	694	719	742	758	790	730	646	733
35	4,67	4,62	4,27	4,21	4,04	4,02	5,03	4,03
24	590	585	547	589	585	561	543	565
03	--	--	--	--	--	--	0,762	0,787
/6	--	--	--	--	--	--	8/6	8/6

ro/Diol I má: Extendedor I.

abla A.

cedimiento B

acuerdo con Procedimiento D empleando

acuerdo con el procedimiento D, empleando

o.

Los resultados presentados en la tabla III demuestran la adecuación de los elastómeros de la presente invención para la producción con el uso de RIM. Por ejemplo, el margen de valores de Dureza Shore D para los elastómeros producidos por RIM (valores de 48 a 50 para las pasadas 23-30) es comparable al margen para los elastómeros fundidos manualmente (valores de 50 y 51) para las pasadas 21 y 22, respectivamente). Además, los valores para Módulo de tracción, Resistencia a la tracción, Alargamiento, Desgarramiento Matriz "C" y Resiliencia son comparables para RIM y los elastómeros fundidos a mano. Los valores de Relación de Módulo Flexural para los elastómeros fundidos a mano (3,12 y 2,35 para las pasadas 21 y 22, respectivamente) son inferiores a los proporcionados por los elastómeros RIM (que oscilan de 4,03 a 5,03) indicando que los elastómeros fundidos a mano permiten una mayor retención de la flexibilidad dentro del margen de temperatura de -29°C a 70°C que el permitido por los elastómeros RIM. El uso del Agente Tensioactivo I en la formulación para el elastómero de la Pasada 22 produjo un elastómero con una Relación de Módulo Flexural inferior que el dado por el elastómero de la pasada 21 que fue producido a partir de una formulación que no contenía agente tensioactivo (2,35 contra 3,12, respectivamente). Con respecto a los elastómeros RIM, aquellos elastómeros producidos a partir de formulaciones que emplean Agente Tensioactivo I (Pasadas 25 a 28 y 30) demos-

traron una ligera disminución en la Relación de Módulo Flexural en relación con los elastómeros producidos a partir de formulaciones que no contenían agente tensicactivo (Pasadas 23, 24 y 29).

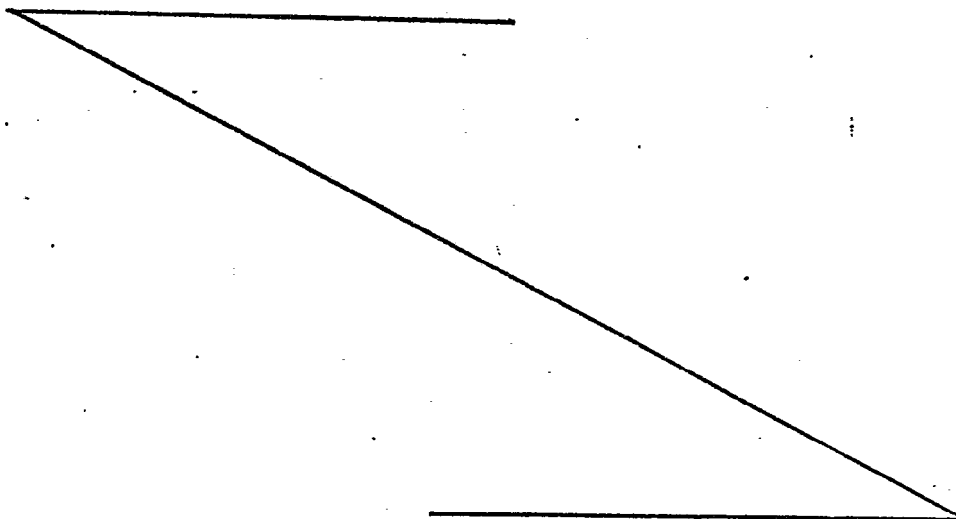
5

Los elastómeros RIM producidos empleando el molde de tipo abierto (Pasadas 23 a 28) y el molde cerrado (pasadas 29 y 30) proporcionaron buenas propiedades. Los cambios en el Polímero/Diol I más Extendedor I, en cuanto a la temperatura, y los cambios en el tiempo y temperatura de curado del elastómero, no produjeron cambios significativos en las propiedades de los elastómeros RIM resultantes.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para producir un elastómero de poliéter poliuretano sólido o microcelular, caracterizado por- que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción que con- tiene:

10 (a) un cuasi-prepolímero de poliuretano líquido, que tiene un contenido en NCO libre de 16 a 25 % aproximada- mente, en una cantidad que proporciona de 0,8 a 1,1 grupos iso- cianato por grupo de hidrógeno activo en la mezcla de reac- ción, producido haciendo reaccionar un poli(oxipropileno-oxi- etileno)diol, que tiene un peso molecular de por lo menos 500, con un diisocianato aromático;

15 (b) un poli(oxipropileno-oxietileno)diol que tie- ne un peso molecular de por lo menos 1.000, que tiene grupos oxietileno terminales, y que tiene un contenido en hidroxilo primario de por lo menos 50 moles %;

(c) un extendedor de diol seleccionado entre alcanodiolos de cadena corta y oxialquilenglicoles de cadena corta; y

20 (d) una cantidad catalítica de catalizador para curar la mezcla de reacción para producir el elastómero, conteniendo dicha mezcla de reacción de 95 a 25 partes en peso de (b) y de 5 a 75 partes en peso de (c) por cada 100 partes en peso de (b) y (c), con la condición de que cuando se está produciendo un poliéter poliuretano microcelular, la mezcla

25

de reacción también contiene:

(e) un agente expansionante en cantidad suficiente para producir una estructura microcelular en el elastómero.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poli(oxipropileno-oxietileno)diol es un polímero/poli(oxipropileno-oxietileno)diol.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diisocianato aromático es diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el extendedor es un alcanodiol de cadena corta.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el alcanodiol es 1,4-butanodiol.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el extendedor es un oxialquilenglicol de cadena corta.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuasi-prepolímero de poliuretano líquido tiene un contenido en NCO libre de 18 a 22 % aproximadamente.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción también contiene:

25 (f) una cantidad menor de un agente tensioactivo de copolímero en bloque.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente tensioactivo de copolímero en bloque es un agente tensioactivo de copolímero en bloque de polioxialquileno.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente tensioactivo de copolímero en bloque de polioxialquileno es un agente tensioactivo de copolímero en bloque de polioxipropileno-polioxietileno.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente tensioactivo de copolímero en bloque de siloxano-polioxialquileno.

12.- Procedimiento para reformar el elastómero sólido o microcelular de poliéter poliuretano, caracterizado porque comprende:

15 (a) pelletizar dicho elastómero para producir pellets, y

(b) moldear por inyección dichos pellets a una temperatura de 149°C a 260°C aproximadamente para producir un elastómero re-formado.

20 13.- Procedimiento para producir un elastómero de poliéter poliuretano sólido o microcelular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

28 SET. 1978
Madrid,

UNION CARBIDE CORPORATION.
J. M. GOMEZ AGUDO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz