

478253

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

**PATENTE DE INVENCION**

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
	478.253	
(12)	(10) FECHA DE PRESENTACION	
	2-Marzo-1.979	

(13) PRIORIDADES:	(12) FECHA	(10) PAIS
(11) NUMERO		
78-02413	4-3-78	Holanda

(14) FECHA DE PUBLICIDAD	(15) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(16) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COPG 18/28	

(17) TITULO DE LA INVENCION  
 "UN METODO DE OBTENCION DE UN POLIURETANO RETICULADO"

(18) SOLICITANTE (ES)  
 STAMICARBON B.V. (29/3 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
 P.O. Box 10, Geleen, Holanda

(19) INVENTOR (ES)  
 Kurt C. Frisch, Daniël Maria Joseph Tummers y Anne Te Nijenhuis

(20) TITULAR (ES)

(21) REPRESENTANTE  
 DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.323)

MCS/.

1           La presente invención se refiere a poliuretanos reticulares y su preparación, en particular a elastómeros y espumas microcelulares de poliuretano.

5           Es sabido que los poliuretanos reticulados se pueden obtener por reacción de un poliisocianato, uno o más compuestos polihidroxílicos, y al menos un compuesto trihidroxílico que actúa como agente de reticulación. Los agentes de reticulación más usados en este procedimiento son compuestos tales como trimetilolpropano o glicerina, o aduc  
10           tos de estos compuestos con un óxido de alcoholeno.

          Aunque de esta manera se pueden obtener productos satisfactorios, es importante disponer de productos con propiedades físicas reforzadas, especialmente resistencia, que conserven mejor sus propiedades a temperaturas elevadas.

15           Según la invención, se puede preparar un poliuretano reticulado haciendo reaccionar un poliisocianato, y uno o más polioles, junto con al menos un compuesto trihidroxílico como agente de reticulación, si se desea en presencia de un catalizador y otros aditivos usuales, caracterizado porque al menos parte de dichos polioles está proporcionada por un compuesto de poliol polímero que tiene un peso molecular entre 500 y 10.000, y dicho compuesto trihidroxílico usado como agente reticulador es tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato o un tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato  
20           etoxilado, y las cantidades de dicho tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato y el total de dicho(s) poliol(es) son tales que la proporción entre los grupos hidroxilo derivados de dicho tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato, o su derivado etoxilado, y los grupos hidroxilo derivados del total de dicho(s) poliol(es) es entre 0,5:1 y 5:1.

1            Además de dicho compuesto polihidroxiílico, entre  
los materiales de partida se puede incluir como poliol un  
diol de peso molecular entre 60 y 200, y las cantidades de  
dicho diol y dicho poliol polímero son tales que la propor  
5            ción entre los grupos hidroxilo derivados de dicho diol y  
los grupos hidroxilo derivados de dicho poliol polímero es  
entre 0:1 y 5:1.

          Usando tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato o su  
derivado etoxilado como agente de reticulación, se pueden  
10           obtener productos que presentan propiedades físicas refor-  
zadas a temperatura ambiente, particularmente resistencia  
a la tracción y resistencia al degarramiento, y que a tem-  
peratura elevada muestran una pérdida reducida de peso y  
resistencia.

15           El tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato se puede  
obtener haciendo reaccionar óxido de propileno con ácido  
cianúrico, preferiblemente en ausencia de catalizador. Su  
derivado etoxilado se puede obtener haciendo reaccionar de  
1 a aproximadamente tres moles de óxido de etileno con un  
20           mol de tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato, de manera que  
uno a tres grupos hidroxipropilo se convierten en grupos  
hidroxietil-oxipropilo. El compuesto etoxilado es ligera-  
mente más reactivo, debido a la presencia de grupos hidro-  
xilo primario. Su uso es especialmente ventajoso en la pre-  
25           paración de poliuretano por técnicas de reacción-moldeo por  
inyección.

          Según la invención, el tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-  
-isocianurato se usa en cantidad tal que la proporción en-  
tre los grupos hidroxilo derivados de este compuesto y los  
30           grupos hidroxilo derivados de los polioles polímeros (y

1 - cualesquiera dioles que puedan estar presentes) sea entre 0,5:1 y 5,0:1.

5 Con la más baja de estas proporciones, el grado de reticulación es relativamente bajo, y con una proporción de aproximadamente 5:1 los productos muestran tal reticulación que tienen flexibilidad y resistencia al impacto bajas. Las propiedades óptimas se obtienen si la proporción antes mencionada es entre 0,8:1 y 3,5:1.

10 Al menos parte de los grupos hidroxilo está proporcionada por los polioles polímeros. Estos compuestos tienen un peso molecular entre 500 y 10.000, y contienen preferiblemente 2 a 5 grupos hidroxilo por molécula. Preferiblemente se usan polioles polímeros que tienen 2-3 grupos hidroxilo por molécula, siendo especialmente adecuados los trioles en técnicas de moldeo por inyección.

15 Así, en la preparación de elastómeros y espumas por colada, se usa preferiblemente un diol polímero con un peso molecular entre 500 y 2.500. Para composiciones para moldeo por inyección se prefiere el uso de un triol polímero con un peso molecular entre 2.500 y 10.000, más particularmente entre 4.000 y 8.000.

20 Polioles polímeros adecuados incluyen los polioxi alcoholenglicoles compuestos por unidades de oxialcoholeno  $C_2-C_4$ , por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol, polilitetrametilenglicol y copolímeros al azar o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, poliacetona-polioles derivados de una lactona  $C_5-C_{12}$ , según se puede obtener polimerizando caprolactona, valerolactona u oenanolactona en presencia de un iniciador polifuncional, poliésteres terminados en dihidroxilo, poliacrilatos, que contienen grupos

1 - polihidroxiilo, polímeros de injerto que contienen grupos hi  
droxiilo y que contienen cadenas polímeros basadas en, por  
ejemplo, acrilonitrilo, estireno o combinaciones de ellos,  
y productos de adición de óxido de etileno u óxido de propi  
5 leno con un compuesto hidroxílico polifuncional, y preferi-  
blemente trifuncional, por ejemplo glicerina o trimetilol-  
propano. Los poliésteres que se pueden usar como polioles  
polímeros se pueden obtener haciendo reaccionar uno o más  
ácidos carboxílicos  $C_4-C_{12}$ , alifáticos y/o aromáticos, por  
10 ejemplo, ácido adípico, ácido acelaico, ácido ftálico o  
ácido tereftálico, con uno o más dioles  $C_2-C_{12}$  alifáticos  
y/o cicloalifáticos, por ejemplo etilenglicol, dietilengli-  
col, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol o 1,4-  
-(hidroximetil)-ciclohexano, en proporciones que den poli-  
15 ésteres terminados en dihidroxilo.

En algunas realizaciones de la invención se usa  
un diol de bajo peso molecular, que puede actuar como alar-  
gador de cadena, además del poliol polímero, es decir, com-  
puestos dihidroxílicos que tienen un peso molecular entre  
20 60 y 200. Son ejemplos los dioles alifáticos no ramificados  
por ejemplo etilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol,  
dioles ramificados, por ejemplo 1,2-propilenglicol y 2,2-di-  
metil-1,4-butanodiol, polialcohilenglicoles de bajo peso mo-  
lecular, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, o dio-  
25 les cicloalifáticos tales como 1,4-(hidroximetil)-ciclohexa-  
no o bis-hidroximetil-hidroquinona. Preferiblemente, el  
diol de bajo peso molecular usado es un diol alifático con  
2-6 átomos de carbono. En cuáles casos se aplica un diol de  
bajo peso molecular, y en qué cantidades, se explicará más  
adelante.

1                    Entre los poliisocianatos usados en el procedimien  
to de la invención se incluyen diisocianatos aromáticos,  
alifáticos o cicloalifáticos en forma pura o cruda, por  
ejemplo toluendiisocianatos, 4,4'-diisocianatodifenilmeta-  
5 no, poliarilen-polifenil-isocianatos, isoforonadiisocianato  
y hexametilendiisocianato. Si se hace uso de un poliisocia-  
nato crudo que contenga por término medio más de dos grupos  
isocianato en la molécula, se puede disminuir la cantidad  
de agente de reticulación. También son adecuados los isocia-  
10 natos polifuncionales obtenidos por trimerización catalíti-  
cos de un diisocianato, o reacción de un mol de un compues-  
to trihidroxílico o agua con tres moles de un diisocianato.  
Se usa una cantidad de diisocianato tal que la proporción  
global NCO/OH es 1,00:1 a 1,05:1, por ejemplo aproximadamen-  
15 te 1:1.

Usualmente se utilizan uno o más catalizadores  
que aceleran la reacción del isocianato, por ejemplo los  
compuestos poliamino, por ejemplo trietilendiamina, y com-  
puestos que contienen estaño, por ejemplo diacetato o dilau-  
20 rato de dibutilestaño.

Además, pueden estar presentes los aditivos usual-  
mente utilizados, tales como agentes de desprendimiento,  
cargas, pigmentos, extintores de llama y, si se está prepa-  
rando poliuretano microcelular, agentes de expansión y ten-  
sioactivos.  
25

La invención se refiere particularmente a poliure-  
tanos elastómeros sólidos y poliuretanos microcelulares.

Los elastómeros de poliuretano se pueden preparar  
mezclando el poliisocianato, componente de diol polímero,  
agente de reticulación y catalizador, y endureciéndolos a  
30

1 -temperatura elevada, por ejemplo entre 75°C y 150°C, prefe-  
riblemente entre 100°C y 125°C, en un molde preferiblemente  
precalentado. También se puede convertir primero el poliiso-  
cianato y poliol polímero, y opcionalmente parte del isocia-  
5 nurato triol, a una proporción NCO/OH de al menos 2:1, en un  
prepolímero que contiene grupos isocianato, y mezclar luego  
este prepolímero con los otros componentes de la reacción.  
Para tales prepolímeros se prefiere el uso de un diol polí-  
mero con un peso molecular entre 600 y 2.000. Además, se pue-  
10 de convertir previamente el tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocia-  
nurato, o su derivado etoxilado, en un prepolímero haciendo  
reaccionar al mismo con el poliisocianato. En la prepara-  
ción de los elastómeros de poliuretano no se usa nada, o só-  
lo una pequeña cantidad, de diol de bajo peso molecular. La  
15 proporción entre los grupos hidroxilo derivados del diol de  
bajo peso molecular y los grupos hidroxilo derivados del po-  
liol polímero es preferiblemente menor que 0,5:1. Para obte-  
ner una densidad favorable de reticulación, la proporción  
entre los grupos hidroxilo derivados del isocianurato triol  
20 y los grupos hidroxilo derivados del (de los) otro(s) compo-  
nente(s) polihidroxílico(s) es preferiblemente entre 1:1 y  
3,5:1.

En otro método para efectuar la invención, los di-  
versos componentes se hacen reaccionar en una o más etapas  
25 en presencia de una cantidad relativamente pequeña de agen-  
te de expansión. Esto da como resultado la producción de  
una espuma de poliuretano microcelular. Las proporciones y  
las condiciones de reacción se eligen de manera que la espu-  
ma tiene una densidad de al menos 200 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemen-  
te más de 400 kg/m<sup>3</sup>. En la mayoría de los casos, la canti-

1 -dad de agente de expansión es entre 2 y 10% ex. pesc, calcu-  
lado en base a la cantidad total de reaccionantes. El agen-  
te de expansión puede ser cualquiera de los compuestos habi-  
tualmente usados para tal fin, que forme gas bajo las condi-  
5 ciones de reacción. Los mejor conocidos son los compuestos  
que comprenden 1-3 átomos de carbono, que contienen cloro  
y/o flúor. Además, se prefiere añadir uno o más de los ten-  
sioactivos usuales, en particular polímeros mixtos de sili-  
cona, en cantidad entre 0,1 y 5% en peso.

10 En la preparación de espuma de poliuretano micro-  
celular, se ha hallado que el uso de tris-( $\beta$ -hidroxipro-  
pil)-isocianurato o su derivado etoxilado produce una venta-  
ja adicional, concretamente una mejor utilización del agen-  
te de expansión. En consecuencia, sólo se necesita usar can-  
15 tidades relativamente pequeñas de agente de expansión. El  
uso de un diol de bajo peso molecular es ventajoso en la  
preparación de espuma de poliuretano microcelular. En este  
caso, se usa preferiblemente una cantidad de diol de bajo  
peso molecular tal que la proporción entre los grupos hidro-  
20 xilo derivados de este diol y los grupos hidroxilo deriva-  
dos del poliol polímero sea entre 0,5:1 y 3,0:1, más en par-  
ticular entre 0,1:1 y 2,0:1. Además, la densidad de reticu-  
lación puede ser algo menor que en los elastómeros de poliu-  
retano. En este caso, es preferible aplicar una proporción  
25 entre 0,8:1 y 2,5:1, más en particular entre 1,0:1 y 2,0:1,  
entre los grupos hidroxilo derivados del isocianurato triol  
y los grupos hidroxilo derivados del (de los) otro(s) compo-  
nente(s) hidroxílico(s). Las espumas de poliuretano microce-  
lular se pueden preparar mezclando todos los componentes y  
expandiéndolos luego y endureciéndolos en un molde, calenta

1 do o sin calentar. Otro método bueno es hacer reaccionar  
primero el poliol polímero, y opcionalmente parte de la can-  
tidad total de agente de reticulación, con una cantidad en  
exceso de poliisocianato, y añadir luego la cantidad restan-  
5 te de agente de reticulación, diol de bajo peso molecular,  
y otros aditivos.

En composiciones de reacción-moldeo por inyección,  
es ventajoso el uso del isocianurato triol etoxilado y de  
un triol de alto peso molecular. En estas composiciones, la  
10 proporción entre los grupos hidroxilo derivados del poliol  
polímero y los derivados del isocianurato triol es entre  
0,1:1 y 1:1, preferiblemente entre 0,25:1 y 0,9:1.

Según la práctica usual, todos los componentes  
han de estar exentos de agua, y las diversas reacciones se  
15 efectúan con exclusión de agua en tanta medida como sea po-  
sible, a no ser que el agua esté presente intencionadamente  
como agente de expansión.

La invención se explicará mediante los siguientes  
ejemplos, sin estar restringida a ellos.

20 Ejemplo I

Se preparó espuma de poliuretano microcelular, de  
la siguiente manera.

Se preparó un componente de isocianato haciendo  
reaccionar durante 3 horas, bajo nitrógeno y a una tempera-  
25 tura de 70°C, toluendiisocianato (80% de compuesto 2,4 y  
20% de compuesto 2,6), poli-(oxitetrametilen)-glicol con un  
peso molecular de 2062, y tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianu-  
rato (denominado en lo sucesivo THPIC-13). Se preparó un  
componente hidroxílico mezclando THPIC-13 con 1,4-butanodiol  
30 a 100°C. Luego se mezclaron los dos componentes, y se incor-  
27039

1 poraron en la mezcla una preparación de silicona tensioacti  
va (DC-190 de Dow Corning EE.UU.),  $\text{CCl}_3\text{F}$  como agente de ex-  
pansión, y trietilendiamina (solución al 20% en dimetilami-  
noetanol).

5 La mezcla se transfirió a un molde y se calentó  
durante 12 horas a  $100^\circ\text{C}$ . Luego se acondicionó cada produc-  
to durante al menos 24 horas, a  $20^\circ\text{C}$  y humedad relativa del  
50%.

Las cantidades usadas fueron:

10	Composición	A	B
	THPIC-13	440	330
	diol polímero	} componente de NCO	2062,5
	TDI		
	THPIC-13	} componente de OH	396
15	1,4-butanodiol		
	componente de NCO	164	169,3
	componente de OH	25	21
	DC-190	2	2
	$\text{CCl}_3\text{F}$	10	10
20	catalizador	0,02	0,02 (B-1) o 0,05 (B-2)

### Ejemplo II

25 De la manera descrita en el ejemplo I se prepara-  
ron las espumas C y D de poliuretano microcelular. En ambos  
casos, el componente de isocianato usado era un producto de  
isocianato a base de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (P-90,  
de Davidson Rubber, EE.UU., contenido de NCO 22,8%, índice  
equivalente 184,2). La espuma D está fuera del ámbito de la  
invención, ya que contenía como agente de reticulación un  
aducto de trimetilolpropano-óxido de propileno (Pluracol-TP

1 -340, de BASF-Wyandotte, EE.UU.. índice equivalente 101).

Las cantidades usadas fueron:

	Composición	C	D
	THPIC-13	330	-
5	Pluracol TP-340	-	303
	diol polímero	1031,2	1031,2
	1,4-butanodiol	67,5	67,5
	componente de OH	111,7	109,6
	P-90 (isocianato)	83,2	83,2
10	DC-190	2,0	2,0
	CCl <sub>3</sub> F	10,0	10,0
	catalizador	-	-

15 Las espumas de poliuretano microcelular obtenidas como se ha descrito en los ejemplos I y II se sometieron a un cierto número de ensayos. Los métodos de ensayo se describen en otros lugares. Los resultados se han compilado en la tabla 1.

20 La comparación de los productos C y D muestra que la aplicación de THPIC-13 conduce a un producto mejor. Los productos B-1 y B-2 difieren en que B-1 se endureció en un molde precalentado, B-2 en un molde frío. La espuma B-2 tenía una piel ligeramente mejor.

25

1

TABLA 1

	espuma	A	B-1	B-2	C	D
	densidad, kg/m <sup>3</sup>	439	472	493	408	469
5	dureza, Shore A	83	60	60	83	75
	elasticidad, Bashore	27	27	27	29	22
	resistencia a la tracción, N/mm <sup>2</sup>	3,58	2,48	2,54	3,79	2,13
	alargamiento, %	130	190	190	80	150
10	resistencia al desgarramiento, mNm	525	438	490	613	525
	resistencia a la compresión, N/mm <sup>2</sup>					
	a 10% de deflexión	1,44	0,47	0,49	1,84	0,43
	a 25% de deflexión	1,86	0,75	0,74	2,13	0,74
	a 50% de deflexión	3,46	1,48	1,44	3,49	1,55
15	resistencia a la compresión tras envejecimiento húmedo, % de diferencia					
	a 10% de deflexión	-3	-21	-22	+9	-6
	a 25% de deflexión	-2	-20	-22	+9	+1
	a 50% de deflexión	-5	-13	-16	+14	+12
20	resistencia a la compresión tras envejecimiento seco, % de diferencia					
	a 10% de deflexión	+19	-12	-6	+29	0
	a 25% de deflexión	+19	-11	+1	+32	+4
	a 50% de deflexión	+14	0	+12	+36	-3

25

Ejemplo III

Se preparó un cierto número de elastómeros de poliuretano mezclando un diol polímero, a 140°C, con un agente de reticulación, y mezclando luego un poliisocianato (P-90, igual que se usó en el ejemplo II). Luego se mezcla

1 ron un catalizador de amina (PC-41 de Abbott Laboratories, EE.UU.) y dilaurato de dibutilestaño, y el endurecimiento se efectuó durante 30 minutos en una prensa y durante 12 horas en un horno.

5 Las cantidades usadas se muestran en la tabla 2.

El NIAX-34-28 es un poliol (de Union Carbide, EE.UU.) que contiene unidades de estireno y de acrilonitrilo, y que tiene un índice equivalente de 2040 y un índice de OH de 27,5. El Pluracol P-380 (BASF-Wyandotte) es un poliol que tiene un índice equivalente de 2235 y un índice de OH de 25,1. El THPIC-16 es un producto de adición de 6 moles de óxido de propileno y un mol de ácido cianúrico, que tiene un índice de hidroxilo de 376 y un índice equivalente de 149,2.

15 Todos los elastómeros se acondicionaron durante al menos una semana a 20°C y humedad relativa del 50%, tras lo cual se determinó un cierto número de propiedades mecánicas a temperatura ambiente y temperatura elevada. Los resultados se han compilado en las tablas 3 y 4. En general, los elastómeros preparados con THPIC-13 (4-1 a 4-4 y 4-8 a 4-12) tienen características ligeramente mejores. En todos los casos, los elastómeros muestran resultados muy buenos en el ensayo de pandeo.

25

30

27039

1

TABLA 2

Elas tóme ro	NIAK-34-28	Pluracol P-380	THPIC-13	THPIC-16	P-90	Cat. de amina	Cat. de estaño	
5	4-1	200	-	20	-	52,75	0,3	0,02
	4-2	200	-	20	-	78,36	0,5	0,02
	4-3	200	-	30	-	69,29	0,3	0,02
	4-4	200	-	30	-	98,99	0,5	0,02
10	4-5	200	-	-	20	43,14	0,3	0,02
	4-6	200	-	-	20	61,63	0,5	0,02
	4-7	200	-	-	30	56,39	0,3	0,02
	4-8	200	-	-	30	80,55	0,5	0,02
	4-9	-	200	20	-	51,14	0,3	0,02
15	4-10	-	200	20	-	73,05	0,5	0,02
	4-11	-	200	30	-	68,28	0,3	0,02
	4-12	-	200	30	-	97,55	0,5	0,02
	4-13	-	200	-	20	42,13	0,3	0,02
	4-14	-	200	-	20	60,19	0,5	0,02
20	4-15	-	200	-	30	54,77	0,3	0,02
	4-16	-	200	-	30	78,26	0,5	0,02

TABLA 3

elastómero	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	
25	dureza, Shore D	35	38	42	55	26	38	32	50
30	resistencia a la trac- ción a 25°C, N/mm <sup>2</sup>	11,99	10,22	16,15	20,06	10,57	6,94	12,84	10,15

30

27039

TABLA 3  
(continuación)

1									
5	resistencia a la tracción a 150°C, N/mm <sup>2</sup>	1,97	1,68	1,60	2,41	1,84	2,03	1,61	1,97
	módulo de elasticidad a 50%, N/mm <sup>2</sup>	2,57	4,99	6,07	14,59	1,81	3,26	2,22	4,88
	resistencia de rotura, N/mm <sup>2</sup>	11,99	10,22	16,15	20,06	10,57	6,94	12,84	10,15
10	alargamiento a 25°C, %	243	152	235	100	335	165	306	116
	pandeo a 25°C, cm	3,93	3,48	2,23	0,004	4,28	2,56	4,07	2,50
	pandeo a 120°C, cm	5,71	5,43						

15 TABLA 4

	elastómero	4-9	4-10	4-11	4-12	4-13	4-14	4-15	4-16
	dureza, Shore D	18	28	30	36	16	25	22	33
20	resistencia a la tracción a 25°C, N/mm <sup>2</sup>	3,44	6,91	6,03	5,88	2,02	3,35	3,31	3,38
	resistencia a la tracción a 150°C, N/mm <sup>2</sup>	1,07	1,69	1,39	1,90	1,08	1,74	1,50	1,84
25	módulo de elasticidad a 50%, N/mm <sup>2</sup>	1,07	3,35	3,35	4,63	0,69	1,44	1,56	2,88
	resistencia de rotura, N/mm <sup>2</sup>	3,44	6,91	6,03	5,88	2,02	3,35	3,31	3,38
	alargamiento a 25°C, %	280	160	131	100	223	130	150	57
	pandeo a 25°C	5,54	2,32	1,35	1,86	6,30	2,64	2,88	1,97
30	pandeo a 120°C	5,64	4,83	3,98	2,97	6,61	4,05	5,06	4,57

1 Ejemplo IV

5 Se preparó un cierto número de elastómeros de poliuretano preparando primero un prepolímero con 2 moles de diisocianato y 1 mol de diol polímero, haciendo reaccionar durante 3 horas bajo nitrógeno a 70°C. Luego se mezcló intensamente una cantidad de prepolímero, a 100°C, con la cantidad equivalente de tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato (THPIC-13), y después de desgasificar y añadir un catalizador (dilaurato de dibutilestaño) se transfirió la mezcla a 10 un molde precalentado, tratado con un agente de desprendimiento. Mientras se elevaba lentamente la presión a 700 barías, la mezcla se calentó durante 30 minutos a 100°C (elastómeros con MDI) o 110°C (elastómeros con TDI), y luego se siguió endureciendo en un horno a 100°C durante 10 y 4 ho- 15 ras, respectivamente. Los dioles polímeros usados fueron poli-(oxitetrametilen)-glicoles que tenían pesos moleculares de 980 (Polymeg 1000 de Quaker Oats, EE.UU.) y 662 (Polymeg 650), un policaprolactona-diol que tenía un peso molecular de 1958 (Niax D-560 de Union Carbide, EE.UU.), y un poliester-glicol que tenía un peso molecular de 2000 (Multrathane R-144 de Mobay, EE.UU.). Los diisocianatos usados fueron toluendiisocianato (TDI, 80% de 2,4 y 20% de 2,6) y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).

25 Todos los elastómeros se acondicionaron durante al menos una semana a 20°C y humedad relativa del 50%. Después se determinó un cierto número de propiedades mecánicas y físicas. Los resultados de esta determinación se han compilado en la tabla 5.

30 Nota: En todos los experimentos descritos en todos los ejemplos se aplicó erróneamente un índice equivalen

1 te de 110 en vez de 101, para el THPIC-13. En consecuencia, en todos los casos se usó un pequeño exceso de grupos hidroxilo. Aunque así se indujo un endurecimiento ligeramente insuficiente, las propiedades de todos los productos fueron satisfactorias.

5 TABLA 5

elastómero	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
Polymeg 1000	x				x		
10 Polymeg 650		x					
Niax D-560			x			x	
Multrathane R-144				x			x
TDI	x	x	x	x			
15 MDI					x	x	x
dureza, Shore A	62	66	57	59	68	58	60
resistencia a la tracción a 25°C, N/mm <sup>2</sup>	10,51	27,00	20,33	21,78	22,20	18,59	22,21
20 resistencia a la tracción tras envejecimiento húmedo	16,80	33,00	22,41	33,01	22,20	17,99	25,48
resistencia a la tracción tras envejecimiento seco	14,03	24,39	16,24	24,40	21,26	18,63	26,08
25 resistencia al desgarramiento, mNm	420	2452	525	1296	770	297	525
elasticidad, Bashore	13	25	53	55	18	36	33
30 módulo a 100%, N/mm <sup>2</sup>	1,86	3,58	1,00	2,20	2,41	1,52	1,45

TABLA 5  
(continuación)

módulo a 300%, N/mm <sup>2</sup>	6,40	26,90	2,41	5,79	11,65	3,31	4,82
TGA, pérdida de peso de:							
5% a °C	303	302	307	310	326	329	328
10% a °C	315	317	326	326	338	342	338
20% a °C	328	333	345	353	350	365	366

Ejemplo V

De la manera descrita en el ejemplo III se prepararon dos elastómeros de poliuretano a partir de poli-(oxi-tetrametilen)-glicol que tenía un peso molecular de 2062, toluendiisocianato, y THPIC-13 (elastómero 6-U), o bien, para comparación y cayendo fuera del ámbito de la invención, trimetilolpropano, como agente de reticulación (elastómero 6-V).

Las propiedades se muestran a continuación:

elastómero	6-U	6-V*
resistencia a la tracción, N/mm <sup>2</sup>	12,40	6,89
resistencia al desgarramiento, mNm	700	175
alargamiento, %	620	400

\* no según la invención

Ejemplo VI

Se preparó un cierto número de elastómeros de poliuretano mezclando un triol de alto peso molecular con un triol que contenía un grupo isocianurato, un catalizador, y en algunos experimentos con butanodiol. Las mezclas se desgasificaron bajo vacío, y subsiguientemente se añadió el

1 isocianato con mezclado intensivo. Las mezclas se endurecie  
ron durante 30 minutos en un molde de acero precalentado a  
100°C. Luego se desprendieron del molde las piezas moldea-  
das, y se sometieron a más endurecimiento durante 6 horas a  
5 100°C. Las muestras a usar para medir las propiedades físi-  
cas se acondicionaron durante 7 días a temperatura ambiente  
y humedad relativa del 50%. El triol de alto peso molecular  
era un polioxipropilentríol con grupos oxietileno termina-  
les, injertado con estireno y acrilonitrilo. El peso molecu-  
lar era 5968,1, el peso equivalente 1989,4, y el índice de  
10 hidroxilo 28,2. El polioli que contenía el grupo isocianurato  
era tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato (THPIC-13) o un pro-  
ducto de adición de óxido de etileno con este polioli (THEPIO).  
Este último polioli tenía un peso molecular de 476,4, un pe-  
so equivalente de 155,8, y un índice de hidroxilo de 360.  
15 El poliisocianato era el P-90 también usado en el ejemplo  
IV, que se añadió en tal cantidad que la proporción NGO/OH  
era 1,05.

20 Los catalizadores usados fueron 0,0075% en peso  
de una amina terciaria (Polycat 41) y 0,1% en peso de dilau-  
rato de dibutilestaño.

TABLA 6

Experimento nº	1	2	3	4
25 triol de alto peso mo-	85	85	85	85
THPIC-13	15	7,5	-	-
THPIC-13 OE	-	-	15	7,5
butanodiol	-	7,5	-	7,5
30 dureza, Shore A	92	96	83	95

TABLE 6  
(continuación)

Experimento n°	1	2	3	4
5 dureza, Shore D	51	62	33	54
resistencia a la tracción, N/mm <sup>2</sup>	14,0	22,2	11,3	20,1
alargamiento, %	170	220	205	240
módulo de elasticidad a 100%, N/mm <sup>2</sup>	8,4	12,1	5,1	8,8

Ejemplo VII

Se preparó un cierto número de elastómeros usando tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato etoxilado (THEPIC) como isocianurato-triol. Este producto tiene un peso molecular de 467,4 y un peso equivalente de 155,8.

Los elastómeros se prepararon por una técnica de colada a mano. El THEPIC se mezcló con un poliol polímero, y la mezcla se sometió a vacío para eliminar el aire atrapado y la humedad. Luego se añadió la cantidad apropiada de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) para formar un prepolímero. Este prepolímero se mezcló luego con butanodiol, y la mezcla se introdujo por colada en un molde, se curó en el molde a 100°C durante 30 minutos, y se sometió a curado posterior durante 16 horas a 100°C. Las muestras se acondicionaron durante 7 días a 25°C y humedad relativa del 50%, antes de ensayar. Los resultados se reúnen en la tabla 7.

Los componentes usados fueron:

Experimento 8-1: prepolímero usando 3 moles de MDI, 1 equivalente de THEPIC y 2 equivalentes de poli-(oxitetrametilen)-glicol que tenía un

1 peso molecular de 980 y un peso equivalen-  
te de 490. Se usó una cantidad de butano-  
diol que producía una proporción NCO/OH de  
1,05.

5 Experimento 8-2: prepolímero usando 4 moles de MDI, 2 equi-  
valentes de THEPIC y 2 equivalentes del  
mismo poli-(oxitetrametilen)-glicol, cura-  
do con butanodiol a una proporción NCO/OH  
de 1,05.

10 Experimento 8-3: prepolímero usando 3 moles de MDI, 1 equi-  
valente de THEPIC y 2 equivalentes de un  
poliester-glicol con peso molecular de  
2000 y peso equivalente de 1000 (Multratha  
ne R-144 de Mobay Chemical Corp.). De nue-  
vo, el prepolímero se curó con butanodiol  
a una proporción NCO/OH de 1,05.

15 Experimento 8-4: prepolímero usando 4 moles de MDI, 2 equi-  
valentes de THEPIC y 2 equivalentes del  
mismo poliester-glicol, curado con butano-  
diol a una proporción NCO/OH de 1,05.

20

TABLA 7

elastómero	8-1	8-2	8-3	8-4
dureza, Shore A	85	96	75	73
25 resistencia a la trac- ción a 25°C, N/mm <sup>2</sup>	31,9	32,1	26,8	30,8
módulo a 100%, N/mm <sup>2</sup>	2,83	10,2	1,8	2,1
módulo a 300%, N/mm <sup>2</sup>	11,3	-	5,3	7,5
alargamiento, %	380	280	600	500

27039

1

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Un método de obtención de un poliuretano reticulado haciendo reaccionar un poliisocianato, y uno o más polioles, junto con al menos un compuesto trihidroxílico como agente de reticulación, si se desea en presencia de un catalizador y otros aditivos usuales, caracterizado porque al menos parte de dichos polioles está proporcionada por un compuesto de polioliol polímero que tiene un peso molecular entre 500 y 10.000, y dicho compuesto trihidroxílico usado como agente reticulador es tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato o un tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato etoxilado, y las cantidades de dicho tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato y el total de dicho(s) polioliol(es) son tales que la proporción entre grupos hidroxilo derivados de dicho tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato o su derivado etoxilado y los grupos hidroxilo derivados del total de dicho(s) polioliol(es) es entre 0,5:1 y 5:1.

2<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde una parte de dicho(s) polioliol(es) está proporcionada por un dioliol de peso molecular entre 60 y 200, y las cantidades de dicho dioliol y dicho polioliol polímero son tales que la proporción entre los grupos hidroxilo derivados de dicho dioliol y los grupos hidroxilo derivados de dicho polioliol polímero es hasta 5:1.

30

27039

1 3<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup> o reivindi-  
cación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción entre los gru-  
pos hidroxilo derivados del tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocia-  
nurato o su derivado etoxilado y los grupos hidroxilo deri-  
5 vados del (de los) poliol(es) total(es) es entre 0,8:1 y  
3,5:1.

10 4<sup>a</sup>.- Método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque dicho poliol polímero es  
uno o más polioles del grupo de polioxialcohileno-glicoles  
que contienen unidades oxialcohileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, productos de  
adición de un óxido de alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> con un compuesto trihi-  
droxílico, polilactona-dioles y -trioles derivados de lacto-  
15 nas C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, poliésteres terminados en hidroxilo, poliacrila-  
tos que contienen grupos hidroxilo y polímeros de injerto  
que contienen grupos hidroxilo, que contienen cadenas basa-  
das en acrilonitrilo y/o estireno.

20 5<sup>a</sup>.- Método según cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se prepara un poliuretano  
elastómero usando un poliol polímero que tiene un peso mole-  
cular entre 500 y 2500.

25 6<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracteri-  
zado porque se prepara un poliuretano elastómero usando una  
cantidad tal de tris-( $\beta$ -hidroxipropil)-isocianurato, o su  
derivado etoxilado, que la proporción entre los grupos hi-  
droxilo derivados del isocianurato-triol y los grupos hidro-  
xilo derivados de los otros polioles es entre 1,0 y 3,5, y  
la cantidad de diol de bajo peso molecular tal que la pro-  
porción entre los grupos hidroxilo derivados de este diol,  
y los grupos hidroxilo derivados del poliol polímero, es  
30 0:1 a 0,5:1.

1                   7ª.- Método según las reivindicaciones 1ª-4ª, ca-  
racterizado porque se prepara un poliuretano microcelular  
reticulado que tiene una densidad de al menos  $200 \text{ kg/m}^3$ ,  
efectuando la reacción en presencia de un agente de expan-  
5                   sión, usando un valor entre 0,5:1 y 3,0:1 para la propor-  
ción entre grupos hidroxilo derivados del diol de bajo peso  
molecular y grupos hidroxilo derivados del poliol polímero,  
y un valor entre 0,8:1 y 2,5:1 para la proporción entre gru-  
pos hidroxilo derivados del isocianurato-triol y grupos hi-  
droxilo derivados de los polioles totales.

10                   8ª.- Método según la reivindicación 7ª, caracte-  
rizado porque se prepara un poliuretano microcelular reticula-  
do que tiene una densidad de al menos  $400 \text{ kg/m}^3$ .

15                   9ª.- Método según las reivindicaciones 7ª u 8ª,  
caracterizado porque se aplica un valor entre 1,0:1 y 2:1  
para la proporción entre grupos hidroxilo derivados del  
diol de bajo peso molecular y grupos hidroxilo derivados  
del poliol polímero, respectivamente, y se aplica un valor  
entre 1,0:1 y 2,0:1 para la proporción entre grupos hidroxi-  
20                   lo derivados del isocianurato-triol y los grupos hidroxilo  
derivados del poliol polímero y diol de bajo peso molecu-  
lar, respectivamente.

25                   10ª.- Método según las reivindicaciones 1ª-4ª, ca-  
racterizado porque el poliol polímero es un compuesto trihi-  
droxílico polímero que tiene un peso molecular entre 2500 y  
10.000, y porque la cantidad de isocianurato-triol es tal  
que la proporción entre grupos hidroxilo derivados del com-  
puesto trihidroxílico polímero y grupos hidroxilo derivados  
del isocianurato-triol es entre 0,1:1 y 1,01:1.

11ª.- Método según la reivindicación 10ª, caracte

1 rizado porque se usa un compuesto trihidroxílico polímero  
que tiene un peso molecular entre 4.000 y 8.000.

12<sup>a</sup>.- Un método de obtención de un poliuretano re-  
ticulado.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 03.ABR.1979

10

P.A.

Alberto de Mizaburu  
Por Poder

15

20

25

27039

F C M