

Tecnología de poliuretanos

Ing. George Cotter *

RESUMEN

Este artículo presenta una introducción al tema de los poliuretanos con el fin de dar una visión general al no-especialista en este campo. Se discuten los usos, tipos y química básica de los poliuretanos, se describen algunos detalles de las espumas, recubrimientos (lacas, adhesivos) y elastómeros. También se dan recomendaciones para el manejo de isocianatos.

Finalmente se incluye información sobre mercados de estos productos.

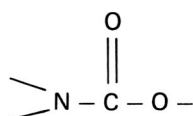
USOS Y TIPOS

Pocos compuestos macromoleculares tienen una versatilidad tan extraordinaria como los poliuretanos: su gama abarca recubrimientos, pinturas, adhesivos y lacas; espumas rígidas y flexibles; elastómeros de moldeo, de molienda y termoplásticos; fibras elásticas, y aplicaciones diversas.

Encontramos, de esa manera, que los poliuretanos son ampliamente usados en la industria de la construcción, del automóvil, de prendas de vestir, del calzado y en mueblería.

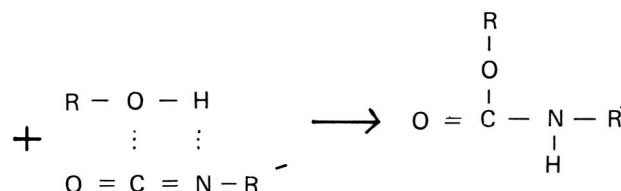
QUIMICA BASICA DE LOS POLIURETANOS

No existe un solo modelo molecular para describir totalmente las distintas estructuras que presentan los diversos tipos de poliuretanos (13, 21). Lo único que se encuentra en común es la presencia del grupo uretano, el que, sin embargo, puede entrar como componente minoritario dentro de una estructura diversa que abarque ésteres, éteres, ureas y otros compuestos químicos.



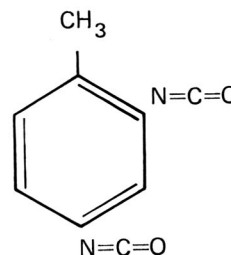
*Director del Laboratorio de Investigación y Desarrollo, Kativo Chemical Industries S.A., San José, Costa Rica.

Los uretanos provienen de la reacción entre una molécula de isocianato y un compuesto hidroxilo:



Reacción entre una molécula de isocianato y un compuesto hidroxilo.

Si hacemos reaccionar una molécula de diisocianato con un diol o poliol, abrimos el camino para la formación del polímero. Normalmente, las reacciones de interés tecnológico ocurren entre diisocianatos y compuestos hidroxilos polifuncionales (6, 14, 17). De los isocianatos el más empleado es el toliendiisocianato (TDI), del que existen varios isómeros.



TDI: Tolilendiisocianato

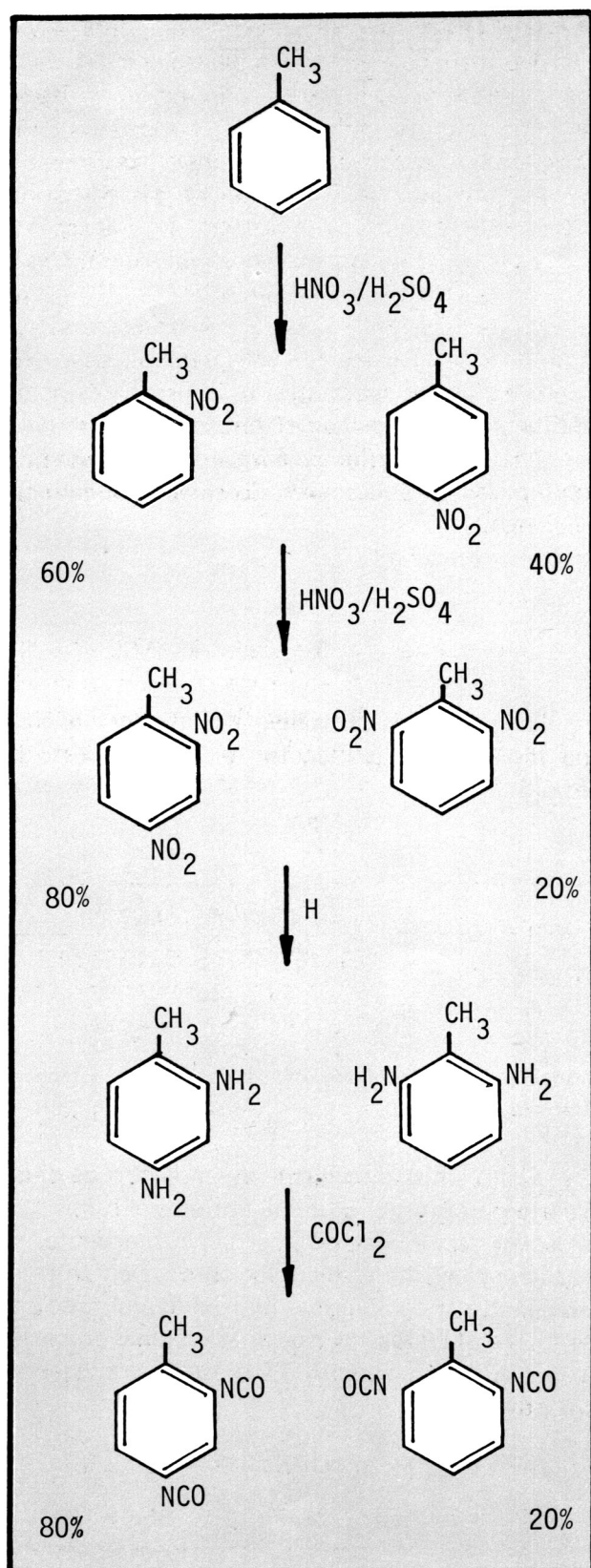


FIGURA 1. Síntesis de tolilendi-isocianato. (TDI)

La síntesis del tolilendiisocianato se inicia a partir de tolueno, mediante una nitración doble seguida posteriormente de una reducción a la diamina, y finalmente a través de una fosgenación para dar el compuesto diisocianato, como se indica en la Figura 1.

En relación con la parte concerniente al compuesto polihidroxilo, típicamente se prefieren los poliésteres y los poliéteres.

Las reacciones fundamentales de los uretanos ocurren precisamente a través del grupo reactivo $-N=C=O$ del isocianato y del $-OH$ del poliol. Si en la molécula del polímero quedaran grupos isocianato que no hubieran reaccionado, podemos esperar reactividad de los mismos, razón por la que este tipo de reactantes deben protegerse de la humedad. Una forma de evitar este problema es bloquear dichos grupos con fenol o cresol, pudiendo ser liberados posteriormente mediante calor para completar la reacción en el momento deseado.

Historia

El primero en sintetizar una molécula de uretano fue el investigador Wurtz en 1847 (12), sin embargo, este descubrimiento permaneció latente prácticamente durante un siglo, hasta 1937 en que el profesor Otto Bayer y sus colaboradores iniciaron realmente la química de los poliuretanos, en lo que concierne a sus aplicaciones tecnológicas (22). Bayer trataba de encontrar un sustituto para la poliamida (Nylon) que había sintetizado con gran éxito comercial la du Pont. Su objetivo era la fabricación de fibras mediante el uso de un polímero que no estuviese cubierto por las patentes americanas.

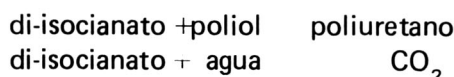
Bayer trabajaba en I.G. Farbenindustrie, la que estaba formada por varias grandes empresas químicas que fueron separadas después de la II Guerra Mundial, entre ellas la Farbenfabriken Bayer, la Hoechst y la BASF. Estas tres empresas, a través de la matriz citada, I.G. Farbenindustrie, habían vendido ya para el año 1880 la suma de mil millones de dólares (US\$ de 1880), (4).

A pesar de las decenas de bombardeos sufridos durante la guerra (la BASF fue bombardeada 65 veces y destruida en un 94%), para 1952 nuevamente la industria alemana había tomado la delantera en este campo.

En un principio Bayer no tuvo mucho éxito en alcanzar su objetivo de usar poliuretanos para fibras empleadas en la fabricación de medias de mujer, ya que si bien el producto tenía mayor resistencia a la humedad y a los ácidos, había dificultades en teñirlo y su textura era áspera. Sin embargo, de estas investigaciones surgió la industria de las espumas, cuyo líder ha sido Alemania.

Espumas

Las llamadas espumas de poliuretano son de dos tipos: rígidas y flexibles. En realidad lo único que varía entre ambas es el grado de reticulación o entrecruzamiento que exista (crosslinking). En la formación de dichas espumas se tienen dos reacciones simultáneas que proceden entre el di-isocianato (generalmente TDI) y el poliéster por un lado (reacción de reticulación), y la reacción del isocianato. Esto da origen al desprendimiento de gas:



La reacción de reticulación depende del grado

de funcionalidad del isocianato y del poliol. A mayor densidad del entrecruzamiento, mayor densidad de la espuma. Por otro lado, como se deduce de la ecuación, la adición de pequeñas cantidades de agua a la mezcla de di-isocianato y poliol se hace para provocar la formación de gas carbónico, que es el que produce la porosidad de la espuma.

Las espumas encuentran un enorme mercado en la construcción y en mueblería (12, 19). Generalmente en la industria de la construcción se emplean espumas rígidas que son preparadas de antemano, o bien aplicadas in situ. El uso fundamental es aislamiento térmico y acústico.

Las espumas flexibles igualmente encuentran gran aplicación para relleno de muebles, almohadas y colchones.

Recubrimientos.

A principios de la década de 1960 la ASTM catalogó los recubrimientos de poliuretano en cinco tipos, dos de ellos son de 2 componentes y tres de 1 componente. Algunas de las características de estos recubrimientos se mencionan en la *Figura 2*.

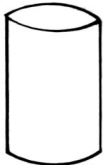
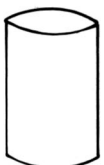
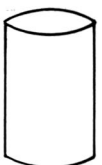
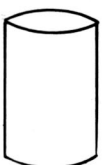
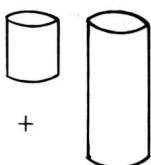
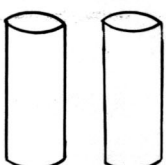
	UN COMPONENTE				DOS COMPONENTES	
Tipo	Modif. aceite	Curado/Humedad	Isoc. bloqueado	Laca Termoplástica	Prepolímero	Curado/Poliol
REACTIVIDADES	 + O ₂	 + H ₂ O	 + calor	 sistema no reactivo	 catalizador	 poliol + poliisocian.
Clase ASTM	ASTM 1	ASTM 2	ASTM 3	ASTM 6	ASTM 4	ASTM 5
Secado (horas)	0.5 – 4	depende de la humedad	depende de la temperatura	evaporación	0.5 – 2	2 – 12
Resistencia quím.	Buena	Buena	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Pigmentación	Difícil, pigm. secos	Normal	Normal	Normal	Difícil, pigm. secos	Debe pigmentarse el polioliol
Referencias	2, 15, 18, 20	1, 17, 18	6, 17	7, 8, 9, 10, 24	17, 21, 22	5, 17, 18

FIGURA 2. **Tipos de recubrimientos de poliuretano.** Con base en información publicada por T.C. Patton en "Paint Industry" en 1959, (Ref. 17), y actualizada a la fecha con las categorías ASTM. y referencias recientes.

Posteriormente fueron desarrolladas lacas termoplásticas de bajo contenido de sólidos, que han encontrado gran aplicación en el recubrimiento de telas. En este sentido estos acabados superan ampliamente a los de PVC. Este tipo de laca ha sido incluido recientemente en la clasificación ASTM, como tipo 6. (3).

Entre sus ventajas están un grosor de aplicación del orden de 0.05 mm (50 micrones). El PVC, por ejemplo, tiene un grosor de aplicación que oscila entre .08 y 1.3 mm. Esto se traduce no solamente en menor costo por m² sino en un tacto y apariencia mucho más natural que cualquier aplicación de PVC. (7, 8, 9, 10, 24).

Los adhesivos a base de poliuretano son, fundamentalmente, de tres tipos:

Tipo	Principales aplicaciones
Isocianato -poliol	Madera, plásticos, metales
Elastómeros solubles	Calzado
Poli-isocianatos	Hule, metales, vidrio

El área de adhesivos de poliuretano se espera que tenga un muy rápido desarrollo en la década actual.

Elastómeros

Los elastómeros del poliuretano son de tres tipos:

- a) de moldeo básicamente una mezcla líquida de bajo peso molecular que se vierte en un molde y se calienta, produciendo un sólido de alto peso molecular.
- b) de molienda empleados en la industria de substitutos del caucho, conforme con las técnicas convencionales de incorporación de aditivos y vulcanización, molido en dos rodillos, etc.
- c) termoplásticos elastómeros que muestran flujo a alta temperatura, o sea con plásticos. Pueden usarse con las técnicas de moldeo por inyección y extrusión.

También existen las llamadas fibras Spandex, producto de la reacción entre un di-isocianato y un diol de cadena lineal, que se hace reaccionar posteriormente con un glicol para extender la cadena lineal. Estas fibras son químicamente diferentes a aquellas con las que trabajó originalmente Bayer, que eran el producto de la reacción entre hexametilendi - isocianato y 1,4 butanediol, fundamentalmente. En el caso del Spandex, la cadena de polímero puede ampliarse también usando hidrazina. Estas fibras encuentran gran uso en vestidos de baño y prendas de ropa femenina.

Manejo de isocianatos

Durante la fabricación de poliuretanos, deben observarse estrictas medidas de seguridad en el manipuleo de los isocianatos en general, y del TDI en particular. Esta materia prima es altamente irritante y capaz de producir dermatitis y afecciones bronquiales, inclusive en exposiciones cortas y en cantidades pequeñas. Se recomienda seguir cuidadosamente las recomendaciones del fabricante, o bien las de la Manufacturers Chemist Association, en cuanto a ventilación, protección del personal, manipuleo y almacenamiento. El lector interesado puede consultar las referencias 26, 27 y 28.

Mercados

Se espera que el mercado de poliuretanos aumente rápidamente durante la década de 1981-1990 por dos razones importantes: la necesidad de conservar energía y la de producir artículos más duraderos y eficientes.

Para hacer frente a la primera necesidad es muy promisorio el empleo de espumas aislantes. Para atender a la segunda, entran en juego las características únicas de los poliuretanos, que los colocan a la cabeza de otros plásticos en resistencia al ataque químico y cambios de temperatura (12, 16, 17, 18).

La Upjohn Co. ha publicado recientemente (23) algunas cifras sobre la demanda esperada en poliuretanos. En algunas áreas, por ejemplo en resinas para adhesivos, se espera un crecimiento de cuatro veces el volumen actual en libras para finales de la década; en bases para alfombras y en la

industria del calzado, se espera que el volumen se duplique. Las cifras dadas por Upjohn para el mercado norteamericano, en millones de libras, son las siguientes:

	1980	1990
Calzado	37	79
Adhesivos	85	350
Alfombras	140	310

Si lo vemos por familias de productos, los datos aparecen en la *Figura 3*.

Finalmente, el crecimiento esperado en algunos países de América Latina para los primeros

cinco años de esta década, conforme lo reporta Chemical & Engineering News (25), aparece indicado en la *Figura 4*. Los mayores incrementos se espera que ocurran en los campos de la construcción, transporte y refrigeración.

Tomando en cuenta el crecimiento histórico relativamente reciente de los poliuretanos y con base en los factores citados anteriormente, cabe esperar que las proyecciones se cumplan a pesar de los aumentos que vendrán en el costo del tolueno y de otras materias primas claves usadas en su fabricación.

	1980	1990
Elastómeros	220	550
Recubrimientos	230	720
Espuma rígida	680	1620
Espuma flexible	1450	1980
Total	2580	4870

FIGURA 3. Demanda esperada de poliuretanos en millones de libras para el mercado americano, conforme pronósticos de Upjohn (23).

	1980	1983	1985	Crecimiento promedio anual 1980-85
Brazil	158.4	180.4	209.0	5.7
México	105.6	136.4	180.4	11.3
Argentina	52.8	61.6	70.4	5.9
Venezuela	50.6	72.6	92.4	12.8
Otros	61.6	79.2	96.8	9.5
Total L.A.	429.0	530.2	649.0	9.2

FIGURA 4. Demanda de poliuretano en millones de libras para Latino América, con base en información de Chem. Eng. News (25).

LITERATURA CONSULTADA

- 1.— Allied Chemical. "One-can moisture cured urethane coatings". **Boletín técnico Allied Chem.**, 79-493, 1962.
- 2.— Allied Chemical International. "Pigmentation of oil-based urethane coatings" **Boletín técnico TS-13**, 1963.
- 3.— ASTM. **1978 Annual book of standards**. Part 27, Standard D 16-75, 1978.
- 4.— BASF. **100 (i.e. Cien) años en el reino de la química**, Dusseldorf: Econ-Verlag, 1965.
- 5.— Bayer. "Formulaciones sugeridas para recubrimientos industriales, Desmodur-Desmophen". **Boletines técnicos Bayer Leverkusen RR 2282/1, RR2740/1, y RR 2765/1**, 1979.
- 6.— Bruins. **Polyurethane Technology**. New York: Interscience, 1969.
- 7.— Du Pont. "Anime extended urethane lacquers". **Boletín técnico du Pont HB 9 226**.
- 8.— Du Pont. "Moisture contamination in urethane lacquers". **Boletín técnico HE 2 237**.
- 9.— Du Pont. "Urethane lacquers based on Hylene W". **"Boletín técnico HB 8 225"**, 1968.
- 10.— "Estane Polyurethane Materials, resinas termoplásticas para recubrir telas". **Boletín técnico BF Goodrich Chemical Co., INT 20 69**, 1970.
- 11.— "Estane Polyurethanes, calandrado de termoplásticos". **Boletines técnicos TSR 73-04 y TF 116, BF Goodrich Chemical Co.**
- 12.— Gruber, H. "Recubrimientos de poliuretano en el sector de la construcción". Separata de revista **Kunststoffe in Bau**. 1er. trimestre, 1968.
- 13.— Kirk-Othmer. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2ed. Vol. 21, pp. 56 et seq. New York: Interscience, 1970.
- 14.— Lasovick, D. **Urethane Coatings**. Fed. Series on Coat. Tech., 15, 1970.
- 15.— Myers y Long. **Film Forming Compositions**, Vol. 1, Part 1, pp 435 et seq., New York: Marcel Dekker, 1967.
- 16.— Norden, R.B. "New urethane coatings: tops in resistance". **Chemical Engineering**, pp. 144. Feb. 9, 1959.
- 17.— Patton, T.C. "A survey of urethane coatings". **Paint Industry**. Sep 1959.
- 18.— Reichhold. "Polyurethane materials for chemical coatings". **Boletín técnico RCI**.
- 19.— Reichhold. Production and trouble shooting guide for molded rigid polyurethane foam furniture components. How to make decorative pieces with RCI Polytile polyurethane. Urethane foam equipment suppliers. **Boletines técnicos de Reichhold Chemicals, RCI White Plains**.
- 20.— Reichhold. "Urotuf oil modified one component polyurethane coating resins". **Boletín técnico RCI**, 1978.
- 21.— Saunders, K. J. **Organic Polymer Chemistry**. Boston: Chapman & Hall, 1973. cap. 14.
- 22.— Saunders y Frisch. **Polyurethanes Chemistry and Technology**. Part I. New York: Interscience, 1962.
- 23.— Upjohn. "Polyurethane 80". **Plastics World**, 38 (6): 19, June, 1980.
- 24.— "Urethanes in Coated Fabrics". **Journal of Coated Materials**. Conn: Technomic, 1973.
- 25.— "Uretanos, informe de mercados". **Chem. & Eng. News**, 58, (26): 12, June 30, 1980.
- 26.— Sax, N.I. **Dangerous Properties of Industrial Materials**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1975. pp. 40, 246 y 1176.
- 27.— Palm, R y Schweuke, W. "Problems of the environment and work protection". **Kunststoffe**. 70 (10): 53, 1980.
- 28.— Manufacturers Chemists Association. "Chemical Safety Data Sheet SD-73, Safe handling and use of TDI" Washington: M.C.A., 1971.