

314131



LL.

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A., de nacionalidad española, domiciliada en Avda. José Antonio, 654 - BARCELONA.

por:

"Procedimiento de obtención de elastómeros a base de poliésteres sintéticos modificados".

-----:000:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a.

La presente patente se refiere a un procedimiento de obtención de elastómeros a base de poliésteres sintéticos modificados y, más particularmente, se refiere a un procedimiento en que se hace reaccionar un poliéster con un exceso de di-
5 socioanato y, posteriormente, el poliéster modificado obtenido se hace reaccionar a su vez con un compuesto polifuncional



tal como agua, alcoholes polivalentes, aminas polivalentes o aminoalcoholes.

Es conocida la obtención de polímeros elásticos valiosos por reacción de poliésteres lineales con un exceso de diisocianato, y por la subsiguiente formación de enlaces transversales mediante grupos úrea. La introducción de grupos urea puede efectuarse, ya sea por reacción de un exceso de grupos isocianato con agua, por lo cual se produce dióxido de carbono, o por una simple reacción de adición con aminas o diaminas. Se cree que, simultáneamente con la introducción de la urea y la prolongación de las cadenas poliéster-isocianato, tiene lugar una reacción entre los grupos urea y los grupos isocianato no usados en la formación de úreas.

Las cadenas lineales producidas se enlazan transversalmente en un tiempo breve y los poliésteres pierden su carácter fusible. Aplicando un término usado en la industria de la goma, diremos que el producto se ha vulcanizado.

Los enlaces transversales dan lugar a productos desmenuzables que deben elaborarse en estructuras elastómeras en el término de unas pocas horas, antes de que alcancen el grado final de enlace transversal o vulcanización, estado que se consigue rápidamente debido a la elevada reactividad de los grupos isocianato en exceso. Si para la formación de los grupos urea se emplean diaminas, puede resultar completamente el proceso de conformación a no ser que se tomen precauciones especiales mediante una apropiada selección de los diisocianatos y diaminas a usar.

Otro procedimiento conocido consiste en hacer reaccionar los grupos finales isocianato de los poliésteres, con alcoholes dihidricos para formar poliuretanos. En este caso



también tiene lugar un enlace transversal de las macromoléculas lineales y la formación de un elastómero, ya que la cantidad de glicol permanece por debajo o, a lo mas, es igual a la cantidad equivalente al exceso de grupos isocianato. Sin embargo, en este caso el enlace transversal es mucho más lento que en el caso del agua o de las aminas. Al cabo de pocos días, la reacción se lleva a su fase final y luego el producto de reacción puede ser, sin más, moldeado o conformado sin dificultad. Por esta razón este proceso es especialmente aplicable al moldeo de estructuras elastómeras.

Con los procesos anteriormente descritos, se obtienen valiosos productos elásticos los cuales, sin embargo, poseen la desventaja de que los tratamientos ulteriores han de efectuarse en un tiempo limitado. Por esto sólo pueden elaborarse pequeñas partidas, siendo imposible un almacenaje del producto o su envío a fábricas lejanas.

Por lo antedicho, es objeto del procedimiento de la presente patente obtener poliésteres elásticos modificados por diisocianatos, que puedan almacenarse indefinidamente y que puedan luego elaborarse por prensado, en cualquier momento.

De acuerdo con el procedimiento de la presente patente, la producción de poliésteres sintéticos elásticos modificados se lleva a cabo haciendo reaccionar un poliéster lineal substancialmente anhidro, de índice hidróxilo comprendido entre 20 y 80, y provisto de grupos carboxílicos no libres (obtenido por reacción de al menos un ácido dicarboxílico alifático o un ácido hidroxicarboxílico, o facultativamente mezclados con una pequeña cantidad de un ácido dicarboxílico aromático, con al menos un alcohol polihídrico, facultativamente mezclado con una pequeña cantidad de una amina polifun-



cional o un aminoalcohol) con un diisocianato en una cantidad de 20 a 250% en exceso sobre el equivalente a los grupos hidróxilo libres de dicho poliéster; haciendo reaccionar el poliéster modificado obtenido con una cantidad, al menos equivalente a los grupos isocianato libres, de agua o de un compuesto polifuncional no polimérico que no libere formaldehído y que tenga dos radicales reactivos elegidos del grupo que consta de los radicales hidroxil y amino. Debe tenerse en cuenta al investigar la cantidad requerida de agua o de compuestos hidroxil o amino polifuncionales, que cualquier grupo úrea resultante reacciona como grupo funcional y contribuye a gastar todos los grupos -NCO. Si en lo antedicho se ha hablado de poliésteres substancialmente lineales debe aclararse que, contrariamente a las experiencias anteriores al procedimiento de esta patente, puede aceptarse una ligera desviación de la estructura estrictamente lineal. Por ejemplo pueden emplearse poliésteres que, aparte de 27 moléculas de un alcohol bifuncional, comprenden 1 molécula de un alcohol trifuncional.

Los poliésteres substancialmente lineales que se emplean como materiales de partida en el procedimiento de la presente patente, se obtienen preferiblemente por reacción de un ácido dicarboxílico con un alcohol polihídrico, especialmente un glicol. Como ácidos pueden mencionarse: el ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido tiodipropiónico, ácido dietiléter-dicarboxílico, ácido sebásico, ácido subérico, y ácidos dicarboxílicos superiores. Como glicoles pueden mencionarse: etilenglicol, 1.2-propilenglicol, 1.3-butilenglicol, 1.4-butilen glicol, 1.6-hexanodiol, metilhexano-1.6-dioles, 1.4-butinodiol, dietilenglicol, tiodiglicol,



2,2'-dimetil-1,3-propilenglicol. En la preparación de poliésteres también pueden usarse ácidos hidroxicarboxílicos, procurando no obstante que la tendencia de los mismos a policondensarse linealmente sea mas fuerte que la tendencia a la formación de grupos finales hidróxilo. Además, pueden usarse mezclas de varios ácidos y glicoles, obteniéndose entonces poliésteres mixtos. Otros reactivos bifuncionales complementarios de los ácidos y glicoles, pueden reemplazar parcialmente (hasta un 10%) a estos últimos. Como ejemplos pueden mencionarse compuestos que contienen un núcleo aromático, tales como los ácidos ftálico o tereftálico, diaminas aromáticas o alifáticas, como p.e. fenilendiaminas, naftalendiaminas, pipericina, etilendiamina, así como aminoalcoholes, por ejemplo, aminopropanoles e hidroxietilanilinas. La policondensación de los reactivos se efectúa calentando a 100-250°C. Deben tomarse precauciones, debido a que por un ligero exceso de glicol y un calentamiento suficientemente largo, el poliéster no tiene prácticamente índice de acidez. El índice OH debe estar comprendido entre 20 y 80, preferiblemente entre 40 y 60, que corresponde a un porcentaje de grupos OH de 0.6-2.4, preferiblemente 1.2-1.8 en peso. Antes de la reacción con el diisocianato, debe eliminarse el agua del poliéster mediante calentamiento a 100-150°C bajo vacío o introduciendo gases inertes a la misma temperatura. Entre los ácidos citados se da preferencia al ácido adípico y entre los glicoles al etilenglicol y al 1,2-propilenglicol.

Para convertir los poliésteres en productos modificados por diisocianatos debetomarse la precaución de usar un exceso de diisocianatos respecto a los grupos OH. El exceso debe estar dentro de los límites de 20-250%, preferiblemente 50-100% sobre la cantidad necesaria para combinarse con los



grupos OH. Por causa de la reacción que tiene lugar en esta fase, los grupos finales OH del poliéster se convierten en grupos finales NCO. Por otra parte, en dependencia con el exceso de diisocianato, pueden unirse entre si varias unidades poliéster. En el caso de un pequeño exceso, pueden enlazarse hasta 3 unidades, mientras que en el caso de un gran exceso nunca tiene lugar un alargamiento de cadena. Si el exceso de diisocianato es superior a un 100% aún continuará algún diisocianato libre en la mezcla.

Se prefieren diisocianatos aromáticos y entre ellos los de la serie policíclica ya que por tener una cierta "amplitud" imparten alguna rigidez a la estructura y dan lugar a la separación de las cadenas adyacentes. En primer lugar debe mencionarse el diisocianato de 1.5-naftileno. Por otra parte también pueden usarse los otros diisocianatos de naftileno así como la serie de diisocianato de difenilo, por ejemplo, diisocianato de 3,3'-diclorodifenil-4,4' y los diisocianatos de las series del pireno, fluoreno y criseno. La reacción del poliéster con el diisocianato tiene lugar a una temperatura de 80-150°C en ausencia de humedad.

En la fase siguiente, este poliéster modificado por el diisocianato se hace reaccionar con un compuesto polifuncional que puede ser agua, un glicol, una diamina o un aminoalcohol; en suma, agua o un compuesto que contenga dos o mas grupos hidroxil o amino una proporción por lo menos suficiente para reaccionar con todos los grupos isocianato libres.

Compuestos polifuncionales apropiados de esta clase son por ejemplo: agua, etilenglicol, quinina, 1,4-butilenglicol, trimetilolpropano, hexanetriol, aminoetilalcohol, 2,2-dimetilpropañolamina-1,3, dietanolamina, 3-aminociclohexanol, fenile-



tilalcohol, 3.3'-diclorobencidina o p.p'-diaminodifenilmetano.

También pueden emplearse mezclas de estos compuestos p.e. una mezcla de partes iguales de 1.4-butilenglicol y 1,4-butilendiamina. Los polímeros así obtenidos pueden guardarse
5 sin alteración durante un período indefinido y pueden elaborarse y conformarse en las máquinas usuales de la industria de la goma en cualquier momento. Antes de la conformación final dichos poliésteres modificados pueden mezclarse nuevamente con pequeñas cantidades de isocianatos polifuncionales cuya
10 fase se lleva a cabo sobre rodillos entriados.

En este caso, no es esencial que los isocianatos polifuncionales sean de naturaleza bifuncional.

Aparte de los diisocianatos arriba mencionados, tales como el diisocianato de 1.5-naftileno y diisocianato de
15 toluileno, pueden usarse tri- y tetraisocianatos tales como los trisocianatos de 2-aminobencidina, y de trifenilmetano y el tetraisocianato de 3.3-dimetil-2.4.2'.4'-tetraminodifenilmetano.

Es de consecuencias negligibles que se use uno u
20 otro de los isómeros de los reactivos mencionados en la práctica del procedimiento de la patente.

Después de haber añadido los isocianatos polifuncionales, la operación final de conformación debe seguir inmediatamente llevándose a cabo dicha fase preferiblemente en una
25 prensa calentada. En esta fase tiene lugar el enlace transversal final o vulcanización por reacción de los isocianatos polifuncionales con átomos de hidrógeno activo. Las características mecánicas de los productos finales, tales como tenacidad, alargamiento, carga, dureza, pueden variar considerablemente con las cantidades y naturaleza de los isocianatos
30 polifuncionales empleados.



Los nuevos poliésteres elásticos modificados por diisocianatos pueden emplearse para toda la clase de usos en los que se necesite elasticidad y resistencia a los productos químicos y a la hinchazón. Pueden elaborarse en forma de neumáticos para bicicletas, suelas para zapatos y botas, pelotas de golf, tenis y otros fines, materiales de empaquetadura o estopada y parecidos. Esta enumeración no debe considerarse limitativa de las aplicaciones que pueden recibir los nuevos productos poliméricos sino que los expertos en la materia pueden encontrar otras utilizaciones, especialmente en conexión con las características mecánicas dadas en los siguientes ejemplos. En la segunda fase de los ejemplos 1,2,3,5,6,9,10 y 11 se observará que los grupos úrea resultantes gastan algunos grupos NCO y reducen la cantidad requerida de compuesto hidróxilo y/o amino.

Ejemplo I

1000 partes de un poliéster de ácido adípico/glicol, de índice de acidez = 1 y de índice OH = 53 (correspondiente a un 1.6 % de OH) se secaron (para eliminar pequeñas cantidades de humedad atmosférica absorbida) por calentamiento a 130°C y bajo una presión de 12 mm, en una vasija provista de agitador.

Luego se añadieron 150 partes de diisocianato de 1,5-naftileno a la misma temperatura. La temperatura al principio descendió a 120°C debido al isocianato frío y luego subió hasta 138°C, en cuyo momento se interrumpió el calentamiento, descendiendo la temperatura a 130°C en 6 minutos. Luego se añadieron de una vez 16.5 partes de aminoetilalcohol y la mezcla se agitó hasta que el agitador se movía difícilmente debido a la solidificación del contenido de la vasija. Dicho contenido se puso luego en un plato llano recubierto con vaseli-



na y, pasadas dos horas, se arrolló la hoja obtenida. Después de un día, 3 lotes formado cada uno por 200 partes de la hoja, se mezclaron, respectivamente, (pasándolos a través de un par de rodillos de fricción enfriados con agua) con (a) 4 partes, 5 (b) 6 partes y (c) 6 partes de diisocianato de 1.5-naftileno y luego se prensaron durante 15 minutos a 150°C en planchas de 4 mm de espesor parecidas a la goma. Las características mecánicas obtenidas fueron las siguientes:

	(a)	(b)	(c)
10 Tenacidad (Kg/cm^2)	125	131	147
Alargamiento a la rotura (%)	730	650	700
Carga a 300% de alargamiento (Kg/cm^2)	62	70	70
Fijado permanente (%)	50	36	26
Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	55	57	56
15 Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	62	84	65
Dureza (grados Shore)	65	66	56
Resistencia al desgarró (Kg/cm^2)	71	92	84

20 días mas tarde, otras 200 partes de la hoja y 6 partes de diisocianato de 1.5-naftileno se mezclaron y prensaron tal como ya se ha descrito anteriormente. Las características obtenidas fueron las siguientes:

Tenacidad (Kg/cm^2)	131
Alargamiento a la rotura (%)	690
25 Carga a 300% de alargamiento	76 Kg/cm^2
Fijado permanente (%)	20
Elasticidad a 20°C	56 % de altura de caída alcanzada por rebote elástico.
Elasticidad a 70°C	64
30 Dureza	74 grados Shore
Resistencia al desgarró	98 Kg/cm^2



Ejemplo 2.

Una mezcla de 700 partes de un éster ácido adípico/
 glicol, con un índice de acidez = 1 y un índice OH = 53, y
 300 partes de un éster ácido adípico/1,2-propilenglicol, con
 5 un índice de acidez = 0,5 y un índice OH = 48, se hicieron
 reaccionar con 170 partes de diisocianato de 1.5-naftileno, tal
 como se ha descrito en el ejemplo 1, agitándose la mezcla una
 vez añadidas 20 partes de aminoetilalcohol a la misma. La
 masa solidificada se arrolló en una hoja que se almacenó duran-
 10 te 20 días. Pasado este tiempo, 3 lotes formados cada uno
 por 100 partes de dicha hoja se mezclaron respectivamente
 (con ayuda de los rodillos fríos) con (a) 2 partes, (b) 3
 partes y (c) 4 partes de diisocianato de 1.5-naftileno y
 se prensaron a 150°C. Las características mecánicas obteni-
 15 das fueron:

	(a)	(b)	(c)
Tenacidad (kg/cm ²)	125	140	154
Alargamiento a la rotura	710	710	655
Carga a 300% de alargamiento	75	91	70
20 Fijación permanente(%)	22	18	16
Elasticidad a 20°C (% altura de caída alcanzada por rebote elástico)	47	46	46
Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	61	62	68
Dureza (grados Shore)	72	75	76
25 Resistencia al desgarró (kg/cm ²)	62	75	84

Ejemplo 3

Una mezcla de 700 partes de un poliéster de ácido
 adípico/etilenglicol, de índice OH = 53, con 300 partes de
 poliéster de ácido adípico/propilenglicol, de índice OH = 48,
 30 se hicieron reacciones, bajo las mismas condiciones del ejem-



plo 2, con 120 partes de diisocianato de 1.5-naftileno y subsiguientemente con 6 partes de aminoetil-alcohol. Después de 6 semanas, 4 lotes de 200 partes cada uno del producto obtenido, se prensaron en caliente respectivamente: (a) sin adición de isocianato, (b) mezclado con un 2%, (c) mezclado con un 3% y (d) mezclado con un 4% de diisocianato de 1.5-naftileno. Las características mecánicas fueron las siguientes:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Tenacidad (kg/cm ²)	52	69	101	128
10 Alargamiento a la rotura (%)	1005	838	825	813
Carga a 300% de alargamiento (kg/cm ²)	25	26	33	43
Resistencia al desgarro (kg/cm ²)	87	264	496	615
Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	43	47	52	54
15 Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	35	43	50	62

Ejemplo 4

A 500 partes de un poliéster de índice OH = 51 y 1.5% de grupos hidróxilo, obtenido por esterificación térmica de 438 partes de ácido adípico y 202 partes de etilenglicol, se le añadieron de una vez y a 130°C, 62 partes de diisocianato de toluileno. Al interrumpir el calentamiento la temperatura había subido a 140°C, debido al calor de reacción y luego descendió nuevamente. A 128°C, se echaron rápidamente 8,25 partes de aminoetilalcohol en la mezcla líquida, agitándose a continuación hasta que endureció. Luego, se sacó de la vasija el producto de reacción, se almacenó durante toda la noche y a la mañana siguiente se formó con el mismo una hoja en una calandria. Pasadas 10 semanas, 3 partes de diisocianato de 1.5-naftileno se mezclaron con 100 partes de la hoja sobre un par de rodillos de fricción enfriados y la masa total



se prensó en pelotas de golf que se distinguían por sus excelentes propiedades:

	Tenacidad (kg/cm ²)	157
	Alargamiento a la rotura (%)	797
5	Resistencia al desgarró (kg/cm ²)	39
	Dureza (grados Shore)	53
	Carga a 300% alargamiento (kg/cm ²)	32

Ejemplo 5

Las 20 partes de aminoetilalcohol usadas en el ejemplo, 2, se reemplazaron por 28 partes de 2.2-dimetilpropanolamina-1.3, las demás propiedades de los ingredientes y condiciones del proceso fueron las mismas que las descritas en el ejemplo 2. Pasadas 3 semanas el producto obtenido se mezcló, en la calandria, con un 3% de diisocianato de 1.5-naftileno y se prensó para darle la forma de unas suelas de zapatos que demostraron ser superiores a las mejores suelas de piel. Dichas suelas tenían las siguientes características:

	Tenacidad (kg/cm ²)	141
	Alargamiento a la rotura (%)	785
20	Carga a 300% de alargamiento (kg/cm ²)	60
	Resistencia al desgarró (kg/cm ²)	8
	Dureza (grados Shore)	66
	Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	49
25	Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	60
	Fijación permanente (%)	16

Ejemplo 6

500 partes de poliéster de etilenglicol/ácido adípico de índice OH = 51, se mezclaron con 400 partes de poliéster de 1.2-propilenglicol/ácido adípico de índice OH = 51, y se hizo



reaccionar la mezcla a 130°C primero con 160 partes de diisocianato de 1,5-naftileno y subsiguientemente con 36 partes de p-amino-feniletanol. El producto termoplástico de reacción obtenido podía almacenarse por un tiempo indefinido, pudiendo prensarse en artículos moldeables con propiedades gom-elásticas, si se deseaba después de mezclar con más diisocianato.

Ejemplo 7

En el proceso descrito en el ejemplo 2, el aminoetilalcohol se reemplazó por 34 partes de trimetilolpropano. Se obtuvo un producto final que después de estar almacenado varias semanas, se elaboró en anillos de junta empaquetar, que presentaban una elevada resistencia a la hinchazón en hidrocarburos alifáticos líquidos.

15	Tenacidad (kg/cm ²)	84
	Alargamiento a la rotura (%)	360
	Carga a 300 de alargamiento (kg/cm ²)	112
	Dureza (grados Shore)	68
	Elasticidad a 20°C (% de la altura de caída alcanzada por rebote elástico)	40
20	Resistencia al desgarre (kg/cm ²)	25

Ejemplo 8

1000 partes de la mezcla de poliésteres usada en el ejemplo 2 se hicieron reaccionar a 130°C con 140 partes de diisocianato de 1,5-naftileno. Luego se agitaron con el producto de reacción 33 partes de quinita a 125°C hasta que la mezcla se solidificó. El producto de reacción obtenido se sacó de la vasija de reacción y, pasadas dos horas, se elaboró una hoja en una calandria la cual se almacenó durante 70 días. Después de incorporar a la misma un 5% de diisoc-

314131



cianato de 1.5-naftileno, la hoja se prensó en artículos moldeados como-elásticos resistentes al ozono.

Ejemplo 9

El p-aminofeniletanol del ejemplo 6 se reemplaza por 59 partes de 3.3'-diclorobencidina, sin que se cambian las otras proporciones de ingredientes y condiciones. Con el producto de reacción se elaboró una hoja y se almacenó. Después de incorporarle un 3% de diisocianato de 1.5-naftileno, se prensó en forma de un neumático de bicicleta sin tejido. Sus características eran las siguientes:

Tenacidad (kg/cm ²)	121
Alargamiento a la rotura (%)	385
Carga a 300% de alargamiento (kg/cm ²)	182
Resistencia al desgarre (kg/cm ²)	74
Dureza (grados Shore)	76
Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	51
Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	68
Fijación permanente (%)	6

Ejemplo 10

130 partes de diisocianato de toluileno se agitaron a 130°C en 1000 partes de un poliéster de glicol/ácido adípico cuidadosamente deshidratado y con un índice OH = 51, elevando la temperatura a 130°C durante 20 min. A la mezcla se le añadieron 30 partes de toluilendiamina (1.2.4) agitando hasta solidificación. En una calandria se elaboró el producto en forma de hoja y se almacenó durante 6 semanas. Luego se mezclaron 2 partes de diisocianato de toluileno con 100 partes de la hoja, y el material obtenido se prensó a 150°C durante 15 min. en forma de una plancha de 4 mm de espesor, cuyas ca-



características eran las siguientes:

	Tenacidad (kg/cm ²)	133
	Alargamiento (%)	650
	Carga a 300% de alargamiento (kg/cm ²)	62
5	Resistencia al desgarre (kg/cm ²)	72
	Dureza (grados Shore)	69
	Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	52
	Fijación permanente (%)	20

10 Ejemplo 11

Un plastificante constituido por 50 partes de negro carbón activo y 100 partes de dibutil-éster del ácido tiodiglicólico, se añadió a 1000 partes de la mezcla de poliésteres usada en el ejemplo 2. La mezcla se hizo reaccionar con 160

15 partes de diisocianato de 1.5-naftileno, a 120°C y con agitación. La temperatura se elevó hasta 134°C. Cuando descendió nuevamente a 120°C, se añadió al producto una mezcla de 8 partes de aminoetilalcohol y 16 partes de quinita, calentada a

20 100°C. Pasado un minuto, el material altamente viscoso se vertió en un plato llano y se almacenó. Pasado un tiempo indefinido se añadió un 3% de diisocianato de 1.5-naftileno y el producto sólido de reacción se prensó a 160°C en forma de amortiguadores. Las características mecánicas obtenidas fueron las siguientes:

25	Tenacidad (kg/cm ²)	120
	Alargamiento a la rotura (%)	670
	Carga a 300% de alargamiento (kg/cm ²)	62
	Resistencia al desgarre (kg/cm ²)	51
	Dureza (grados Shore)	59
30	Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico).	46



Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico) 62

Fijación permanente (%) 13

Ejemplo 12

5 Una mezcla de 650 partes de poliéster de ácido adípico/etilenglicol (índice OH = 51, índice de acidez = 0.8) y 350 partes de poliéster de ácido adípico/propilenglicol (índice OH = 49, índice de acidez = 1.2) se deshidrató durante hora y media en una vasija con agitador, mediante vacío (14 mm kg).

10 Luego se hizo reaccionar a la misma temperatura con 120 partes de diisocianato de 1.5-naftileno. La viscosidad del producto de reacción aumentó considerablemente. Después de completar la reacción exotérmica, evidencia de la ligera caída de temperatura, se añadieron 8 partes de agua que reaccionaron con el exceso de grupos isocianato formando un óxido de carbono.

15 La viscosidad aumentó aún más. Cuando el agitador ya no podía moverse, se sacó el producto de reacción y subsiguientemente se prensó en una hoja de 3 mm de espesor, la cual podía ser almacenada. Pasados 15 días se añadieron a la hoja a) 2%; b) 5%; c) 6% de diisocianato de 1.5-naftileno, y el material

20 obtenido se prensó a 155°C durante 20 min. en planchas, cuyas propiedades mecánicas fueron las siguientes:

	(a)	(b)	(c)
Tenacidad (kg/cm ²)	80	96	105
Alargamiento a la rotura (%)	500	500	498
25 Carga a 300% de alargamiento.	70	87	105
Resistencia al desgarre (kg/cm ²)	57	63	66
Elasticidad a 20°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	59	60	58
Elasticidad a 70°C (% de altura de caída alcanzada por rebote elástico)	62	66	64
30 Dureza (grados Shore)	62	64	67
Fijación permanente (%)	17	11	11



El enlace transversal de los poliésteres modificados por poliisocianatos, también puede efectuarse usando un exceso de poliisocianato, de un 100 a 500% por encima la cantidad equivalente de grupos hidróxilo libres del poliéster, con diaminas en una cantidad correspondiente como máximo a la equivalente a los grupos isocianato libres en el poliéster modificado. El procedimiento de la presente patente requiere la adición de diaminas (por ejemplo) actuando como agentes de enlace transversal en una cantidad al menos equivalente a los grupos diisocianato libres.

Se sabe además que los polímeros de alto peso molecular se fabrican por un proceso que comprende el calentamiento de un poliisocianato orgánico con un polímero lineal de bajo peso molecular producido a partir de un ácido carboxílico dibásico o un derivado formador de ésteres de dicho ácido, al menos un compuesto esterificable bifuncional complementario (en el que al menos una función es un grupo alcohólico hidróxilo) hasta que se forma un polímero de peso molecular substancialmente elevado.

20

N O T A
 =====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento de obtención de elastómeros a base de poliésteres sintéticos modificados, caracterizado por partir de un poliéster anhídrido substancialmente lineal, de índice de hidróxilo comprendido entre 20 y 80, provisto de grupos carboxílicos no libres, obtenido por reacción entre al menos un ácido dicarboxílico alifático o un ácido hidroxicarboxílico facultativamente mezclados con una pequeña cantidad de un ácido dicarboxílico aromático, y con al menos

30



un alcohol polihídrico facultativamente mezclado con una pequeña cantidad de una amina polifuncional o un aminoalcohol; cuyo poliéster se hace reaccionar con un diisocianato, en la proporción de 20-250% en exceso sobre el equivalente a los grupos hidróxilo libres de dicho poliéster; y el poliéster modificado así obtenido, se hace reaccionar con una cantidad al menos equivalente a los grupos isocianato libres, de agua ó de un compuesto polifuncional no polimérico que no libere formaldehído y que tenga al menos dos radicales reactivos elegidos del grupo que consta de los radicales hidroxil y amino.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la cantidad de diisocianato empleada está comprendida entre 50 y 100% en exceso sobre el equivalente a los grupos hidróxilo libres de dicho poliéster.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el poliéster modificado y enlazado transversalmente se almacena durante un período indefinido, y luego se le añade una pequeña cantidad de un isocianato polifuncional y se conforma o se moldea la mezcla.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que la conformación o moldeo se efectúa en una prensa calentada.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el diisocianato es un diisocianato orgánico.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el isocianato polifuncional es un isocianato polifuncional aromático.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el poliéster es un poliéster ácido adipico/glicol.



8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado en que dicho compuesto polifuncional es un aminoalcohol alifático.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se hace reaccionar un poliéster de glicol y ácido adípico, cuidadosamente secado y de índice de acidez inferior a 2 y de índice hidróxilo de 40 a 60, con un 10 a 20% en peso de diisocianato de 1.5-naftileno; el poliéster modificado así obtenido se hace reaccionar con una cantidad de etanolamina de hasta un 10% en peso. y al menos equi-
10 valente a los grupos isocianato utilizables para la reacción; el producto obtenido se almacena por un periodo indefinido; se añade al producto hasta un 10% en peso de diisocianato de 1.5-naftileno y se moldea el producto en una prensa calentada.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado en que en lugar del aminoetanpl se emplea toluilendiamina.

11.- Procedimiento de obtención de elastómeros a base de poliésteres sintéticos modificados.

20 Esta memoria consta de diecinueve páginas escritas por una sola cara..

Barcelona, - 3 JUN 1965

P. A.