

323413



PATENTE DE INTRODUCCIÓN
=====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domici-
liada en Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654, BARCELONA,

por :

"Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretanos de po-
lialquilenéter".

-----:oO:-----

Memoria descriptiva.

La presente patente se refiere a un procedimiento para la
preparación de polímeros de éter polialquilénico de alto peso mole-
cular. Más particularmente se refiere a productos elastoméricos for-
mados mediante reacciones entre polialquileneterglicoles y diisocia-

323413



natos orgánicos.

Aunque es ya conocido que los diisocianatos reaccionan con dioles de bajo peso molecular, los productos obtenidos no presentan características parecidas a las de la goma.

5 El objeto del procedimiento de la presente patente es proporcionar productos que ofrecen propiedades semejantes a la goma y a partir de los cuales se puedan producir artículos semejantes a los modelados de goma que no se vuelven quebradizos a bajas temperaturas. Un objeto adicional es producir materiales con propiedades sobresalientes de resistencia a la abrasión y que son extremadamente resistentes y duraderos aunque muestren flexibilidad y elasticidad pronunciadas, y que sean capaces de transformarse en hilos, películas, hojas, varillas, tubos y toda clase de artículos modelados.

10

Se ha encontrado que se obtienen nuevos y valiosos productos elastoméricos que poseen las características descritas en los objetos expuestos anteriormente, mediante reacciones que comprenden un glicol de un polialquilenéter con un peso molecular de, por lo menos, 750, un diisocianato orgánico, y un compuesto extensor de cadena que contenga átomos de hidrógeno activos. Este compuesto puede ser agua ó sulfuro de hidrógeno, ó puede ser un compuesto orgánico que contenga átomos de hidrógeno activos unidos a dos átomos diferentes en la molécula. El término "polialquilenéterglicol" tal como se usa a lo largo de la presente memoria y reivindicaciones, se refiere a un polialquilenéter que contenga grupos hidroxilo terminales. Estos compuestos se derivan ordinariamente de la polimerización de éteres cíclicos tales como óxidos de alquileno ó dioxolano ó de la condensación de glicoles. Se les conoce a veces como glicoles polialquilénicos, glicoles de óxidos polialquilénicos, poliglicoles ó dioles de polioxilalquileno. Pueden ser representados mediante la fórmula

15

20

25

30 $HO(RO)_nH$ donde R significa un radical alquilénico y n es un número

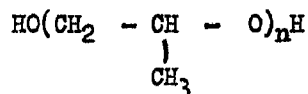
323413'



entero mayor que 1.

En los poliéteres útiles para el procedimiento de la presente patente, n es lo suficientemente grande para que el polialquilenéterglicol tenga un peso molecular de, por lo menos, 750. Los radicales alquilenos presentes no necesitan ser todos iguales. Pueden utilizarse poliglicoles formados por copolimerización de una mezcla de diferentes óxidos de alquilenos y glicoles, ó puede derivarse el poliglicol de un éter cíclico como el dioxolano, dando como resultado un producto de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.

Los radicales alquilenos pueden ser de cadena lineal ó pueden tener una cadena ramificada, como en el compuesto conocido como polipropilenéterglicol que tiene la fórmula :



Los glicoles de polialquilenéteres son ó bien líquidos viscosos ó sólidos tipo cera. Los que son de utilidad en el proceso de esta invención tienen pesos moleculares promedios que son por lo menos 750, y pueden ser tan altos como 10.000. Los pesos moleculares referidos aquí ó en cualquier otra parte a lo largo de la memoria y reivindicaciones, están calculados a partir de los números de hidroxilo de los poliglicoles, y, por lo tanto representan valores promedios. Son preferidos polialquilenéterglicoles que tengan pesos moleculares de 750 a 3.500. El politetrametenéterglicol, conocido también como polibutilenéterglicol, es el más preferido de esta clase de compuestos. Otros representantes típicos de la clase son: polietilenéterglicol, polipropilenéterglicol, 1,2-polidimetilenéterglicol y polidecamtlenéterglicol.

En la reacción se puede emplear cualquiera de una amplia variedad de diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos y



combinaciones de estos tipos. Compuestos representativos incluyen :
2,4-toluendiisocianato, m-fenilendiisocianato, 4-cloro-1,3-fenilen-
diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato,
1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,10-de-
5 cametilendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 4,4'-metilen
bis(ciclohexil isocianato) y 1,5-tetrahidronanaftalendiisocianato.
Son preferidos los arilendiisocianatos, ó sea, aquellos en que uno
de los dos grupos isocianato está unido directamente a un anillo aro-
mático. En general, reaccionan más rápidamente con los polialquilen-
10 eterglicoles que los diisocianatos de alquileno. Son particularmente
deseables compuestos tales como el 2,4-toluendiisocianato en el cual
los dos grupos isocianatos tienen distinta reactividad. Los diiso-
cianatos pueden contener otros sustituyentes aunque ordinariamente se
prefieren los que están libres de grupos reactivos distintos de los
15 dos isocianatos. En el caso de compuestos aromáticos los grupos iso-
cianato pueden estar unidos al mismo anillo ó a anillos diferentes.
Pueden usarse dímeros de los diisocianatos monoméricos y di(isocia-
natoaril)ureas tales como di(3-isocianato-4-metilfenil)urea.

El agente extensor de cadena que se usa en la preparación
20 de los nuevos elastómeros según el procedimiento de esta patente es
un compuesto que contiene una pluralidad de átomos de hidrógeno acti-
vo, capaz de reaccionar con isocianatos teniendo unido hidrógeno
activo no más de dos átomos en la molécula. El agua es el extensor
de cadena más barato y el más deseable en muchos casos. El sulfuro
25 de hidrógeno es otro compuesto inorgánico útil para este fin. Pue-
den emplearse también compuestos orgánicos conteniendo dos y sola-
mente dos átomos en la molécula a los cuales van unidos átomos de
hidrógeno activos. El término "átomos de hidrógeno activos" se re-
fiere a hidrógenos que, a causa de su posición en la molécula mani-
30 fiestan actividad de acuerdo con el ensayo de Zerewitinoff descrito



por Kohler en J. Am. Chem. Soc., 49. 3181 (1927). En los extensores de cadena útiles en esta invención los átomos de hidrógeno activos están unidos a oxígeno, nitrógeno ó azufre. Los grupos que contienen el hidrógeno activo son ordinariamente: -OH, -SH, -NH, -NH₂, -COOH, 5 -CONH₂, -CONHR, donde R representa un radical orgánico, -SO₂OH, -SO₂NH₂O -CSNH₂. El compuesto extensor de cadena puede ser alifático, aromático ó cicloalifático ó de tipo mixto. Son típicos de muchos compuestos orgánicos útiles en relación con esto : etilenglicol, hexametilenglicol, dietilenglicol, ácido adípico, ácido tereftálico, 10 adipamida, 1,2 etanoditiol, hidroquinona, monoetanolamina, ácido 4-aminobenzoico, m-fenilendiamina, propilendiamina, 4-aminobenzamida, sulfanilamida, ácido aminopropiónico, 1,4ciclohexanodisulfonamida, 1,3-propanodisulfonamida, ácido 4-hidroxibenzoico, p-aminofenol, etilidendiamina, ácido succínico, succinamida, 1,4 butanodisulfonamida, 15 2,4 toluendiamina, bis(4-aminofenil) metano, ácido beta-hidroxi- propiónico y ácido 1,2-etanodisulfónico. Los agentes extensores de cadena orgánicos preferidos son los compuestos que contienen al menos un grupo amino.

Los extensores de cadena orgánicos tienen ciertas ventajas 20 que hacen deseable su utilización en vez de agua. Son generalmente mucho más solubles en el polímero polialquilenetenglicol/diisocianato, que el agua, y sus presiones de vapor son mucho más bajas en la mayor parte de los casos. Algunos de los agentes extensores de cadena son considerablemente más reactivos con los isocianatos que otros y hasta 25 cierto punto se puede controlar la velocidad de reacción con la elección apropiada del agente extensor. Las aminas son agentes particularmente reactivos. Cuando se usa como extensor de cadena agua, un ácido carboxílico ó un ácido sulfónico, se desprende durante la reacción bióxido de carbono. Este se debe separar de la reacción a 30 menos que se desee un producto poroso. Con los otros extensores de

323413



cadena orgánicos comunes no se desprende ningún gas.

Los productos elastoméricos obtenidos según el procedimiento de esta patente, pueden prepararse como sigue : se mezcla el diisocianato con el polialquileneterglicol en un equipo de mezcla apropiado a una temperatura que es preferible de 70° a 120°C, pero que puede extenderse desde la temperatura ambiente, es decir 20°C, hasta 150°C. Si la relación molar de diisocianato a glicol del éter polialquilénico es cercana a la unidad ó cuando el peso molecular del polialquileneterglicol es especialmente alto, la masa de reacción puede llegar a ser bastante viscosa y se puede necesitar equipo de mezcla de trabajo pesado. Después de mezclar de 1/2 hora a 3 horas ó cuando no hay cambio en la viscosidad de la masa reaccionante, se añade la cantidad deseada del agente extensor de cadena y se continúa la mezcla. Cuando la masa forma grumos ó migajas duros, de aspecto de goma, ó empieza a arrancarse del mezclador, se puede sacar del mezclador y manipular en un molinó para goma, para formar una banda plana.

En esta etapa, el producto es un polímero sustancialmente lineal en forma de un sólido homogéneo, algo elástico, capaz de ser curado para formar un elastómero vulcanizado. Si se han utilizado sustancialmente todos los grupos isocianato por reacción con el poliglicol, ó el agente extensor de cadena, el producto será estable y no curará hasta que se añada di ó triisocianato adicional u otro agente curante. Si están presentes grupos isocianato libres, el producto es curable sin adición de agente curable extra. Esta condición puede existir incluso aunque haya un exceso estequiométrico de agente extensor de cadena, ya que la reacción con algunos agentes extensores tiene lugar con relativa lentitud. El producto que contiene grupos isocianato libres puede ser moldeado y curado directamente, ó puede ser estabilizado contra un curado prematuro mediante adición de pequeñas cantidades de una base nitrogenada, que contenga por lo



menos un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno. Cuando el producto se estabiliza de esta manera se puede almacenar durante periodos extensos antes del curado.

En vez de reaccionar primeramente el polialquilenétergli-
5 col con el diisocianato para formar lo que se puede mencionar como un prepolímero, y a continuación reaccionar éste con el agente exten-
sor de cadena como se describe arriba, pueden añadirse todos los in-
gredientes simultáneamente, ó puede añadirse el diisocianato a una
mezcla del glicol y el extensor de cadena. Alternativamente, el ex-
10 tensor de cadena puede reaccionar primeramente ó bien con el polial-
quilenéterglicol ó con un producto de reacción del glicol con diiso-
cianato adicional. Dependiendo de los reactivos particulares y sus
proporciones molares, los productos poliméricos obtenidos mediante
estas variedades del procedimiento, pueden diferir algo en sus pro-
15 piedades de los productos que se obtienen en el proceso en dos eta-
pas descrito primeramente. En vez de usar un diisocianato, polialqui-
leneterglicol ó extensor de cadena únicos, se pueden emplear mezclas
de dos ó más compuestos de cada tipo.

En otra variante, se puede llevar a cabo la reacción en un
20 disolvente. Un tipo de disolvente preferido es aquél en el cual es
insoluble el producto elastomérico final de la reacción. Disolven-
tes apropiados de este tipo incluyen hidrocarburos alifáticos tales
como heptano y octano. Cuando la reacción se lleva a cabo en tal di-
solvente, el polialquilenéterglicol debe ser primeramente disuelto
25 y se debe separar por destilación azeotrópica cualquier cantidad de
agua que esté presente. Entonces se añade el diisocianato orgánico,
y despues de completada la reacción entre estos componentes, se aña-
de el extensor de cadena.

Despues de agitación y calentamiento continuos, se separa
30 el producto elastomérico, usualmente en forma de pequeñas partículas.



Se le puede separar del disolvente por filtración ó decantación y entonces se puede manipular en un molino de caucho para separar el disolvente restante. Entonces está en condiciones para una posterior combinación ó curado. Se ha encontrado que un número limitado de disolventes del tipo que contiene oxígeno ó nitrógeno, incluyendo di-
5 metilformamida, tetrahidrofurano y dioxano, tienen una acción disolvente definida sobre el producto elastomérico de reacción no curado de esta invención. Pueden prepararse elastómeros reaccionando juntos un polialquileneterglicol, un diisocianato orgánico y un agente ex-
10 tensor de cadena enteramente en solución en tal disolvente. El producto de reacción resultante no curado se puede recuperar por evaporación del disolvente.

La reacción entre el polialquileneterglicol y el diisocianato orgánico se puede controlar de tal forma que se evite una inde-
15 seada formación de geles por la presencia de pequeñas cantidades de un compuesto reaccionable no ácidos, tal como un cloruro, bromuro ó ioduro de ácido, ó un ácido inorgánico. Un compuesto reactivo ácido, como por ejemplo cloruro de bencenosulfonilo, se puede añadir para conseguir este control, ó pueden ya estar presentes en los otros re-
20 activos pequeñas cantidades de materiales ácido-reactivos. Así, cuando se polimeriza tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, el politetrametileneterglicol que permanece despues de la hidrólisis y separación puede contener pequeñas cantidades de constituyentes ácidos que tendrán una influencia controladora definida sobre la reacción.
25

La reacción puede acelerarse por la presencia de la sal ácida de una base orgánica terciaria, nitrogenada ó fosforada, tal como piridina. La presencia de tal catalizador de reacción es particularmente útil durante la etapa de extensión de cadena. Los elastómeros
30 preparados tal como se describe arriba, son capaces de ser curados



para formar elastómeros vulcanizados altamente útiles. Cuando el producto de reacción no curado está exento de grupos isocianatos libres ó contiene solamente un pequeño número de ellos, bien por las proporciones de reactivos usados ó bien porque se utilizó un estabilizador, es necesario añadir una cantidad adicional de un poliisocianato orgánico, usualmente un diisocianato, para conseguir el curado. Algunos de los diisocianatos descritos anteriormente como útiles en la reacción inicial con el polialquileneterglicol, son apropiados para usarlos como agentes curantes. Son particularmente convenientes diisocianatos dímeros y compuestos tales como el di(3-isocianato, 4-metilfenil)urea.

A menudo se facilita el curado mediante incorporación de una pequeña cantidad de óxido de magnesio con el elastómero sin curar. En la práctica, la adición de 1 a 2 % de un diisocianato, basado en el peso del producto de reacción sin curar, es adecuado para el curado de productos estabilizados. Se puede mezclar convenientemente el diisocianato con el producto sin curar en un molino de goma y entonces puede curarse la mezcla colocándola en un molde y calentando bajo presión. Solamente se requiere presión suficiente para forzar al elastómero a tomar la forma del molde. Las temperaturas y presiones usadas en el proceso de la goma ordinaria son satisfactorias para usarlas en el curado de los elastómeros de esta patente. Ordinariamente son satisfactorias presiones de 3,5 a 7 Kg por cm² ó superiores y temperaturas desde 80 a 175 °C. A las temperaturas más altas se han de usar tiempos de curado más cortos para evitar la degradación del producto. La mayor parte de los polímeros de esta patente pueden ser curados ó vulcanizados convenientemente por calentamiento a 130-135 °C, durante unos 30 minutos. También es posible producir el curado a temperatura ambiente y presión atmosférica, particularmente cuando el producto sin curar está en la forma de hojas



delgadas, sencillamente dejándolo reposar durante un periodo de algunos días ó más.

5 Cuando se ha llevado a cabo la reacción en un disolvente en el cual el producto de reacción permanece soluble, pueden formarse películas ó recubrimientos por vertido ó sino aplicando la solución para formar una delgada película y permitiendo evaporarse el disolvente. Si el producto no ha reaccionado con un agente extensor de cadena, el alargamiento de la cadena puede tener lugar por reacción del polímero con la humedad del aire. El curado puede tener lugar simultáneamente caso que haya presentes grupos isocianato libres. De un modo similar, si el polímero ha reaccionado previamente con el agente extensor de cadena y contiene todavía grupos isocianato libres, el curado de la película puede tener lugar permaneciendo a temperatura ambiente ó elevada. Si no hay presentes grupos isocianato libres se añade al sistema solvente antes de formarse la película, un agente 15 de curado, ordinariamente un diisocianato orgánico. Películas curables se pueden preparar, por ejemplo, a partir de un producto de reacción no curado de politetrametilenoeterglicol, 2,4-toluendiisocianato y agua por laminación ó moliendo en molino de bolas el producto no curado con de 4 a 8 % en peso del dímero 2,4-toluendiisocianato 20 en metiletilcetona, tetrahidrofurano, una mezcla 50/50 de metiletilcetona y un tetrahidrofurano, ó una mezcla 50/50 de tetrahidrofurano y benceno, siendo la concentración del polímero de 5 a 10 %.

25 En la preparación de estos elastómeros, la relación molar de diisocianato a polialquileneterglicol es preferible esté comprendida entre 1,1:1 y 12:1. Los polímeros formados a partir de mezclas en las que la relación de diisocianato a poliéter es menor que 1,1:1, son difíciles de curar. El uso de más de 12 partes molares de diisocianato por cada parte del poliéter es un dispendio innecesario del 30 isocianato. Ordinariamente, la relación molar no excederá de 5:1.

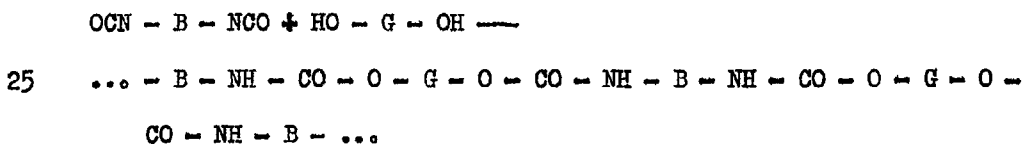
- 11 - 323413



El intervalo más útil de relaciones molares es de aproximadamente 1,2:1 a 3:1.

La cantidad de agente extensor de cadena utilizado puede variar considerablemente. El agente extensor de cadena no solamente
5 sirve para unir las unidades de polímero poliéster-diisocianato, y así alargar la cadena del polímero, sino también para suministrar átomos de hidrógeno activo que sirven como lugares para uniones trans-
versales. Por tanto es altamente deseable utilizar algún extensor de
cadena. Por otra parte, si se permite al producto de reacción conte-
10 ner una proporción demasiado alta del agente extensor de cadena, las propiedades deseables proporcionadas por el polietilenglicol son menos pronunciadas. Generalmente es ventajoso mantener la relación molar del polieterglicol al agente extensor de cadena entre 9:1 y
1:9 aunque, en todo caso, se debe incorporar al producto de reacción
15 suficiente polialquileneterglicol para que los restos de poliéster que resultan de él comprendan por lo menos, 35 % del peso total del producto. En los productos obtenidos según el procedimiento de esta patente, los restos de poliéster que resultan del polialquilenetergli-
col comprenden del 60 al 95 % del peso del producto.

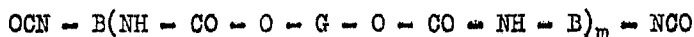
20 Cuando el polialquileneterglicol y el diisocianato orgánico reaccionan uno con otro, tiene lugar una reacción inicial con formación de un polímero intermedio lineal que contiene uniones uretano. Esta reacción se puede representar como sigue :



donde B es un radical orgánico bivalente y O - G - O es el resto obtenido por separación de los átomos de hidrógeno terminales de un polialquileneterglicol que tenga un peso molecular de al menos 750.
30 Si el diisocianato está presente en un exceso molar, este polímero

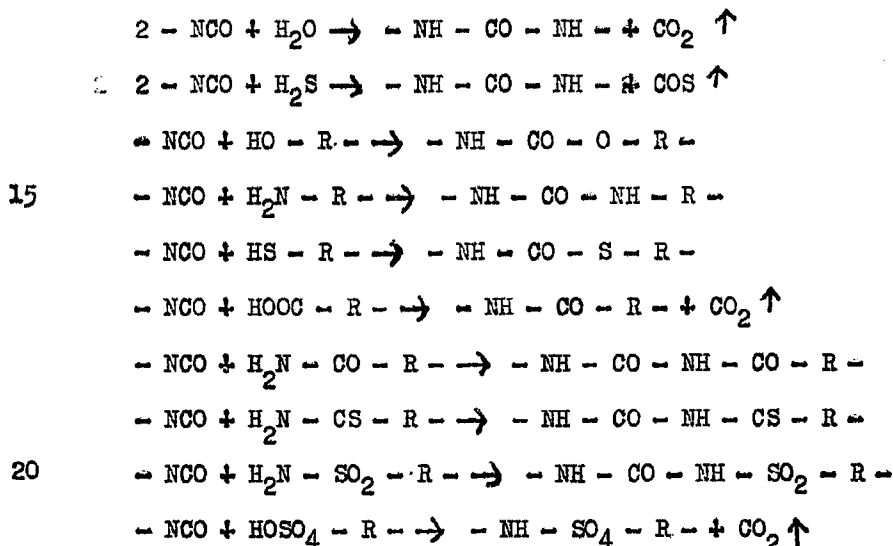


intermedio tendrá grupos terminales isocianato y se podrá representar por la fórmula :



5 en el que B y O-G-O tienen el significado establecido arriba y m es un número entero mayor que cero.

Estos intermedios ó prepolímeros pueden reaccionar entonces a través de sus grupos isocianato libres con agentes extensores de cadena que contengan hidrógeno activo. Las reacciones de los isocianatos con los grupos que contienen hidrógeno activo, presentes en los
10 varios extensores de cadena típicos, se desarrollan según se describe en la literatura, como sigue :

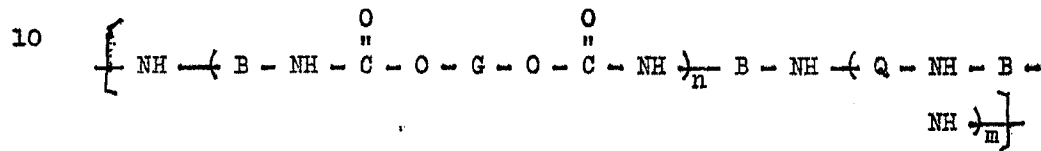


De la anterior tabla se ve que cuando se usan como extensores de cadena agua y sulfuro de hidrógeno hay un grupo de unión carbonilo entre los grupos imino, los cuales están unidos a los restos
25 isocianato. Cuando se utilizan los otros extensores de cadena típicos, un radical acilo está unido al grupo imino. Por tanto, cuando estos otros extensores de cadena típicos reaccionan con dos grupos isocianato libres de las unidades prepolímero terminadas en isocianato, y, si están presentes moléculas del diisocianato original, es un
30 radical diacilo el de conexión entre los grupos imino que están uni-



dos a los restos isocianato. Estos radicales diacilo son nopoliméricos, están libres de cualquier insaturación intralineal distinta de la insaturación carbono - carbono, y de aquí en adelante nos referiremos a ellos con la letra "Q".

5 Después de la reacción de los agentes extensores de cadena con el prepolímero terminado en isocianato, y cualquier exceso del diisocianato presente, el producto polimérico resultante es un polímero poliuretano de polialquilenéter, formado esencialmente de unidades estructurales que tienen la fórmula :



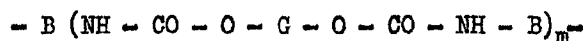
donde O - G - O es un radical bivalente que resulta de la separación de los átomos de hidrógeno terminales de un polialquilenéterglicol; B es un radical orgánico bivalente; Q es un radical seleccionado del grupo que consiste en un radical carbonil y un radical diacilo nopolimérico; n es un número entero mayor que cero; y m es un número entero incluyendo cero; estando cada una de dichas unidades estructurales unida a la inmediata por un radical Q, que tiene el significado definido arriba.

15

20

Cuando el agente extensor de cadena es agua ó sulfuro de hidrógeno, la reacción que tiene lugar entre cada molécula del agente extensor y los grupos isocianato da como resultado la formación de un enlace urea si los grupos isocianato están unidos a una unidad prepolímero ó a una molécula del diisocianato original. El producto extensor de cadena comprenderá entonces una pluralidad de unidades prepolímero

25



30 unidas unas a otras ó a radicales - B -; en caso que haya disponible



para reaccionar algo del diisocianato original, por uniones urea,
- NH - CO - NH -. Las proporciones relativas de las unidades de prepolí-
mero y de los radicales - B - dependerán de las relaciones molares
de los reactivos y del orden en que se añaden los distintos ingrediam-
5 tes. Este polímero extendido de cadena lineal tiene una cadena de po-
límero que consiste predominantemente en una pluralidad de radicales
orgánicos bivalentes, separado cada uno del inmediato por un grupo
carbonilo interpuesto. Los radicales orgánicos bivalentes del producto
extendido, en el caso del agua y del sulfuro de hidrógeno consisten:
10 (a), en radicales diimino, - NH - B - NH - , derivados del diisociana-
to inorgánico, y (b), en radicales poliéter. -O - G - O - que se deri-
van del glicol del éter polialquilénico.

Cuando reacciona con el prepolímero un agente extensor de
cadena distinto de un ácido sulfónico, bien sólo ó en presencia de un
15 exceso de diisocianato, el puente extensor de cadena que se forma ten-
drá la fórmula - NH - CO - E - CO - NH - donde E es el resto del agen-
te extensor de cadena. En este caso, el producto polimérico resultan-
te tiene también una cadena de polímero que consiste predominantemente
en una pluralidad de radicales orgánicos bivalentes separados por gru-
20 pos carbonilo interpuestos, en el cual los radicales bivalentes son :
(a) radicales diimino, - NH - B - NH - derivados del diisocianato,
(b) radicales poliéter, - O - G - O - derivados del glicol del polial-
quilenéter y (c) radicales bivalentes - E - , derivados del agente ex-
tensur de cadena orgánico. Los radicales representados por - E -
25 den terminar en un átomo de oxígeno ó azufre, un radical imino u otro
radical no hidrocarburo ó, si derivan de un ácido carboxílico, pueden
terminar simplemente en un grupo metileno.

Cuando se utiliza como agente extensor de cadena un ácido
sulfónico orgánico, las unidades de prepolímero y los restos de los
30 diisocianatos estarán unidos por el grupo: - NH - SO₂ - NH -, en el



cual - E - es el resto del agente extensor de cadena que queda despues de separar los grupos ácido sulfónico.

5 Como en los casos descritos arriba, el polímero de cadena extendida tendrá una cadena de polímero que consiste predominantemente en una pluralidad de radicales orgánicos bivalentes derivados del diisocianato, el polistilenerterglicol y el extensor de cadena. Sin embargo, en vez de estar unidos todos esos radicales orgánicos bivalentes uno a otro mediante grupos carbonilo, en este caso algunas de las unidades estarán conectadas por grupos sulfonilo.

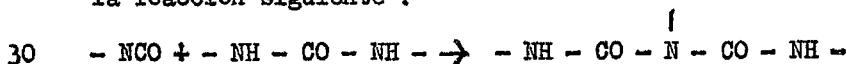
10 Tanto el polialquileneterglicol como el agente extensor de cadena entran ordinariamente en la cadena de polímero por reacción con grupos isocianato. En consecuencia, cada uno de los grupos intermedios de unión carbonilo ó sulfonilo en el producto de reacción va normalmente unido a por lo menos un grupo imino, derivado de un grupo isocianato, independientemente de la naturaleza del agente extensor de
15 cadena. En muchos casos, un grupo carbonilo intermedio irá unido a dos radicales imino, es decir, formará parte de una unión urea, como p.ej. cuando el agente extensor de cadena termina en grupos amino ó cuando el extensor de cadena es agua ó sulfuro de hidrógeno. En muchos casos, la porción de la cadena de polímero que separa un resto de polialquileneterglicol del inmediato contendrá una pluralidad de estas uniones urea. En cada producto polimérico lineal de esta invención, derivado de un diisocianato, por lo menos el 50 % de los radicales orgánicos bivalentes en la cadena del polímero serán radicales
20 diimino. Cuando el extensor de cadena es agua, sulfuro de hidrógeno ó una diamina, que incluye los extensores de cadena preferidos, todos los radicales orgánicos bivalentes en la cadena, unidos unos a otros por grupos carbonilo, son, ó bien radicales diimino, ó los restos poliéter procedentes del glicol del éter polialquilénico. En el producto
25 30 preferido, del 55 al 75 % de los radicales orgánicos bivalentes son



radicales 2,4-toluendiimino y los otros son restos obtenidos por se-
 paración de los átomos de hidrógeno terminales de los politetrameti-
 leneterglicoles, teniendo pesos moleculares comprendidos entre 750 y
 3500, estando separados estos radicales uno de otro mediante grupos
 5 carbonilo intermedios.

Es obvio, que si el polialquileneterglicol, el diisociana-
 to y el agente extensor de cadena reaccionan simultáneamente en pro-
 porciones apropiadas ó si cantidades apropiadas del agente extensor
 de cadena reaccionan primeramente con diisocianatos bajo condiciones
 10 apropiadas antes de añadirlos el polialquileneterglicol ó el prepo-
 límero, el producto polimérico resultante contendrá en cada caso una
 pluralidad de radicales orgánicos bivalentes derivados de las mismas
 fuentes y unidos uno a otro por medio de los mismos grupos interme-
 dios, como en el producto obtenible al reaccionar primeramente el po-
 15 lialquileneterglicol con el diisocianato, y a continuación reaccionar
 el prepolímero resultante con un extensor de cadena como se ha descri-
 to arriba.

Cuando se somete a curado el producto de la reacción no cu-
 rado sustancialmente lineal, se cree que tienen lugar uniones cruza-
 20 das de las cadenas del polímero. El elastómero curado ó vulcanizado
 ya no puede trabajarse en un molino de goma para formar una banda
 continua. El cruzamiento transversal tiene lugar ordinariamente por
 la reacción de un compuesto que contiene una pluralidad de grupos
 isocianato con átomos de hidrógeno activo presentes en diferentes
 25 cadenas de polímeros. Los átomos de hidrógeno de los grupos urea son
 particularmente reactivos y cuando dichos grupos están disponibles,
 la unión transversal tiene lugar ordinariamente en estos puntos. La
 reacción del isocianato con el grupo urea produce un grupo biuret por
 la reacción siguiente :



- 17 - 323413



El producto de reacción no curado cuya cadena ha sido extendida con agua ó con sulfuro de hidrógeno, contiene una pluralidad de uniones urea (- NH - CO - NH -) conectadas bien a unidades prepolímero - B(NH - CO - O - G - O - CO - NH - B)_m ó bien a radicales - B - derivados del isocianato. El producto vulcanizado obtenido por cruzado transversal de este producto no curado mediante un diisocianato bien añadido como agente de curado ó ya presente en el polímero, contiene una pluralidad tanto de grupos urea divalentes como de grupos biuret trivalentes unidos todos los enlaces de estos grupos bien a - B(NH - CO - O - G - O - CO - NH - B)_m ó a - B -, puesto que todos los grupos - NGO que entran en las reacciones de unión transversal así como todas las uniones urea están ya unidas a estos mismos grupos.

El elastómero curado obtenido a partir de un producto en el cual el agente extensor de cadena es una diamina orgánica, comprende también una pluralidad de grupos urea y biuret, todos los enlaces de los cuales están unidos ó bien a - B(NH - CO - O - G - O - CO - NH - B)_m ó a - B -. En este caso algunos de los radicales orgánicos bivalentes - B - derivan de la diamina mientras que los restantes derivan del diisocianato. Se ha de entender en esta formulación que no es necesario que todos los radicales B sean el mismo. En vez de preparar los elastómeros por reacción del polialquilenéterglicol con un diisocianato y un agente extensor de cadena, pueden prepararse alternativamente haciendo reaccionar previamente el polialquilenéterglicol junto con fosgeno para formar un éster biscloroformato, y entonces hacer reaccionar este producto con una diamina y fosgeno adicional para formar el elastómero deseado.

La preparación de los elastómeros según el procedimiento de la presente patente, se comprenderá mejor por los ejemplos siguientes:



EJEMPLO 1
=====

Se carga un mezclador Werner-Pfleiderer con 1731 partes en peso de un politetrametileneterglicol con un peso molecular de 3024 determinado por su número de hidroxilo y un índice de ácido de 0,6, con 3,29 partes de agua y con 229 partes de 2,4-toluendiisocianato. La carga se calienta y se mezcla durante dos horas a 80 °C y después se deja enfriar durante un periodo de 30 minutos a 70 °C. Entonces se añaden 17,2 partes de agua y se continúa la mezcla durante 30 minutos a 70 °C, durante 30 minutos a 70-85 °C, durante 15 minutos a 85-103 °C y durante 10 minutos a 103-130 °C con la tapa de compresión colocada.

Una porción del producto se lamina en un molino de goma frío y se incorpora 0,8 % en peso de piperidina como estabilizador. La viscosidad intrínseca del producto estabilizado es 0,8. Porciones de este producto se mezclan en un molino de goma con cuatro partes de di(3-isocianato-4-metilfenil) urea por cada 100 partes del producto. El material de mezcla se cura bajo presión durante 15 minutos a 134 °C. El producto vulcanizado resultante muestra una abrasión Bureau of Standards de 561 y una elasticidad de 84. Cuando se ensaya bajo agua a 25 °C tiene una fuerza de tensión superior a 357 kg/cm², un alargamiento a la rotura mayor de 540 % y un módulo de 65,8 Kg/cm² a 300% de alargamiento.

EJEMPLO 2
=====

1550 partes en peso de politetrametileneterglicol con un peso molecular promedio de 2850 se colocan en una caldera en la que se agitan y se calientan hasta 80 °C. Se evacúa la caldera y se mantiene bajo vacío durante 16 horas a 80 °C para separar toda el agua presente. Entonces se añaden 52,2 partes de 2,4-toluendiisocianato y se eleva la temperatura a 100 °C. Se continúa la agitación durante



30 minutos a esta temperatura. Entonces se calienta la mezcla a 120 °C y se agita durante una hora adicional. Luego se enfría la masa a 50 °C y se traspasa a un mezclador Werner-Pfleiderer que se encuentra a 30 °C. Se comienza la mezcla y se añaden 4,32 partes en peso
5 de agua y se continúa mezclando durante 45 minutos a 30 °C. Entonces se añaden 83,52 partes de 2,4-toluendiisocianato. Se continúa la mezcla de acuerdo con el siguiente horario: 30 minutos a 30 °C, 45 minutos a 50 °C, 30 minutos a 100 °C, y 120 minutos a 128 °C. Entonces se enfría la masa y se separa del mezclador, laminándola en forma de
10 hoja lisa en un molino de goma. El producto es estable al almacenaje y puede ser pasado por el molino todavía después de 4 meses.

100 partes del polímero se pasan por un molino de goma con 10 partes del dímero 2,4-toluendiisocianato hasta que estén completamente mezclados. Entonces se pone una porción en un molde y se cura
15 en una prensa durante 60 minutos a 134 °C. El polímero resultante, tipo goma, tiene al ser ensayado en agua a 25 °C una fuerza de tensión a la rotura de 278,6 Kg/cm². Un módulo de 33,5 Kg/cm². a 300 % de alargamiento, y un alargamiento a la rotura de 640 %.

EJEMPLO 3

20

=====

1060 partes de un politetrametileneterglicol con un peso molecular promedio de 2.900, un número de hidroxilo de 39,5, y conteniendo 0,078 % de agua se muele juntamente con 95,4 partes de 2,4-toluendiisocianato en un mezclador Werner-Pfleiderer a 100 °C duran-
25 te 2,5 horas. Entonces se añaden 44,6 partes de m-toluendiamina finamente pulverizada y se continúa la mezcla durante 30 minutos adicionales. El producto está en forma de masas de una pasta gomosa blanda, algo pegajosa. 100 partes de este producto se laminan en un molino de goma frío con 8 partes del dímero 2,4-toluendiisocianato
30 en forma de banda lisa. Se pone entonces una porción en un molde para



formar anillos y se cura en una prensa a 124 °C durante 30 minutos. Los anillos gomosos, ensayados bajo agua a 25 °C muestran una tensión a la rotura superior a 338 Kg/cm², un módulo de 79 Kg/cm² a 300 % de alargamiento, y un alargamiento a la rotura de 610 %.

5

EJEMPLO 4

=====

Una mezcla de 1 mol de un politetrametileneterglicol, con un peso molecular promedio de 2670, un índice de ácido de 1,35, conteniendo 0,033 % de agua, con 2,3 mols de 2,4-toluendiisocianato, se calienta en un mezclador Werner-Pfleiderer a 100 °C durante unas dos horas bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces se añaden 0,965 mols de etilenglicol y la masa se calienta y se muele durante una hora a 100 °C y durante dos horas adicionales a 120 °C. La masa se separa del mezclador y se lamina en hojas en un molino de goma. Para estabilizar el producto contra un curado prematuro se añade durante el molido 0,5 % de piperidina basado en el peso del polímero.

10

15

100 partes en peso del polímero estabilizado se laminan a hojas en un molino de goma fío, y se muelen completamente con ellas 8 partes del dímero 2,4-toluendiisocianato. Una porción del polímero mezclado se coloca en un molde y se cura en una prensa a 105 °C durante dos horas. El elastómero curado tiene, cuando se ensaya en agua a 25 °C, una tensión de 303,8 Kg/cm² a 300 % de alargamiento, y un alargamiento a la rotura de 620 %.

20

EJEMPLO 5

=====

25

67 partes de polibutileneterglicol con un peso molecular de 2300 se funden en un mezclador Werner Pfleiderer mantenido a 100 °C. Se añaden 13,05 partes de 2,4-toluendiisocianato y se calienta la mezcla a 100 °C. durante una hora, despues de lo cual se añaden 0,588 partes de piridina. Despues de moler durante algunos

30

- 21 323413 ;



minutos se añaden 1,7 partes de agua. En diez minutos la masa reacionante ha aumentado su viscosidad. Entonces se eleva la temperatura a 110 °C y se continúa el molido durante otro periodo de diez minutos. El producto se vuelve más duro, y finalmente se separa de las palas del mezclador en forma de grumos desmenuzados. El polímero se muele durante un corto tiempo en un molino de goma, dando hojas de un polímero traslúcido áspero, pero bien ligado. El curado en prensa durante una hora a 135 °C da planchas de 126 Kg/cm².

10

EJEMPLO 6

En un mezclador Werner-Pfleiderer precalentado a 100 °C se colocan 99 partes de n-butileneterglicol de un peso molecular promedio de 10.000. Después que ha fundido el glicol se añaden 26,1 partes de 2,4-toluendiisocianato y 0,38 partes de tricloruro de fósforo. Entonces se muele la masa durante una hora a 100 °C. Resulta un líquido viscoso amarillo claro. Entonces se añade un total de 1,2 partes de piridina y 3,0 partes de agua en 3 porciones iguales con molido continuo a intervalos de 20 minutos. Durante este tiempo, se mantiene la temperatura a 100 °C. Al final de 30 minutos después de la última adición el producto está en forma de grumos pastosos blancos. Entonces se manipula la masa en un molino de goma a 30 °C en forma de una banda blanca lisa homogénea.

Una porción se cura en un molde a 140 °C bajo una presión de 196 Kg/cm² durante una hora. Se obtiene una plancha opaca de color arena. Es dura y gomosa y tiene una resistencia a la rotura por tensión de 336 Kg/cm².

EJEMPLO 7

280 partes de un politetrametileneterglicol con un peso molecular promedio de 2800 se colocan en un mezclador Werner-Pfleiderer

30



y se funden a unos 70 a 80 °C. Entonces se añaden 1045 partes de agua y se muele la masa a 70 a 100 °C durante diez minutos, despues de los cuales se añaden 26,2 partes de 2,6-toluendiisocianato. Se continúa la mezcla durante diez minutos a 100 °C y despues durante 5 60 minutos a 130 °C. Despues de enfriar la masa gomosa se separa y se muele en un molino de goma hasta que esté fluida. El polímero es aún fácil de moler despues de 11 semanas de almacenaje. Este produc- to se identifica como polímero A.

Otros polímeros estables se preparan por procedimientos similares usando p-fenilendiisocianato, 4,4-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), y m-fenilendiisocianato, respectivamente, en lugar del 2,6-toluendiisocianato. Estos productos se identifican como políme- 10 ros B, C y D, respectivamente. Las proporciones molares de los in- gredientes son esencialmente las mismas en cada caso.

15 Porciones de cada uno de estos polímeros se curan incorpo- rando a ellas el dímero 2,4-toluendiisocianato en un molino de goma, y calentando en un molde a 134 °C durante 30 minutos. Los elastóme- ros vulcanizados resultantes muestran las siguientes propiedades cuando se ensayan en agua a 25 °C.

20

Producto	A	B	C	D
% del dímero usado para el curado.	5	5	5	8
Tensión Kg/cm ²	338,1	336,7	203,0	322,0
25 Módulo a 300 % de alargamiento . .	1.360	650	994	517
Alargamiento a rotura	470	640	450	500

EJEMPLO 8

30

1 mol de un politetrametileneterglicol, con un peso molecu-

32341311 FEB 1961



lar promedio de 2.800 se mezcla con 0,57 mols de agua durante 15 minutos en un mezclador W-P a 64 °C. Entonces se añaden 1,5 mols de decametilendiisocianato. Se continúa la mezcla a 64 °C durante una hora, a 100 °C durante 1 hora y, finalmente a 130 °C durante cuatro horas. El producto resultante estable puede molerse todavía 14 días después de preparado. 100 partes en peso de este polímero se muelen en un molino de goma con 5 partes del dímero 2,4-toluendiisocianato hasta que se mezclen completamente. Entonces se pone una porción en un molde de anillo y se cura en una prensa a 100 °C durante una hora. El producto se identifica como polímero A.

Se prepara un elastómero usando las mismas proporciones molares de los ingredientes, pero sustituyendo el decametilendiisocianato por hexametilendiisocianato. El procedimiento seguido es sustancialmente idéntico, excepto que la temperatura más alta empleada durante la etapa de mezcla es 100 °C.

El producto sin curar permanece en condiciones de ser molido durante un mes. Una porción de este producto, identificado como polímero B-1 se trata con 5 % en peso del dímero 2,4-toluendiisocianato, mientras que otra porción identificada como polímero B-2 se muele con 5 % en peso de di(3-isocianato-4-metilfenil)urea. Cada muestra se cura en un molde a 134 °C durante 30 minutos. Las propiedades de los productos curados son las siguientes :

Producto	A	B - 1	B - 2
Tensión Kg/cm ²	111,3	149,1	175,0
Módulo a 300 % alargamiento	455	370	170
Alargamiento a rotura %	600	500	600

32341311



EJEMPLO 9

=====

75 partes de tetrametileneterglicol, con un peso molecular promedio de 2860, un índice de ácido de 0,6 y un contenido de agua de 0,20 %, y 16,08 partes de 1,5-tetralindiisocianato (90 %) se mezclan y se calientan juntos en un mezclador W-P a 100 °C durante dos horas. Se baja entonces la temperatura a 50 °C durante 30 minutos y se añaden 0,387 partes en peso de agua. La masa de reacción se mezcla a 50 °C durante 30 minutos, después a 100 °C durante 30 minutos y entonces a 125 °C durante 5,25 horas. La masa se enfría a 50 °C, se añade 1 parte de piperidina y se continúa el molido a fin de formar un producto estabilizado.

100 partes del anterior polímero se laminan en forma de una banda lisa en un molino de goma y entonces se añaden 5 partes del dímero de 2,4-toluendiisocianato y se forma una masa homogénea. Se coloca una porción en un molde de anillo y se cura por calentamiento en una prensa durante 30 minutos a 134 °C. Los anillos se ensayan en agua a 25 °C. con los resultados siguientes :

Tensión a la rotura Kg/cm ²	65,8
Módulo a 300 % alargamiento Kg/cm ²	33,6
Alargamiento a la rotura % : : :	470

EJEMPLO 10

=====

1 mol de un politetrametileneterglicol con un peso molecular promedio de 2150, conteniendo 0,06 % de agua se mezcla con 2,3 mols de 2,4-toluendiisocianato en un mezclador W-P a 115 °C durante dos horas aproximadamente bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces se añaden 1,42 mols de ácido succínico y se continúa calentando y mezclando hasta que el polímero forma una masa gomosa desmenuzada ó se separa del molino. El polímero se saca del mezclador y se muele en



un molino de goma para formar una banda lisa. En el molino de goma se añade 0,75 % en peso de piperidina para actuar como estabilizador. A una porción se le añade 8 % en peso del dímero de 2,4-toluen-
 5 diisocianato como agente de curado. El polímero compuesto se cura colocándolo en un molde que tiene forma de plancha y calentando bajo presión a 134 °C durante 60 minutos.

Otros polímeros se preparan usando el mismo procedimiento pero sustituyendo por otros varios agentes de cadena, al ácido succí-
 nico y variando el tiempo de molido y los agentes de curado como se
 10 indica en la tabla siguiente :

Extensor de cadena	Mols del extensor	Horas mezcla despues añadir extensor.	Curado	
			Agente	Partes/100 partes polímero.
15 A. Ácido succínico	1,42	3,5	dímero ³	48
B. Ácido adípico	1,24	² 4,0	{ dímero { MgO	8 5
C. Ácido tereftálico	1,2	² 35	{ dímero { MgO	8 5
D. Ditiocoxamina	1,0	3,0	dímero	8
20 E. 4-aminobenzamida	1,28	² 1,5	{ dímero { MgO	8 5
F. 1,3-propano disulfonamida ¹	1,4	20	{ dímero { MgO	8 5
G. 1,2-etanoditiol	1,0	10	dímero	8
H. Sulfanilamida ¹	1,22	² 12	{ dímero { MgO	8 5
25 I. 4(beta-hidroxietoxifenol)	1,3	18	dímero	8
J. Ácido beta-hidromucónico	1,16	11,5	{ dímero { MgO	8 5

1 = 1,4 % en peso de piridina añadido durante la etapa de mezclado
 30 como catalizador de reacción.

323413



2 = No se añade piperidina.

3 = Dímero del 2,4-toluendiisocianato.

4 = Curado 60 minutos a 134 °C; todos los otros curados 30 minutos.

Estos productos presentan las siguientes propiedades :

5

	Tensión kg/cm ²	Módulo a 300% alargamiento Kg/cm ²	Alargamiento a la rotura %
A	88,6	44,2	520
10 B	168	81,2	500
C	98	—	250
D	99,4	58,9	440
E	240,1	151,9	420
F	121,1	—	280
15 G	121,8	44,1	560
H	136,5	63,9	550
I	86,8	59,3	400
J	106,4	81,2	360

20

EJEMPLO 11

Un mol de un politetrametilenglicol, con un peso molecular promedio de 2150, conteniendo 0,06 % de agua, se coloca en un recipiente junto con 130 % de su peso aproximado de n-octano. La mezcla se calienta hasta ebullición y se destila aproximadamente una sexta parte del líquido, que comprende un azeótropo de n-octano y agua, a 126 °C aprox. para separar el glicol del poliéster. La solución se enfría a 100-115 °C y se añaden 2,3 mols de 2,4-toluendiisocianato. La solución se calienta a reflujo (126 °C) durante dos horas mientras se agita y después se enfría a 85-100 °C, y se añaden 1,2 mols de

30



ácido tiodipropiónico. La masa reaccionante se agita y se calienta a reflujo hasta que se hace tan viscosa que ya no es posible agitar. Durante este periodo se añade 1,4 % en peso de piridina basada sobre el peso del polímero. La masa se deja enfriar a la temperatura ambiente sobre un periodo de algunas horas. En esta etapa, el polímero es insoluble en n-octano. Se decanta el exceso de disolvente y se pasa el polímero por un molino de goma a 70-90 °C para separar el disolvente residual. El curado se lleva a cabo mezclando el polímero con 8 % de su peso del dímero de 2,4-toluendiisocianato y 5 % MgO seguido de prensado en un molde durante 30 minutos a 134 °C.

Por el mismo procedimiento se preparan otros polímeros, pero usando en vez del ácido tiodipropiónico los distintos agentes extensores de cadena que se muestran en la tabla siguiente :

Extensor de cadena	Mols del extensor	Tiempo de mezola despues de adición del extensor. Horas
A. Ácido tiodipropiónico	1,2	3
B. Adipamida ¹	1,3	0,5
C. 1,3-bencenodisulfonamida	1,23	20
D. Glicolamida	1,3	3

1 = No se añade piridina.

Las propiedades físicas de los elastómeros vulcanizados resultantes, cuando se ensayan a 25 °C, son las siguientes :

	Resistencia a la tensión Kg/cm ²	Módulo a 300 % alargamiento Kg/cm ²	Alargamiento a la rotura %
A.	89,6	85,4	350
B.	170,1	105,0	440
C.	134,4		260
D.	91,0	49	550

323413

11 FEB



EJEMPLO 12

=====

Un mol de politetrametileneterglicol, de un peso molecular promedio 2150 conteniendo 0,06 % de agua, se introduce en un mezclador W-P y se calienta a 115 °C. Entonces se añaden 2,3 mols de 2,4-toluendiisocianato y se muele la masa durante dos horas. Entonces se añaden 1,23 mols de ácido 1,2-etanodisulfónico y se continúa el molido durante tres horas. Entonces se separa el polímero y se convierte en hojas en un molino de goma.

100 partes del polímero se unen en un molino de goma con 8 partes del dímero de 2,4-toluendiisocianato y 5 partes de MgO. Una porción se coloca en un molde y se cura en una prensa a 134 °C durante 30 minutos. El elastémero se ensaya a 25 °C en agua, con los resultados siguientes :

	Resistencia a la tensión a la rotura Kg/cm ²	242,9
15	Módulo a 300 % alargamiento Kg/cm ²	81.2
	Alargamiento a la rotura %	650

EJEMPLO 13

=====

Una solución de 1 mol de politetrametileneterglicol, de un peso molecular de 2890, en 65 partes de tolueno, se añade lentamente con agitación a una solución de 28,5 partes de fosgeno disuelto en 60 partes de tolueno a 4-8 °C, durante 1,5 horas. La conversión del politetrametileneterglicol es esencialmente completa como se juzga por análisis de una porción aislada (el análisis del cloro hidrolizable es aproximadamente 98 % de la teoría).

Una porción de la mezcla de bis-cloroformato, conteniendo 18,75 partes de bis-cloroformato del politetrametileneter, 2,18 partes de fosgeno, 0,45 partes de cloruro de hidrógeno y 18,0 partes de tolueno se añade lentamente a una solución agitada rápidamente de 3,04 partes de m-toluendiamina, 11,0 partes de acetato sódico (CH₃ -

323413



COONa - 3H₂O) y 0,38 partes de un sulfato de alquilsodio en el que el alquilo es predominantemente dodecilo y tetradecilo, disuelto en 220,0 partes de agua, mientras se mantiene la temperatura a 10 °C. Se continúa la agitación a esta temperatura durante 10 minutos despues

5 de que la adición es completa y despues durante 10 minutos a 25-30 °C. Se separa un polímero blando. Se recoge, se lava en un molino de goma corrugada y despues se seca en un molino de goma blanda a 105-110 °C.

Diez partes de este polímero se mezclan bien con 0,3 partes de litargirio y 0,8 partes de N,N'-bis-(3-isocianato-4-metilfenil)urea

10 y se curan despues en un molde bajo presión a 110 °C durante dos horas.

Los productos, de tipo goma, presentan las propiedades siguientes :

Resistencia a la tensión a la rotura Kg/cm ²	282,1
Módulo a 300 % alargamiento Kg/cm ²	96,95
Alargamiento a la rotura %	650

15 Los elastómeros preparados de acuerdo con el procedimiento de esta patente tienen usos muy variados. Se pueden emplear en la fabricación de neumáticos, cámaras interiores, cinturones, mangueras y tuberías, forros de alambres y cables, esponjas, tejidos recubiertos y una amplia variedad de artículos recubiertos ó moldeados. Se caracterizan por una cantidad de propiedades ventajosas, incluyendo una

20 resistencia excelente al calor y al frío, a la luz directa del sol, oxígeno y ozono, petróleo y otros disolventes hidrocarbonados. Presentan una desusada resistencia a la abrasión mecánica y al deterioro causado por flexión, estiraje, etc. Al tener un bajo punto de rotura por quebrado, son útiles particularmente para fabricar artículos

25 que han de utilizarse a bajas temperaturas, tales como -20°C, a temperaturas tan bajas como -70 °C estos productos no se hacen quebradizos. Los elastómeros preparados con politetrametilénglicol son especialmente insensibles al agua y ofrecen una elasticidad y una resistencia a la abrasión superiores y por tanto, son preferidos.

30



Las propiedades elastoméricas de estos materiales se pueden variar componiéndolos adecuadamente. La cantidad y el tipo del agente de composición a incorporar depende del uso para el que se destina el elastómero. Los agentes de composición usados ordinariamente en la industria de la goma tanto con goma natural como sintética, son útiles para los productos de esta invención. Estos comprenden: negro de carbón, arcilla, sílice, talco, óxidos de zinc y de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, dióxido de titanio, y platificantes. Agentes de coloreado orgánicos e inorgánicos se pueden incorporar para dar colores bien definidos, ya que el color natural de estos elastómeros es amarillo pálido ó ámbar claro.

Los agentes de composición se pueden incorporar al elastómero a la vez que se añade el diisocianato adicional antes del curado. Puede utilizarse la maquinaria convencional para el proceso de la goma tal como molino de goma, ó mezcladores W-P ó Banbury. Las cantidades resultantes compuestas se pueden conformar y curar en el equipo convencional usado en la industria de la goma.

Los elastómeros compuestos no curados del procedimiento de esta patente, se pueden disolver ó extender mediante disolventes para permitir su aplicación como recubrimientos. Parece ser bastante específica la acción de los disolventes y varía de un elastómero a otro. El producto de reacción no curado hecho a partir de un politetrametilenerglicol, 2,4-toluendiisocianato y agua formará un gel fluido libremente disperso, ó una solución en concentraciones de 5 a 10 % en peso en tetrahidrofurano, metiletilcetona, tolueno, nitrobeneno, o-diclorobenceno, tetracloroetano, cloroformotiofeno, una mezcla 50/50 de tetrahidrofurano y metiletilcetona, una mezcla 50/50 de tetrahidrofurano y benceno, piridina, ciclohexanona y el éter dietílico del etiléneglicol. Se pueden formar pelicular blandas evaporando el disolvente de estas dispersiones.

323476



Se puede alterar la solubilidad de los productos obtenidos por el procedimiento de esta patente, por la naturaleza del agente extensor de cadena utilizado. El producto de reacción del politetra-
metilenerterglicol y 2,4-toluendiisocianato que se ha extendido con
5 ácido adípico forma geles libremente fluidos a concentraciones del 10-15 % en metiletilcetona, dimetil formamida, piridina y el éter dimetílico ó etilenglicol. Cuando el agente extensor de cadena es 1,2-etanoditiol en vez de ácido adípico, se forman geles libremente fluidos a una concentración del 20 % en metiletilcetona ó en el éter
10 dimetílico del etilenglicol.

Las soluciones ó los geles dispersos preparados a partir de los elastómeros no curados según el procedimiento de esta patente se pueden usar para formar películas con ó sin soporte, para recubrir tejidos ó superficies sólidas, y para formar uniones adhesivas entre
15 una amplia variedad de plásticos, elastómeros, tejidos, metales, madera, cuero, cerámica y análogos.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente :

20 1. - Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretano de polialquilenéter, caracterizado por la reacción de un politetrametilenerterglicol con un peso molecular de, por lo menos, 750 con un exceso molar de un diisocianato orgánico, y posterior reacción del polímero resultante con un agente extensor de cadena que tenga
25 una pluralidad de átomos de hidrógeno activo capaces de reaccionar con isocianatos, teniendo unidos a ellos no más de dos átomos en la molécula de dicho extensor de cadena que tengan hidrógeno activo, siendo dicho agente extensor de cadena un miembro de la clase que consiste en agua, sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos conte-
30 niendo dos y solamente dos grupos funcionales en la molécula a los



cuales están unidos átomos de hidrógeno activo, estando unidos dichos grupos unos a otros mediante una cadena de carbono, la cual está libre de cualquier insaturación intralineal distinta a la insaturación carbono-carbono.

- 5 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el politetrametileneterglicol tiene un peso molecular que va de 750 a 3.500.
3. - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el diisocianato orgánico es un arilendiisocianato.
- 10 4. - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el agente extensor de cadena es agua.
5. - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el agente extensor de cadena es una diamina orgánica.
6. - Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretano de polialquilenéter, caracterizado por la reacción de un politetrametileneterglicol con un peso molecular de 750 a 3500, con un exceso molar de 2,4-toluen diisocianato a una temperatura de unos 70 °C a 120 °C y reacción posterior del polímero resultante con agua a una temperatura de unos 70°C a 130 °C.
- 15 7. - Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretano de polialquilenéter, caracterizado por la reacción de unpolitetrametileneterglicol con un peso molecular de, por lo menos, 750, con un exceso molar de un diisocianato orgánico.
- 20 8. - Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretano de polialquilenéter, caracterizado por la reacción de un politetrametilenglicol de peso molecular de 750 a 3,500, con un exceso molar de un diisocianato orgánico.
- 25 9. - Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el diisocianato orgánico es un arilendiisocianato.
- 30 10. - Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretano de polialquilenéter, caracterizado por la reacción bajo condi-

323413



ciones sustancialmente anhídridas, de un politetrametileneterglicol, de un peso molecular mayor de 1000, con un exceso molar de un diisocianato orgánico.

11. - Procedimiento para la preparación de polímeros poliuretanos de polialquilenéter.

Esta memoria consta de treinta y tres páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA.

11 FEB. 1966

P. A.

