



PATENTE DE INVENCION

SG 2736/2940

329611

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de poliuretanos
elastómeros".

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en
22 Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

La presente invención tiene por objeto, a -
título de nuevos productos industriales, poliuretanos
elastómeros obtenidos por reacción del diamino-1,2 -
propano con un macrodiisocianato a su vez obtenido -
5. por reacción de bis (isocianato-4 cichlohexil) metano



(mezcla de los isómeros trans-trans y cis-trans) con un dihidroxipoliéster. Tiene igualmente por objeto el empleo de estos elastómeros para la preparación de hilos, de películas y de barnices.

5. Se han efectuado numerosos trabajos en el terreno de los poliuretanos elastómeros y se han publicado numerosos artículos en relación con los diversos productos obtenidos, pero, pese a los notables progresos realizados, los productos anteriormente conocidos no presentan todavía suficientes cualidades, y el problema de la obtención de poliuretanos elastómeros que presenten a la vez un punto de fusión elevado, buenas propiedades mecánicas y textiles, una buena resistencia a la luz y a los agentes químicos no ha sido resuelto todavía sino de un modo imperfecto.
10. Es un objeto del presente invento proporcionar nuevos poliuretanos elastómeros que presenten en este aspecto un notable progreso con respecto a lo hecho anteriormente.
15. Otro objeto del presente invento es proporcionar hilos, películas y barnices mejorados gracias al empleo de estos nuevos poliuretanos elastómeros.
20. Estos objetivos pueden conseguirse por reacción, en las condiciones definidas a continuación del diamino-1,2 propano con un macrodiisocianato resultante de la acción de bis(isocianato-4 ciclohexil) metano sobre dihidroxipoliésteres mencionados más adelante.
25. Como dihidroxipoliésteres se utilizan productos que tengan un peso molecular que oscile de 700 a 3500, con preferencia de 1400 a 2500, y un punto de
- 30.

28 JUL 1954

- fusión a lo sumo igual a 60°C, escogidos con preferencia entre los productos obtenidos a partir de los diácidos y de los dioles considerados a continuación más específicamente. El diácido es un diácido alifático cuya cadena que puede eventualmente llevar un número restringido de radicales metilo, pertenece a un número de los tipos siguientes: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico. En cuanto a los dialcoholes a reaccionar con el diácido,
5. están constituidos por los compuestos siguientes: etanodiol-1,2 propanodiol-1,2 y -1,3, butanodiol-1,2, -1,3 y -1,4, pentanodiol-1,3 y -1,4, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10 y dimetil-2,2 propanodiol-1,3.
 10. Estos diferentes reactivos, diácidos y dioles, pueden emplearse por separado o mezclados. Así es como puede condensarse el ácido adípico con el etanodiol-1,2 sólo o mezclado con propanodiol-1,2 o bien condensar el ácido adípico con una mezcla de hexanodiol 1,6 y de dimetil-2,2 propanodiol-1,3 o también condensar el etanodiol-1,2 con una mezcla de ácido succínico y de ácido adípico. Basándose en el factor peso molecular del poliéster así como en la posibilidad de utilizar mezclas de diácidos y de dioles, pueden modificarse las características mecánicas (resistencia a la rotura, elasticidad a la rotura, carga para 100% de elasticidad, elasticidad residual) de los poliuretanos procedentes de estos poliésteres, permaneciendo las características de resistencia a la luz y a la oxidación
 25. prácticamente las mismas en todos los casos.
 - 30.



Un poliuretano en especial interesante es el que se obtiene a partir de un poliadipato de hexanodiol-1,6 y de dimetil-2,2 propanodiol-1,3, tomándose los -
5. dioles en una relación molar que puede ir de 60/40 a 90/10.

Como bis (isocianato-4 ciclohexil)metano puede utilizarse el producto obtenido por acción del fosgeno sobre el bis(amino-4 ciclohexil) metanol que es una mezcla de isómeros trans-trans y cis-trans en proporciones que varían de 60-80 partes de isómeros trans-trans por 40-20 partes de isómeros cis-trans, estando presente el isómero cis-cis en cantidad insignificante.
10.

La preparación del macrodiisocianato se efectúa por reacción del dihidroxipoliéster con el bis(isocianato-4 ciclohexil)metano a razón de una molécula de poliéster por 1,5 a 2,5 moles, con preferencia 2 moles de diisocianato, conduciéndose la operación a una temperatura que no sobrepasa los 150°C, con preferencia 100° a 130°C, eventualmente en presencia de un disolvente inerte y anhídrico tal como el tolueno, durante el tiempo necesario para la reacción de la mayor parte de los agrupamientos hidróxilo (al menos 95% de estos agrupamientos).
15.
20.

El acoplamiento entre las moléculas de macrodiisocianato se efectúa por adición de diamino-1,2 propano a la solución de macrodiisocianato, añadiéndose con preferencia la diamina en forma diluída en un diluyente inerte en las condiciones operatorias. Con preferencia se añade también una pequeña cantidad de monoamina alifática, con preferencia de punto de ebullición in-
25.
30.



5. ferior a 180° bajo presión atmosférica normal. Se aplica así una cantidad total de amina (diamina más eventualmente monoamina) que aporta en conjunto una proporción de grupos amino que representa con preferencia de 100 a 105% del número de los grupos isocianatos aportados por el macrodiisocianato, representando los grupos amino aportados por la utilización eventual de monoamina a lo sumo 5% del número total de los grupos amino.

10. El acoplamiento se efectúa con preferencia en medio relativamente diluido y utilizando de preferencia un diluyente constituido en su totalidad o en parte por dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido u óxido de tris(dimetilamino) fosfina o igualmente por una mezcla de estos disolventes.

15. Los poliuretanos elastómeros obtenidos como se indica anteriormente pueden utilizarse en los empleos más diversos, especialmente para la fabricación de hilos y de películas elásticas. En estas fabricaciones, el polímero se utiliza principalmente en forma de soluciones obtenidas como acaba de explicarse. Con la dimetilformamida las soluciones obtenidas son tixótropas y puede resultar conveniente utilizar una solución de cloruro de litio en la dimetilformamida más bien que la DMF pura, pudiendo ir la proporción de cloruro de litio hasta un 5% en peso. Ese es el caso cuando se desea hilar soluciones que contengan al menos 20% de poliuretano.

20.

25.

30. En cambio, en las operaciones de hilatura que pueden efectuarse con soluciones más diluidas (10 a 20% de poliuretano), la DMF puede utilizarse sin adición de



cloruro de litio; de este modo pueden prepararse hilos elásticos por hilado húmedo de soluciones de elastómeros en DMF exanta de ClLi con menos de 20% de elastómero, pudiendo ser necesario a veces un simple calentamiento de las soluciones a una temperatura de 50-60°C en el caso de concentraciones de elastómero que se sitúen hacia 15-20%, a fin de conservar su fluidez.

Las soluciones o las dispersiones tixotrópicas pueden utilizarse con diferentes cargas cuyo uso es bien conocido por el especialista. De este modo pueden incorporarse pigmentos blancos tales como óxido de titanio, pigmentos coloreados, sin alterar por ello las propiedades del polímero.

Los hilos elásticos preparados a partir de los elastómeros considerados anteriormente presentan, además de sus excelentes propiedades elásticas, una excelente resistencia a los agentes químicos y a la luz y permiten la confección de artículos textiles elásticos que satisfacen las exigencias más diversas; por ejemplo resistencia al agua clorada de las piscinas y a los gases de combustiones presentes en la atmósfera de las ciudades, y una excelente estabilidad a la transpiración.

Los ejemplos que siguen, facilitados a título no limitativo, mostrarán con mayor detalle la preparación y empleo de los elastómeros considerados anteriormente, así como sus propiedades.

EJEMPLO 1.

En un matraz de un litro de vidrio "pirex",



28 JUL

se cargan 240 g de tolueno y 238 g (0,15 moles) de un políester de peso molecular 1590, de índice de hidróxilo 69,8 y de índice de ácido 0,6 obtenido por esterificación de etanodiol-1,2 con ácido adípico.

5. Se destilan 100 g de tolueno para deshidratar la mezcla, y a continuación se añade a la solución todavía caliente, en forma de solución en 100 g de tolueno anhidro, 78,6 g (0,3 moles) de bis(isocianato-4-ciclohexil) metano que contiene en peso 70% de isómero trans-trans y 30% de isómero cis-trans, con un punto de fusión de 62-65°C, y un contenido en cloro hidrolizable inferior al 0,2%. La mezcla se lleva entonces a reflujo con agitación durante 3 horas, y se enfría después a temperatura ambiente.
10. En un reactor cilíndrico de vidrio "pirex" de 500 cm³. de capacidad y puesto bajo atmósfera de nitrógeno seco, se cargan 88 g de la solución de prepolímero de agrupamientos insocianato terminales obtenido en la operación anterior, se diluye con 187 cm³ de dimetilformamina anhidra y con buena agitación, se añaden en 30 mn una solución de 2,05 g de diamino-1,2 propano hidratado con un factor equivalente de 89,2% en 98 cm³ de dimetilformamida anhidra, y después 2 cm³ de una solución preparada por mezcla de 6,58 g de dibutilamina con 100 cm³ de dimetilformamida anhidra.
15. Colando la solución homogénea de polímero así obtenida a un espesor de 50/100 mm se obtiene una película que se seca durante una hora a 120°C bajo ventilación de aire caliente y se recuece durante 1 hora a 120°C.
- 20.
- 25.
- 30.



La película así obtenida presenta las características siguientes:

- resistencia a la rotura: 697 Kg/ cm²
- elasticidad a la rotura: 707%
- 5. - carga por 100% de elasticidad a 25°C: 63,7 kg/cm²
a 150°C: 29,4 kg/cm²
- elasticidad residual después de una dilatación de 300%: 30%
- punto de reblandecimiento: 220°C

10. Las diferentes propiedades mecánicas citadas en este ejemplo y los siguientes están determinados según la norma AFNOR T 46.002.

Se mide la resistencia a la luz de la película obtenida con ayuda del aparato "Xenotest 450".

15. En este aparato, se somete la película a la radiación de una lámpara de xenón que proporciona un espectro de composición próxima a la de la luz solar. Después de 200 horas de exposición, la película presenta aún una blancura comparada a la de una muestra de la misma película no sometida a esta radiación.

20.

EJEMPLO 2.

Se prepara una solución de prepolímero de agrupamientos isocianatos terminales como en el ejemplo 1.

25. A 88 g de esta solución se añaden 187 cm³ de una mezcla de dimetilformamida y de dimetilsulfóxido (proporciones ponderales respectivas 90/10) y a continuación, con buena agitación y en 30 mn, una solución de 2,05 g de semi-hidrato de diamino-1,2 propano en 98 cm³ de la mezcla 90/10, y después 2 cm³ de una so-

30.



lución que contiene 6,58 g de butilamina en 100 cm³ de dimetilformamida.

5. A la solución así obtenida se le añade también 38 g de la mezcla y DMF/DMSO 90/10, o sea una cantidad igual a la del tolueno presente en la solución, y después se evapora el tolueno a una presión reducida de 10 mm de mercurio.

10. A la solución así elaborada, que contiene aproximadamente 15% en peso de polímero, se añade bióxido de titanio (5% con relación al peso de polímero), se lleva el colodión a 60°C y se somete a extrusión en un baño de coagulación constituido por una mezcla agua-dimetilformamida (proporción ponderal 80/20) a 85°C por medio de una hilera de 13 orificios de 8/100
15. de mm. Se obtiene un hilo de factor equivalente 135 deniers que posee después de lavado y secado a 105°C una resistencia a la rotura de 0,69 g/dnier y una elasticidad a la rotura de 740%.

20. La blancura y las propiedades mecánicas de este hilo permanecen inalterables después de 200 horas de exposición al "Xenotest 450".

EJEMPLO 3.

25. Operando como en el ejemplo 1, con las mismas proporciones molares de reactivos, pero reemplazando el poliadipato de etanodiol-1,2 por un poliadipato de etanodiol-1,2 y de dimetil-2,2 propanodiol-1,3 de peso molecular 1630 de índice de ácido 0,8 y de índice de hidróxilo 68, preparado a partir de una mezcla de los dioles en la proporción molar 80/20, se obtiene un
30. colodion del que se forma una película, como se indica



en el ejemplo 1.

Esta película posee las propiedades siguientes:

- 5. - resistencia a la rotura: 819 kg/cm² a 25°C
- elasticidad a la rotura: 815%
- carga a 100% de dilatación: 87,2 kg/cm² a 25°C
30,4 kg/cm² a 150°C
- elasticidad residual después de 300% de dilatación: 33%
- 10. - punto de reblandecimiento: 220°C

y no presenta ningún tono amarillento después de 200 horas de exposición al "Xenotest 450".

EJEMPLO 4.

15. Se procede como en el ejemplo 1 pero reemplazando el poliéster utilizado por un poliadipato de hexanodiol-1,6 y dimetil-2,2 propanodiol-1,3 de peso molecular 1800, de índice de ácido 1,5 y de índice de hidróxilo 60,6 preparado a partir de una mezcla de los dioles en la proporción molar 80/20.

20. La solución obtenida, a la que se añade 5% de bióxido de titanio con relación al peso de polímero, se utiliza para preparar, como se indica en el ejemplo 1, una película que posee las propiedades siguientes:

- 25. - resistencia a la rotura: 588 kg/cm²
- elasticidad a la rotura: 578%
- carga para 100% de elasticidad: 62,8 kg/cm² a 25°C
35 kg/cm² a 150°C
- 30. - elasticidad residual después de 300% de dilatación: 20%

28 JUL 1958
213°C


- punto de reblandecimiento:

5. Esta misma solución cargada de bióxido de titanio se utiliza igualmente para hacer hilos elásticos. Para ello se la lleva a 60°C y se hila por medio de una hilera de 32 orificios de 8/100 de mm en un baño de coagulación constituido por una mezcla agua-dimetilformamida (proporción ponderal 80/20) a 85°C. El hilo obtenido después de lavado y secado (a 105°C) presenta las características siguientes:

- 10.
- factor equivalente en deniers: 450
 - resistencia a la rotura en g/denier: 0,65
 - elasticidad a la rotura: 800%

15. La película y el hilo no presentan ningún tono amarillento después de 200 horas de exposición al "Xenotest 450".

20. Hilos obtenidos a partir de la solución de polímero preparada como se indica anteriormente se han sometido por otra parte a diversas pruebas que permiten evaluar su comportamiento en condiciones de utilización práctica, en particular su conservación en atmósfera contaminada por los gases de combustión de carbón, de gas de ciudad o de bencina, y su resistencia a la transpiración y al agua clorada. Las pruebas tomadas para esta determinación son las denominadas de "resistencia a los óxidos de nitrógeno", de "resistencia al sudor" y de "resistencia al agua clorada" que se describen en el

25. "código de resistencia" segunda edición de 1958, suplemento 1963 titulado "Métodos de determinación de la resistencia de los tintes e impresiones sobre textiles"

30. editado por la Asociación para el estudio y la publica-



ción de los métodos de determinación de resistencia".

- Resistencia a los óxidos de nitrógeno.

En esta prueba, se exponen madejas de 4 a 5 cm de longitud, preparadas con un hilo de 140 deniers, al mismo tiempo que un ejemplar tomado como referencia, a la acción de los óxidos de nitrógeno mezclados con aire en un recipiente cerrado. Después de 3 tratamientos como se indica en la obra de consulta citada, el hilo conservó prácticamente su blancura. En cambio, un hilo del mismo factor equivalente, obtenido a partir de un polímero a base de poliadipato de etanodiol-1,2 y de propanodiol-1,2/diisocianato-4,4' difenilmetano/hidracina adquiere un tinte pardo pronunciado desde el primer tratamiento.

15. - Resistencia al sudor.

En esta prueba se sumergen madejas de 4 a 5 cm de longitud, preparadas con un hilo de 465 deniers, en dos soluciones de histidina, la primera a un pH 8, y la segunda a un pH 5,5 durante 4 horas a 37°C. Después de oreado y secado a una temperatura que no excede de 60°C, se comprueba que el hilo permanece blanco, tanto en medio ácido como básico, mientras que un hilo del mismo factor equivalente preparado a partir de un polímero a base de poliadipato de etanodiol-1,2 y de propanodiol-1,2/diisocianato-4,4' difenilmetano/hidracina se ha vuelto amarillo en ambos casos.

- Estabilidad al agua clorada.

Se sumerge el hilo durante 4 horas, a 20°C, en una solución de hipoclorito de sodio en agua destilada, a 20 mg/litro de cloro activo y a un pH de 8,5, y



se observa el comportamiento del hilo por el cambio de coloración. El hilo obtenido en la prueba citada anteriormente permanece perfectamente blanco.

EJEMPLO 5.

- 5. Se efectúa una serie de pruebas de elastómeros operando como en el ejemplo 1 con poliadipato de etanodiol-1,2 (Poliéster A) y operando como en el ejemplo 4 con un poliadipato de hexanodiol-1,6 y de dimetil-2,2 propanodiol-1,3 (Poliéster B), variando los pesos moleculares de los poliésteres de una prueba a otra.

- 10. Colando la solución de polímero a un espesor de 50/100 mm se obtienen películas que poseen las propiedades indicadas en la tabla que sigue, en la cual se han indicado igualmente las propiedades de las películas obtenidas en los ejemplos 1 y 4.

		A	B	A	B	A	B	A
Tipo de poliéster		A	B	A	B	A	B	A
Peso molecular del poliéster		1370	1440	1590	1800	2000	2030	3390
20.	Resistencia a la rotura (kg/cm ²)	622	670	697	588	651	642	573
	Elasticidad a la rotura %	632	595	707	578	669	700	757
	Carga para 100% de elasticidad a 25° (kg/cm ²)	79,6	77,5	63,7	62,8	57,3	57	29,4
25.	Carga para 100% de elasticidad a 150°C (kg/cm ²)	29	--	29,4	35	25,4	--	15
	Elasticidad residual % después 300% dilatación.	48	30	30	20	30	18	135

EJEMPLO 6.

- 30. Se hace reaccionar:



5. a) 91,65 g (0,05 moles) de un poliéster de índice de hidróxilo 59,6 y de índice de ácido 1,5 o sea de peso molecular 1833, obtenido esterificando el ácido adípico por una mezcla de hexanodiol-1,6 y de dimetil-2,2 propanodiol-1,3 en la proporción molecular 80/20, con

10. b) 26,2 g (0,1 mol) de bis(isocianato-4 ciclohexil) metano (mezcla a 70% de isómero trans-trans y 30% de cis-trans), efectuándose la reacción en 82,5 g de tolueno, a reflujo durante 2 horas. Se diluyen 44 g de la solución así obtenida por 103 cm³ de DMF y se añade, en 30 mn y con agitación enérgica, una solución de 0,870 g de diamino-1,2 propano hidratado con factor - equivalente a 93,6% en 39,5 cm³ de DMF (o sea 0,2% de exceso de diamina).

15.

El polímero obtenido tiene una viscosidad específica de 0,247 en solución al 2% en DMF.

20. Colando la solución de polímero a un espesor de 0,60 mm se obtiene una película que, después de secada durante 2 horas a 120°, posee las propiedades siguientes:

- resistencia a la rotura: 605 kg/cm²
- elasticidad a la rotura: 620%
- carga a 100% de elasticidad a 25°C: 52,2 kg/cm²
- 25. - carga a 100% de elasticidad a 150°C: 25,5 kg/cm²
- elasticidad residual después de dilatación a 300%: 15%
- temperatura de reblandecimiento: 205°C

30. Por hilado de la misma solución, después de añadir TiO₂ (5% en peso con relación al polímero), y operando como en el ejemplo 4, se obtienen hilos que

28



poseen propiedades idénticas a las de los hilos del ejemplo 4.

EJEMPLO 7

5. En un matraz de 250 cm³ coronado por un refrigerante ascendente se cargan:

56,6 g de poliadipato mixto de etanodiol-1,2 y de propanodiol-1,2 de peso molecular 1700 (proporción molar de los dioles 80/20), y

10. - 17,5 g de bis (isocianato-4 cicloexil)metano (mezcla de isómero trans-trans y cis-trans 65/35 en 56,6 g de tolueno.

15. Se calienta a reflujo durante 2 horas y se deja después enfriar. En un recipiente de 250 cm³ se cargan 44 g de la solución así obtenida y se pone después en solución con 73 cm³ de dimetilformamida que contienen 0,5% en peso de cloruro de litio. Se disuelven por otra parte 0,895 g de propanodiamina-1,2 (producto hidratado con un factor equivalente de 90%) en 39 cm³ de dimetilformamida que contiene 0,5% en peso de cloruro de litio y se añaden después con agitación 38 cm³ de esta solución de diamina en la solución del prepolímero. La adición dura 30 mn con agitación. Se añaden a continuación 2 cm³ de una solución de 0,397 g de butilamina en 9,5 cm³ de dimetilformamida con un contenido de 0,5% en peso de cloruro de litio. La solución final obtenida es una solución limpia y homogénea, con viscosidad de 20 poises y con un grado de extracto seco de 17,4%.

30. Colando una parte de esta solución a un espesor de 50/100 de mm se obtiene una película que se seca durante 1 hora a 120°C bajo ventilación de aire ca-



- liente y se recuece durante 1 hora a 120°C; se obtiene así una película de 9/100 de mm de espesor que posee un punto de reblandecimiento de 210°-220°C. Pruebas de medidas de propiedades mecánicas según la norma AFNOR
5. T 46.002 indican una resistencia a la rotura de 500-600 kg/cm²; una carga para elasticidad 100% de 60 kg/cm² a temperatura ambiente y de 20 kg/cm² a 150° y una elasticidad a la rotura de 600-700%.

- Por concentración al vacío del resto de la
10. solución se lleva el grado de extracto seco del 17,4% al 25%, y después se utiliza la solución así obtenida, que es igualmente limpia y cuya viscosidad es igual a 500 poises, para hacer fibras por extrusión en un baño de coagulación agua/DMF (80/20). Sobre las fibras obtenidas,
15. después de lavadas y secadas según las técnicas comunes en este género de hilado, se efectúan pruebas de desgaste a la luz por exposición a los rayos ultravioleta en un aparato Xenotest 450. Al cabo de 425 horas de exposición las fibras no presentan ningún tinte
20. y son comparables a las fibras tomadas como referencia no sometidas a prueba.

EJEMPLO 8.

- Se reproduce el ejemplo anterior haciendo reaccionar en primer término 78,5 g de un poliadipato de
25. etilenglicol de peso molecular 1750, y 26,2 g de bis (isocianato-4 ciclohexil) metano en solución en 73,3 g de tolueno.

- Se toman a continuación 55 g de la solución así obtenida y se diluyen con 101 cm³ de dimetilformamida con un contenido del 0,5% de cloruro de litio.
- 30.



5. Se añade con agitación una solución de 1,246 g de propano-diamina-1,2 en 39,5 cm³ de dimetilformamida que contiene 0,5% de cloruro de litio. Se detiene la colada a 38 cm³ y se añaden 2 cm³ de una solución de 0,552 g de butilamina en 9,5 cm³ de dimetilformamida, con un contenido del 0,5% de cloruro de litio. Se obtiene una solución limpia homogénea de una viscosidad de 20 poises, con un grado de extracto seco del 17-18%.

10. Por colada de esta solución, se preparan como en el ejemplo anterior películas que poseen un punto de reblandecimiento de 220^o, una resistencia a la rotura de 700 kg/cm², una carga para 100% de elasticidad de 65-70 kg/cm², a temperatura ambiente y 30-35 kg/cm² a 150^o, una elasticidad a la rotura de 700%.

15. Después de concentración al 26% de extracto seco se hila el resto de la solución por hilatura en seco. Las fibras obtenidas poseen un factor equivalente de 70 deniers, una tenacidad de 0,80 g/denier y una elasticidad de 600%. Sometidas a la prueba de Xenotest, 20. muestran una resistencia a ponerse amarillas superior a 400 horas en tanto que una fibra preparada a partir de polietilenglicol, de bis(P.isocianatofenil) metano y de etilendiamina comienza a ponerse amarilla al cabo de 96 horas; este contra-ensayo prueba por tanto la estabilidad a la luz del polímero preparado con el bis (isocianato-4 ciclohexil) metano. 25.

NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



- indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos Solicitudes de Patente presentadas en Francia nos. PV
5. 26.342 de 28 de julio de 1965 y PV 66.489 de 22 de junio de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por
10. 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIURETANOS ELASTOMEROS", caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la preparación de poliuretanos elastómeros, caracterizado porque en una primera etapa se prepara un macrodiisocianato por reacción
15. de bis (isocianato-4 ciclohexil) metano sobre undihidroxipoliéster de peso molecular comprendido entre 700 y 3500 y con un punto de fusión inferior a 60°C procedente de un diácido alifático, que puede además eventualmente
20. llevar un número restringido de radicales metilo, escogido del grupo de los ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico y sebácico, y de un diol escogido del grupo constituido por: etanodiol-1,2 -1,3 y -1,4, pentanodiol, especialmente el pentanodiol-1,
25. 5 hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10 y dimetil-2,2 propanodiol-1,3 siendo la proporción de diisocianato de 1,5 a 2,5 moles, con preferencia 2 moles, por 1 mol de dihidroxipoliéster, y en una segunda etapa se hace reaccionar este macrodiisocianato con diamino-1,2 propano, y después eventualmente
- 30.



con un poco de monoamina alifática con un punto de ebullición a presión normal inferior a 180°C, siendo tales las cantidades de aminas que la proporción de grupos aminos represente 100 a 105% del número de los grupos isocianatos libres del macrodiisocianato, representando los grupos amino aportados por la utilización eventual de monoamina a lo sumo un 5% del número total de los grupos aminos, utilizándose los reactivos en forma diluída.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la monoamina adicional es la monobutilamina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el diluyente que sirve para diluir los reactivos está constituido en su totalidad o en parte por dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido u óxido de tris (dimetilamino) fosfina.

4.- "Procedimiento para la preparación de poliuretanos elastómeros" tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 28 JUL 1966

RHONE-POULENC, S.A.

L. GOMEZ ROSA F. ANDER
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz