



Case EE/6240

335.969

335969

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

por "METODO PARA PREPARAR UN ELASTOMERO POLIESTERURETANICO TENAZ, ESENCIALMENTE LINEAL", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en 277 Park Avenue, NUEVA YORK (EE.UU.)

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a vulcanizados simulados de elastómeros poliuretánicos y, más particularmente, a elastómeros poliesteruretánicos que carecen en esencia de enlaces cruzados pero que tienen el aspecto y las propiedades de los vulcanizados poliuretánicos reticulados transversalmente, así como al método para prepararlos.

Conocidos son los elastómeros reticulados con diisocianato que se obtienen por reacción de poliésteres, poliesteramidas, éteres polialquilenglicólicos y análogos con diisocianatos orgánicos. Las óptimas propiedades físi-



335969

- cas de estos elastómeros reticulados con diisocianatos se obtienen por un procedimiento de reticulación transversal o vulcanización. Esta reacción de reticulación transversal se efectúa de ordinario añadiendo diisocianato orgánico adicional
5. al producto de la reacción constituido en esencia por un poliéster, una poliesteramida o un éter polialquilenglicólico y un diisocianato orgánico y calentando a continuación para obtener un vulcanizado reticulado transversalmente; o bien haciendo reaccionar grandes excesos de diisocianato orgánico
10. con un poliéster o análogos y agregando luego un agente de reticulación transversal, tal como agua, un glicol o un alcohol amínico, para reticular transversalmente el poliuretano que contiene diisocianato.

- Es deseable disponer para la práctica de elastómeros
15. reticular con diisocianato que carezcan de enlaces cruzados, que tengan las propiedades físicas óptimas de los vulcanizados reticulados transversalmente y enlazados con diisocianato sin necesidad de pasar por una etapa adicional de vulcanización o de reticulación transversal y que no tengan la desventaja
20. de elaboración de los vulcanizados reticulados transversalmente. Tales materiales serían elaborables en la fábrica con el equipo usual de elaboración, tal como calandrias y extrusoras, y podría por otra parte moldearse con facilidad, lo cual no ocurre con los poliuretanos vulcanizados, que no son fáciles
25. de elaborar. Estos materiales libres de enlaces cruzados podrían también disolverse en disolventes para aplicaciones cementarias que no pueden realizarse con los elastómeros vul-



335969

- canizados enlazados con diisocianato. En la actualidad se obtienen a partir de cementos revestimientos duros de elastómero enlazado con diisocianato, por medio de una reacción vulcanizadora en la que se expone al agua una composición apropiada que contiene diisocianato en exceso, dado que los materiales vulcanizados no son solubles en los disolventes a causa de los enlaces cruzados. Este procedimiento, que es lento, engorroso y difícil de controlar, podría evitarse con el uso de soluciones de elastómeros carentes de enlaces cruzados, pues podrían obtenerse películas tenaces directamente de la solución, al secar, sin necesidad de ningún otro tratamiento.

- Ahora hemos descubierto materiales poliuretánicos elastoméricos dotados de ciertas propiedades físicas deseables, tan buenos o mejores que los poliuretanos vulcanizados o con reticulación transversal que se conocen y esencialmente libres de enlaces cruzados. Estos elastómeros son esencialmente lineales; tienen resistencias a la tracción de unas 6000 o más libras por pulgada cuadrada, alargamientos de un 500 a 650% y módulos al 300% de 1000 a 1600 aproximadamente; presentan una resistencia a la abrasión tan buena, que en un aparato de abrasión Taber la pérdida de peso es incommensurable; y manifiestan excelente resistencia a los hidrocarburos, a la difusión en el aire y al envejecimiento. Se disuelven con facilidad no solo en disolventes tales como la dimetilformamida, sino también, muy inesperadamente, en disolventes como la ciclohexanona, el tetrahidrofurano y el dioxano. Estos mate-



335969

riales se moldean con facilidad y funden cuando se los calienta a temperaturas elevadas.

Los nuevos elastómeros de este invento se derivan de reactivos específicos en proporciones críticas. Se prepara-

5. ran por reacción de 1,0 mol de un poliéster que a continuación se define, de peso molecular mayor de 600 y menor de 1200, con alrededor de 1,1 a 3,1 moles de un diisocianato de difenilo, en presencia de 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de un glicol libre que contiene de 4 a 10 átomos de carbono. La proporción
10. de glicol libre a diisocianato de difenilo es muy crítica, y la formulación empleada debe equilibrarse de modo que no quede en esencia nada de diisocianato o glicol libre y sin reaccionar después de la reacción para formar el elastómero de este invento. La cantidad de glicol empleada depende del peso mole-
15. cular del poliéster de la manera que se expone con detalle más adelante. Después de calentar la mezcla de los reactivos para formar el elastómero, no se requiere ningún otro tratamiento para que se desarrollen las relevantes propiedades físicas de los elastómeros de este invento.
20. El poliéster preferido para utilizar en este invento es un poliéster terminado por hidroxilo, esencialmente lineal, que tiene un peso molecular entre 600 y 1200 y un índice de acidez menor de 10; de preferencia, el poliéster tiene un peso molecular de 700 a 1100 aproximadamente y un
25. índice de acidez menor de 5. Más preferiblemente, el poliéster tiene un peso molecular de 800 a 1050 y un índice de acidez inferior a 3 aproximadamente, para obtener un producto



335969

de óptimas propiedades físicas. El peso molecular se determina por ensayo de los grupos funcionales terminales y es un peso molecular medio. El poliéster se prepara de ordinario por medio de una reacción esterificadora de un ácido dibásico alifático o un anhídrido de éste con un glicol. Se prefieren las proporciones molares de más de 1 mol de glicol respecto al ácido, a fin de obtener cadenas lineales que contengan preponderancia de grupos hidroxílicos terminales.

Los poliésteres básicos utilizados incluyen los poliésteres preparados por esterificación de ácidos dicarboxílicos tales como el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, etc., o sus anhídridos. Ácidos preferidos son los ácidos carboxílicos de la fórmula HOOC-R-COOH , donde R es un radical alquilénico que contiene de 2 a 8 átomos de carbono. Más preferidos son los representados por la fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, donde x es un número por valor de 2 a 8. Se da preferencia al ácido adípico.

Los glicoles utilizados en la preparación del poliéster por reacción con el ácido dicarboxílico alifático son de preferencia glicoles de cadena recta que contienen entre 4 y 10 átomos de carbono, tales como el butandiol-1,4, el hexametilendiol-1,6, el octametilendiol-1,8 y análogos. En general, el glicol es preferentemente de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x vale de 4 a 8, y el glicol preferido es el butandiol-1,4.



335969

En la práctica del invento, y como característica crítica del mismo, se halla en el poliéster, antes de la reacción con el diisocianato de difenilo, un glicol libre en cantidad de 0,1 a 2,1 moles aproximadamente. El glicol libre

5. se mezcla preferentemente con el poliéster antes de la reacción con el diisocianato de difenilo. Puede sacarse ventaja del glicol libre residual en el poliéster si la cantidad se determina mediante análisis cuidadoso. Como se ha señalado antes, la proporción de glicol libre y de diisocianato de
10. difenilo es crítica y debe equilibrarse dentro de los límites que se describen a continuación, de modo que el producto final de la reacción esté esencialmente exento de exceso de isocianato o de grupos hidroxílicos. El glicol preferido para este fin es el butandiol-1,4. Otros glicoles que pueden emplearse
15. son los incluidos en la lista que se ha expuesto antes.

- También los diisocianatos específicos empleados para reaccionar con la mezcla de poliéster y glicol libre son críticos y necesarios para obtener los notables elastómeros de este invento reticulados con diisocianato. Es esencial
20. undiisocianato de difenilo tal como el diisocianato de difenilmetano, el p,p'-diisocianato de difenilmetano, el diisocianato de diclorodifenilmetano, el diisocianato de dimetil-difenil-metano, el diisocianato de difenil-dimetil-metano, el diisocianato de dibencilo, el diisocianato de éter difenílico, etc. Se prefieren los diisocianatos de difenilmetano,
25. y los mejores resultados se obtienen a base de p,p'-diisocia-



- 7 -

335969

nato de difenilmetano. Cuando se emplean diisocianatos orgánicos distintos de los diisocianatos de difenilo que se han descrito antes, no se obtiene el nuevo producto de este invento.

5. La cantidad empleada de reactivos puede variar entre unos 1,1 y 3,1 moles de diisocianato de difenilo por mol de poliéster, y el poliéster contiene de 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de glicol, dependiendo la cantidad de glicol del peso molecular del poliéster empleado. La cantidad de diisocianato
10. de difenilo utilizada depende a su vez de la cantidad de glicol y de poliéster libres y debe ser equivalente a la de estos dos últimos reactivos, de modo que no queden en el producto de la reacción, en esencia, isocianato libre sin reaccionar ni grupos hidroxílicos. Un método conveniente para determinar cuanto
15. glicol debe añadirse al poliéster antes de la reacción de la mezcla de poliéster y glicol con el diisocianato de difenilo, para obtener los productos de este invento, consiste en añadir al poliéster glicol suficiente para que la mezcla tenga un peso molecular medio del número de hidroxilos de 450 a 600
20. aproximadamente, y más preferiblemente de 500 a 550. Es obvio que cuanto más elevado es el peso molecular del poliéster, más glicol se requiere para obtener en la mezcla de glicol libre y poliéster el contenido de hidroxilo deseado. Tales mezclas deben tener un índice de hidroxilos de 185 a 250 aproximadamente,
25. y más preferiblemente de 200 a 225. A esta mezcla se añade luego una cantidad equivalente de un diisocianato de difenilo, que es aproximadamente de 1,1 a 3,1 moles de diiso-



335969

- cianato de difenilo y, más preferiblemente, de 1,6 a 2,1 moles de diisocianato de difenilo. Las proporciones de los tres reactivos empleadas para obtener los productos de este invento pueden variar desde 1,1 moles de diisocianato de difenilo,
5. 1,0 mol de poliéster y 0,10 moles de glicol libre hasta 3,1 moles de diisocianato de difenilo, 1,0 mol de poliéster y 2,1 moles de glicol libre. La cantidad de diisocianato de difenilo depende en cada caso del peso molecular del número de hidroxilos que tenga la mezcla de poliéster y glicol. Más pre-
 10. feridas son las proporciones molares de 1,0 mol de poliéster y desde 1,6 moles de diisocianato de difenilo y alrededor de 0,6 moles de glicol libre hasta 2,1 moles de diisocianato de difenilo y alrededor de 1,1 moles de glicol libre. Cuando se emplea adipato de politetrametileno de peso molecular 850,
 15. la proporción preferida para un producto elastomérico de propiedades físicas óptimas es de unos 1,70 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano, 1,0 mol de adipato de (poli)tetrametileno y alrededor de 0,70 moles de butandiol-1,4. Cuando se usa adipato de politetrametileno de peso molecular 1010,
 20. la proporción preferida es 2,06/1,00/1,06.

Como se deduce de las proporciones de los reactivos indicadas antes para preparar los originales elastómeros de este invento, se obtiene un producto en el que no existe en esencia diisocianato o glicol libres o sin reaccionar. Esto es

25. una característica esencial del invento, en particular por lo que atañe al diisocianato libre. Un exceso de diisocianato



335969

- mayor del necesario para reaccionar con el poliéster y el glicol daría por resultado polímeros ramificados o reticulados transversalmente, los cuales tienen malas propiedades de extrusión y no son solubles en los disolventes. Por ejemplo,
5. una proporción de reactivos de 1,75 moles aproximadamente de diisocianato de difenilo, 1 mol de poliéster de peso molecular 850 y 0,7 moles de butandiol da por resultado un producto que tiene propiedades de elaboración más pobres y no es fácilmente soluble en los disolventes para tales materiales. Desde luego,
 10. puede tolerarse una cantidad muy pequeña de grupos de isocianato sin reaccionar, pero es deseable que estén en esencia reaccionados. Igualmente, el exceso de glicol libre sin reaccionar da productos que no son tan tenaces, que tienden a ser cerosos y que tienen pesos moleculares más bajos. Un producto
 15. con una proporción de reactivos de 1,70 moles de diisocianato de difenilo, 1,0 mol de poliéster de peso molecular 850 y 0,75 moles de glicol libre tiene propiedades indeseables si se lo compara con los productos hechos con la proporción crítica de reactivos de este invento. Un exceso de glicol libre
 20. o de diisocianato libre sobre lo requerido para la utilización esencialmente completa de los reactivos resulta indeseable. De preferencia, la cantidad molar de poliéster y de glicol combinados es en esencia equivalente a la cantidad molar de diisocianato de difenilo.
 25. A continuación se describe con detalle una modalidad preferida del invento. En un caldero de 4 litros se funde



- 10 -

335969

- una mezcla de 1447 gramos (1,704 moles) de adipato de (poli)tetrametileno hidroxílico, de peso molecular 849, índice de hidroxilos 130,4 e índice de acidez 0,89 y 109,6 gramos (1,218 moles) de butandiol-1,4 y se la agita con un agitador
5. de cinta espiral durante unos 20 minutos, a presión de 5 a 6 mm y temperatura de 100 a 110°C. A esta mezcla se añaden luego 730 gramos (2,92 moles) de p,p'-diisocianato de difenilmetano. Se agita la mezcla durante un minuto aproximadamente y luego se la vierte en un recipiente de 1 galón, lubricado, que se cierra rápidamente con un tapón de fricción y luego se deposita en una estufa a 140°C durante 3.1/2 horas. Al final de este tiempo, se enfría el producto y se obtiene así un elastómero claro y elástico, con una dureza Shore A de 85, que puede molerse satisfactoriamente a 225°F. Este material puede extruirse a regímenes elevados, para formar extrusiones elásticas con superficies muy lisas, y también puede moldearse satisfactoriamente a 300°F durante 5 minutos, para obtener hojas elásticas, flexibles y transparentes, de color ámbar. El producto tiene una resistencia a la tracción de
 20. 6000 libras aproximadamente por pulgada cuadrada, un alargamiento de 650%, un módulo al 300% de 1050 libras por pulgada cuadrada, una pérdida de peso incommensurable cuando se lo ensaya respecto a la resistencia a la abrasión en el aparato Taber con carga máxima y la muela más granuda, y un desgarramiento angular gravoso de 44 libras por 0,1 pulgada. Este material
 25. elástico y fuerte tiene todo el aspecto externo de los elastó-



335969

- meros enlazados con diisocianato vulcanizados y reticulados transversalmente, incluso grandes resistencias a la tracción y alargamientos, e inesperadamente tiene resistencia a la abrasión, para un elastómero. Además, cuando se extiende
5. este elastómero, el elastomero se recupera rápidamente al cesar el esfuerzo. Esto se halla en contraste con algunos poliuretanos correosos que tienen gran resistencia a la tracción, pero escaso alargamiento y que se estiran en frío cuando se extienden. El material es distinto de los elastómeros
10. enlazados con diisocianato reticulados transversalmente y vulcanizados por el hecho de que está esencialmente libre de enlaces cruzados. El producto es termoplástico, puede extruirse y moldearse y puede fundirse para fluir a temperaturas elevadas. Asimismo se le puede disolver en disolventes para
15. formar una solución exenta de gel. Estos disolventes incluyen las cetonas tales como la ciclohexanona, la tetrametilurea, la dimetilformamida y analogas. Esta última propiedad es de extrema importancia comercial y práctica, por cuanto permite preparar cementos que, una vez secos, dan películas
20. elásticas y tenaces, que de otro modo solo se obtienen por medio de un procedimiento costoso, consumidor de tiempo y crítico, que implica curar en agua películas de elastómero enlazado con diisocianato que exceso de diisocianato.

25. Como se ha dicho antes, los materiales y las proporciones que se necesitan para obtener los nuevos y originales elastómeros de este invento son muy críticas. Por ejemplo,



335969

- cuando se repite el ejemplo anterior con diisocianatos de parafofenilo, se obtienen productos duros y opacos. Cuando se repite el ejemplo anterior con diisocianato de tolueno, se obtiene un material cauchoso blando, que tiene escasa resistencia a la tracción y escasa resistencia a la abrasión.
5. Cuando se emplea un adipato de (poli)etileno en vez del adipato de (poli)tetrametileno, se obtiene un material más cauchoso y más blando, de más bajas propiedades físicas y más bajas resistencias a la abrasión. Además, cuando la proporción de diisocianato a glicol libre se varía hasta el punto de hallarse diisocianato o glicol libres después de la reacción, se obtienen materiales completamente distintos de los del invento. Como se ha expuesto antes, el peso molecular del poliéster es crítico, y cuando se repite el ejemplo anterior con un adipato de (poli)tetrametileno hidroxílico de peso molecular 1400 o 1500 aproximadamente, se obtiene un material cauchoso más blando y de menores propiedades físicas. A la inversa, cuando se emplea un adipato de (poli)tetrametileno hidroxílico de peso molecular 600 aproximadamente o menos, se
10. obtiene un producto débil, escasamente elástico.
15. Cuando la modalidad anterior se repite con hexandiolo-1,6 en lugar del butandiolo-1,4 empleado como glicol libre, se obtiene un excelente producto que tiene buenas propiedades de resistencia al esfuerzo, notable resistencia a la abrasión y características mejoradas de deformación permanente. Se
20. obtienen también excelentes elastómeros a partir de otros
- 25.



335969

diisocianatos de difenilo y otros poliésteres, tales como el adipato de pentametileno, el pimolato de tetrametileno y análogos, de peso molecular crítico de 600 a 1200 aproximadamente, en las proporciones de reacción que se han expuesto aquí antes.

5. En otra modalidad del invento, se funde en una autoclave calentada una mezcla de 2323 gramos (2,3 moles) de adipato de (poli)tetrametileno hidroxílico, de peso molecular 1010 e índice de hidroxilos 106,1, y 219,52 gramos (2,439 moles) de butandiol-1,4 y se la agita durante 15 minutos a
10. presión de 10 mm y temperatura de 100 a 105°C. Se añaden a esta mezcla 1178,7 gramos (4,715 moles) de p,p'-diisocianato de difenilmetano, se la agita durante 2 minutos y luego se la vierte en bandejas metálicas forradas de politetrafluoroetileno y se la deposita en una estufa a 140°C durante 3 horas. Al
15. final de este tiempo, se enfría el producto y se obtiene un elastómero elástico y claro, con una dureza Shore A de 85. Este elastómero puede molerse satisfactoriamente a temperatura de 270 a 280°F de los rodillos, en un molino para caucho. El producto es soluble en dimetilformamida. El elastómero tiene
20. una resistencia a la tracción mayor de 6000 libras por pulgada cuadrada, un alargamiento de 600% aproximadamente y un módulo al 300% de 1300 libras por pulgada cuadrada. En una prueba de abrasión, este elastómero no reticulado transversalmente es 2,6 veces mejor que un material para banda de rodadura de
25. caucho natural vulcanizado.

De los ejemplos anteriores resulta evidente que este



335969

- invento consiste en una combinación nueva y exclusiva de reactivos con propiedades críticas y necesarias y de proporciones de reacción, con la que se obtiene un elastómero particular enlazado con diisocianato (poliesteruretano) que presenta
5. el aspecto y ciertas propiedades físicas deseables de los vulcanizados de elastómeros enlazados con diisocianato y que al mismo tiempo está esencialmente libre de enlaces cruzados y por lo tanto resulta fácil de elaborar y de utilizar en muchas aplicaciones en que no pueden emplearse vulcanizados
 10. reticulados transversalmente de elastómeros enlazados con diisocianato. Los productos de este invento son extremadamente útiles para formar artículos moldeados, extruidos y similares, que se hallan en forma para usar después del moldeo sin necesidad de una etapa de vulcanización para obtener
 15. las propiedades de un material vulcanizado. Se ponen también a disposición de la práctica soluciones o comentarios útiles que depositan películas tenaces sin otro tratamiento que la eliminación del disolvente.

- - - - -



335969

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Método para preparar un elástomero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, caracterizado por ser termoplástico, extruible y moldeable, estar fundido a temperaturas elevadas, ser esencialmente soluble en dimetilformamida y carecer en esencia de enlaces cruzados, método que comprende hacer reaccionar juntos, como ingredientes formadores poliesteruretánicos esenciales, (1) un mol de un poliéster esencialmente lineal, terminado por hidróxilo, de un glicol alifático saturado que contiene de 4 a 10 átomos de carbono y presenta grupos hidroxilos en sus átomos de carbono terminales y de un material elegido en el grupo constituido por un ácido dicarboxílico de la fórmula
10. HOOC--R--COOH , donde R es un radical alquilénico provisto de 2 a 8 átomos de carbono, y por su anhídrido, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de 600 a 1200 y un índice de acidez inferior a 10, mezclado con (2) de 1,1 a 3,1 moles, aproximadamente, de un diisocianato de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, en presencia de (3) 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de un glicol alifá
- 15.
- 20.



335969

- tico saturado, libre, que contiene de 4 a 10 átomos de carbono y presenta grupos hidroxilos en sus átomos terminales de carbono, ajustándose la cantidad molar de dicho diisocianato de difenilo de modo que sea en esencia equivalente a la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, para que el elastómero resultante no contenga en esencia grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo, y calentar la mezcla resultante para así obtener dicho elastómero.
- 5.
10. 2. Método para preparar un elastómero poli-
esteruretánico tenaz, esencialmente lineal, según la reivindicación 1, caracterizado por ser termoplástico, extruible y moldeable, estar fundido a temperaturas elevadas, ser esencialmente soluble en dimetilformamida y
15. carecer en esencia de enlaces cruzados, método que comprende hacer reaccionar juntos, como ingredientes formadores poliésteruretánicos esenciales, (1) un mol de un poliéster esencialmente lineal, terminado por hidroxilo, de un glicol de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a
20. 8, y de un material elegido en el grupo constituido por un ácido alifático dibásico de la fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, donde x es un número por valor de 2 a 8, y por su anhídrido, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de 700 a 1100 aproximadamente, y un índice de acidez inferior a 5, y conteniendo
25. (2) de 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de un glicol libre



335969

- de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, juntos, un índice de hidroxilos de 185 a 250 aproximadamente, mezclado con (3) de 1,1 a 3,1 moles, aproximadamente, de un diisocianato
5. de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, ajustándose la cantidad molar de dicho diisocianato de difenilo de modo que sea en esencia equivalente a la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, para que el elastómero resultante no contenga en esencia grupos sin
10. reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo, y calentar la mezcla resultante para obtener así dicho elastómero.

3. Método para preparar un elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por ser termoplástico, extruible y moldeable, estar fundido a temperaturas elevadas, ser esencialmente soluble en dimetilformamida y carecer en esencia de enlaces cruzados, que comprende hacer
15. reaccionar entre sí, como ingredientes formadores poliesteruretánicos esenciales, (1) un mol de un poliéster esencialmente lineal, terminado por hidroxilo, de una cantidad predominante de un glicol de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, y una cantidad secundaria de un material clogido en el grupo constituido por un ácido alifático dibásico
20. de la fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, donde x es un número por valor



335969

- de 2 a 8, y por su anhídrido, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de 800 a 1050 y un índice de acidez inferior a 3 aproximadamente y conteniendo (2) de 0,6 a 1,1 moles, aproximadamente de un glicol libre de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$,
5. donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, juntos, un índice de hidroxilos de 200 a 225, mezclado con (3) de 1,6 a 2,1 moles de un diisocianato de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, ajustándose la cantidad molar de dicho diisocianato de difenilo de modo que sea en esencia equivalente a
10. la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, para que el elastómero resultante no contenga en esencia grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo, y calentar la mezcla resultante para
15. obtener así dicho elastómero.

4. Método, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la obtención de un elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, termoplástico, extruible y moldeable, que está fundido a temperaturas elevadas, carece en esencia
20. de enlaces cruzados y es en esencia soluble en dimetilformamida, que comprende el producto de reacción obtenido calentando una mezcla que comprende, como ingredientes formadores poliesteruretánicos esenciales: (1) un mol de un poliéster esencialmente lineal, terminado por hidroxilo, de un glicol alifático
25. saturado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y presenta



335969

- grupos hidroxilos en sus átomos de carbono terminales y de un material elegido en el grupo constituido por un ácido dicarboxílico de la fórmula HOOC-R-COOH , donde R es un radical alquílenico que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, y su anhídrido,
5. el cual poliéster tiene un peso molecular medio entre 600 y 1200 y presenta un índice de acidez inferior a 10; y (2) de 1,1 a 3,1 moles, aproximadamente, de un diisocianato de difenilo con un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico; en presencia de (3) aproximadamente 0,1 a 2,1 moles de un glicol
10. alifático libre, saturado, que contiene de 4 a 10 átomos de carbono y presenta grupos hidroxilos en sus átomos de carbono terminales, siendo la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, combinados, esencialmente equivalente a la cantidad molar del citado diisocianato de difenilo, con lo
15. cual no existe en dicho producto de reacción esencialmente ningún grupo sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.

5. Método, según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por la obtención de un elastómero poliesteruretánico
20. tonaz, esencialmente lineal, termoplástico, extruible y moldeable, que está fundido a temperaturas elevadas, carece en esencia de enlaces cruzados y es en esencia soluble en dimetilformamida, que comprende el producto de reacción obtenido calentando una mezcla constituida, como ingredientes formadores
25. res poliesteruretánicos esenciales, por: (1) un mol de un



335969

poliéster esencialmente lineal, terminado por hidroxilo, de un glicol de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, y de un material elegido en el grupo constituido por un ácido alifático dibásico de la fórmula



donde x es un número por valor de 2 a 8, y su anhídrido, el cual poliéster tiene un peso molecular medio de 700 a 1100 aproximadamente y un índice de acidez inferior a 5 y que contiene (2) de 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de un glicol

10. libre de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, juntos, un índice de hidroxilos de 185 a 250 aproximadamente; y (3) de 1,1 a 3,1 moles, aproximadamente, de un diisocianato

15. de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, siendo la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, combinados, esencialmente equivalente a la cantidad molar de dicho diisocianato de difenilo, con lo cual no existe en dicho producto de reacción esencialmente ningún grupo sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.

20.

6. Método, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por obtención de un elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, que es termoplástico, extruible y moldeable, está fundido a temperaturas elevadas, carece



335969

- en esencia de enlaces cruzados y es esencialmente soluble en dimetilformamida, que comprende el producto de reacción obtenido calentando una mezcla constituida, como ingredientes formadores poliésterurctánicos esenciales, por: (1) un mol de un
5. poliéster esencialmente lineal, terminado por hidroxilo, de una cantidad predominante de un glicol de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, y una cantidad secundaria de un material elegido en el grupo constituido por un ácido alifático dibásico de la fórmula
 10. $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, donde x es un número por valor de 2 a 8, y su anhídrido, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de 800 a 1050 y un índice de acidez inferior a 3 aproximadamente y conteniendo (2) de 0,6 a 1,1 moles, aproximadamente, de un glicol libre de la fórmula
 15. $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, juntos, un índice de hidroxilo de 200 a 225; y (3) de 1,6 a 2,1 moles de un diisocianato de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, siendo la cantidad molar de
 20. dicho poliéster y dicho glicol libre, combinados, esencialmente equivalente a la cantidad molar de dicho diisocianato de difenilo, con lo cual no existe en dicho producto de reacción esencialmente ningún grupo sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.
 - 25.



335969

7. Método, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la obtención de un elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, carente en esencia de enlaces cruzados y soluble en esencia en dimetilformamida, que comprende el
5. producto de reacción obtenido calentando una mezcla constituida, como ingredientes esenciales formadores de poliesteruretano, por (1) un mol de adipato de (poli) tetrametileno, terminado esencialmente por hidroxilo, que tiene un peso molecular de 700 a 1100 aproximadamente y un índice de acidez inferior a 5 y que contiene (2) de 0,6 moles aproximadamente a
10. 1,1 moles aproximadamente de un glicol libre de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, combinados, un índice de hidroxilos de 200 a 240 aproximadamente; y (3) de 1,6 a 2,1
15. moles de un diisocianato de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, siendo la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, combinados, equivalente en esencia a la cantidad molar de dicho diisocianato, con lo cual en dicho producto de reacción no existen en esencia grupos
20. sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.

8. Método según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por la obtención de un elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, carente en esencia de enlaces cruzados y
25. esencialmente soluble en dimetilformamida, que comprende el



335969

- producto de reacción obtenido calentando una mezcla constituida, como ingredientes esenciales formadores de poliésteruretano, por: (1) un mol de un adipato de (poli) tetrametileno terminado esencialmente por hidroxilo, de un peso molecular de 850 aproximadamente, con un índice de acidez inferior a 3 aproximadamente y que contiene (2) alrededor de 0,7 moles de butandiol-1,4 libre, y (3) alrededor de 1,70 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano, no conteniendo en esencia dicho producto de reacción grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.
- 5.
- 10.

9. Método, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por la obtención de un elastómero poliésteruretánico tenaz, esencialmente lineal, carente en esencia de enlaces cruzados y esencialmente soluble en dimetilformamida, que comprende
15. el producto de reacción obtenido calentando una mezcla que comprende como ingredientes esenciales formadores de poliésteruretano, (1) un mol de un adipato de (poli)tetrametileno, terminado esencialmente por hidroxilo, de un peso molecular de 1000 aproximadamente, con un índice de acidez inferior a 3 aproximadamente y que
20. contiene (2) alrededor de 1,06 moles de butandiol-1,4 libre y (3) alrededor de 2,06 moles de p,p'-diisocianato de difenilmetano, no conteniendo en esencia dicho producto de reacción grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.



335969

10. Método, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por la obtención de un elastómero poliésteruretánico tenaz, esencialmente lineal, carente en esencia de enlaces cruzados y esencialmente soluble en dimetilformamida, que
5. comprende el producto de reacción obtenido calentando una mezcla que comprende, como ingredientes esenciales formadores de poliésteruretano, (1) un mol de un adipato de 4 (poli)tetrametileno terminado en esencia por hidroxilo, que tiene un peso molecular de 700 a 1100 aproximadamente y un índice
10. de acidez inferior a 5, (2) de 0,6 moles aproximadamente a 1,1 moles aproximadamente de butandiol-1,4 libre, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, combinados, un número de hidroxilos entre 200 y 225 aproximadamente, y (3) de 1,6 a 2,1 moles
15. de un p,p'-diisocianato de difenilmetano, la cantidad de dicho diisocianato siendo en esencia equivalente a la cantidad molar combinada de dicho poliéster y dicho glicol libre, con lo cual no existen en esencia en dicho producto de reacción grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.
20. 11. Métodos, según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por la obtención de una composición de materia que comprende el producto de reacción obtenido calentando una mezcla constituida, como ingredientes esenciales formadores de poliésteruretano, por (1) un mol de un poliéster esencial-
25. mente lineal, terminado por hidroxilo, de un glicol de la



335969

- fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, y de un material elegido en el grupo constituido por un ácido alifático dibásico de la fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, donde x es un número por valor de 2 a 8, y por su anhídrido, teniendo
5. dicho poliéster un peso medio molecular de 700 a 1100 aproximadamente y un índice de acidez inferior a 5; (2) de 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de un glicol libre de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, juntos, un número de hidroxilos
10. de 185 a 250 aproximadamente y un peso molecular medio del número de hidroxilos de 450 a 600 aproximadamente; y (3) de 1,1 a 3,1 moles, aproximadamente, de un diisocianato de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre,
15. combinados, siendo equivalente en esencia a la cantidad molar de dicho diisocianato, con lo cual no existen en esencia en dicho producto de reacción grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo.
12. Método según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque comprende hacer reaccionar entre sí, como
20. ingredientes esenciales formadores de poliésteruretano, (1) un mol de un poliéster esencialmente lineal, terminado por hidroxilo, de un glicol de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde x es un número por valor de 4 a 8, y de un material elegido en el
25. grupo constituido por un ácido alifático dibásico de la fórmula



335969

- HOOC(CH₂)_xCOOH, donde x es un número por valor de 2 a 8, y por su anhídrido, teniendo dicho poliéster un peso molecular medio de 700 a 1100 aproximadamente y un índice de acidez inferior a 5; (2) de 0,1 a 2,1 moles, aproximadamente, de un glicol libre de la fórmula HO(CH₂)_xOH, donde x es un número por valor de 4 a 8, teniendo dicho poliéster y dicho glicol libre, juntos, un número de hidroxilos de 185 a 250 aproximadamente y un peso molecular medio ^{del} número de hidroxilos de 450 a 600 aproximadamente; y (3) de 1,1 a 3,1 moles, aproximadamente, de un diisocianato de difenilo que tiene un grupo de isocianato en cada núcleo fenílico, ajustándose la cantidad molar de dicho diisocianato de modo que sea equivalente en esencia a la cantidad molar de dicho poliéster y dicho glicol libre, para que el poliesteruretano resultante no contenga en esencia grupos sin reaccionar de la clase constituida por los grupos de isocianato y de hidroxilo, y calentar dichos reactivos para obtener así el citado poliésteruretano.
5. 10. 15. 20.
13. Método, según la reivindicación 7, caracterizado porque en el elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, el glicol es butandiol-1,4.
14. Método, según la reivindicación 7, caracterizado porque en el elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal, el diisocianato de difenilo es el p,p'-diisocianato de dinefilmetano.



335969

15. Método para preparar un elastómero poliesteruretánico tenaz, esencialmente lineal.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Enero 1967

p.a.

JAI ME ISEBN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ